Etude de la structuration spontanée de films polymères en nano-impression thermique

Céline Masclaux

▶ **To cite this version:**

Céline Masclaux. Etude de la structuration spontanée de films polymères en nano-impression thermique. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENT034 . tel-00770169

HAL Id: tel-00770169
https://theses.hal.science/tel-00770169

Submitted on 4 Jan 2013

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nanoélectronique et Nanotechnologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Céline MASCLAUX

Thèse dirigée par **Cécile GOURGON**

Préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la Micro-électronique (LTM-CNRS)**
Au sein de **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

Etude de la structuration spontanée de films polymères en nano-impression thermique

Thèse soutenue publiquement le **16 novembre 2012**,
devant le jury composé de :

Mme Rachel AUZELY
Professeur à l'Université Joseph Fourier - Présidente
M. Guy SCHLATTER
Professeur à l'Université de Strasbourg - Rapporteur
M. Massimo TORMEN
Senior Researcher au Centre National de la Recherche, Trieste (Italie) - Rapporteur
Mme Anne - Marie HAGHIRI - GOSNET
Directeur de Recherche au LPN - CNRS - Examinatrice
M. Patrick SCHIAVONE
Directeur de Recherche chez Aselta Nanographics à Grenoble - Examinateur
Mme Cécile GOURGON
Chargé de Recherche au LTM - CNRS de Grenoble - Directrice de Thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury qui ont évalué ce travail de thèse :

- Madame Rachel Auzély, pour avoir présidé ce jury
- Messieurs Guy Schlatter et Massimo Torme,n pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs
- Madame Anne-Marie Haghiri-Gosnet et Monsieur Patrick Schiavone, pour avoir accepté d'être examinateurs du jury
- Madame Cécile Gourgon, qui a dirigé cette thèse pendant trois ans

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS) situé sur le site du CEA de Grenoble, je tiens donc à remercier Monsieur Olivier Joubert, directeur du LTM, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je vais remercier tout particulièrement Cécile Gourgon, qui a encadré cette thèse pendant trois ans, pour sa disponibilité, son aide, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail. Je remercie aussi Jumana Boussey, directrice adjointe du LTM, qui fut pour un temps assez court ma directrice de thèse, et qui a aussi pu m'apporter son aide tout au long de cette thèse.

Je vais aussi remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces trois ans :

- mes collègues de l'équipe litho : Coco, Marie, Karim, Eva, Seb, Sophie A., Olivier D, Issam, David, Maxime B - le québécois, Ibrahim, Ismail, Marc, Matthieu, JH, Maxime, Nicolas, David, Alice, Dave, Clarisse, Michel, Julien, Kévin, Sophie B., Momo, Thibault, Olivier L, Tatiana …
- mes collègues de bureau : Coco (toujours de bonne humeur), Thibault D (toujours à blaguer), Emilie (est ce qu'on va mettre le chauffage ou pas ???) et Raphaël (le plus discret de tous)
- les autres thésards et collègues des équipes gravure et matériaux : Alex, Guillaume, Romain, Paul, Moritz, Mélisa, Tic & Tac, Paulin, Alexandra, Priyanka, Mickael D, Kate, Florian, Bassem, Jérémie, Gilles, Maxime D…
- sans oublier les secrétaires et/ou gestionnaires : Sylvaine, Malou, Stéphanie B et Leila
- mais aussi les différentes personnes du CEA que j'ai pu croiser dans le cadre de ma thèse ou non : Haykel, Laurent, Christophe (qui chante en salle blanche, pas étonnant qu'il pleuve), Thibault H (je crois que la presse ne m'aime pas …), Helge, Marlène, Delphine, Gustavo, Aziz, Stéphanie S …

Pour terminer, je n'oublie pas de remercier :

- ma famille, et plus particulièrement mes parents et ma sœur
- mes ami(e)s de longue date : Stéphanie B, Elsa, Amandine, Anne, Pascale, Wafa …
- les personnes que j'ai pu rencontrer à Grenoble via OVS ou la salle de sport et pour m'avoir supporté pendant trois ans : Stéphanie D, Ivan, Elodie, Sandrine, Anne, Laurent, Nadine, José, Julien, Francesca, Yann, Anaïs, Bastien, Jérôme, Tintin (euh Rémi pardon), Fanny, Emilie, Chris, Leila, Nico (et ses bêtises pour le Guinness des records), Claire (dynamique au rpm), Johan (et ses combats), Steph …

Tables des Matières

TABLES DES MATIERES **1**

INTRODUCTION **3**

CHAPITRE 1 : LITHOGRAPHIE, NANO-IMPRESSION ET DESTABILISATION SPONTANEE - ETAT DE L'ART ET MOYENS EXPERIMENTAUX **5**

1 INTRODUCTION **5**

2 LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE LITHOGRAPHIE **5**

2.1 LITHOGRAPHIES CONVENTIONNELLES : OPTIQUE & ELECTRONIQUE 5
2.1.1 La lithographie optique par projection *6*
2.1.2 Variantes de la lithographie optique *7*
2.1.3 La lithographie électronique *8*
2.2 LITHOGRAPHIES NON-CONVENTIONNELLES ET EMERGENTES : IMPRESSION PAR MICROCONTACT ET NANO-IMPRESSION 8
2.2.1 Impression par micro-contact *8*
2.2.2 Lithographie par nano-impression thermique (NIL) *9*
2.2.3 Nano-impression assistée par UV (UV-NIL) *10*
2.2.4 Lithographie par force capillaire (CFL) *12*

3 DEFAUTS OBSERVES EN NIL THERMIQUE : « PONTS CAPILLAIRES » (DEFAUTS MICROMETRIQUES) **13**

4 NANO-IMPRESSION PAR DESTABILISATION SPONTANEE : ÉTAT DE L'ART **18**

4.1 STRUCTURATION FACE A UN MOULE PLAN 19
4.2 STRUCTURATION FACE A UN MOULE STRUCTURE 24

5 MOYENS EXPERIMENTAUX **26**

5.1 PARAMETRES A ETUDIER : ΔT, ΔE, D 26
5.2 EQUIPEMENTS 28
5.2.1 Fabrication *28*
5.2.2 Moyens de caractérisation *30*
5.3 POLYMERES & MOULES 33
5.3.1 Polymères *33*
5.3.2 Moules *33*

6 CONCLUSION **37**

CHAPITRE 2 : ETUDE DES MECANISMES DE DESTABILISATION SPONTANEE DE POLYMERE EN COUCHE MINCE. **39**

1 INTRODUCTION **39**

2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE **39**

2.1 ETAT DE L'ART 39
2.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX 41
2.3 CONCLUSION 47

3 INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU FILM **48**

4 INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT **50**

5 INFLUENCE DE LA DISTANCE POLYMERE - MOULE **53**

5.1 FABRICATION DES « MOULES ESPACEURS » 53
5.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX 56
5.3 SCENARIO DE REMPLISSAGE DES CAVITES DES DIFFERENTES STRUCTURES DU MOULE 65
5.4 COMPARAISON DE NOS RESULTATS A CEUX DE LA LITTERATURE ET CONCLUSION 70

6 CONCLUSION **70**

CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DE CHARGES METALLIQUES 73

1 INTRODUCTION 73

2 INFLUENCE D'UNE COUCHE METALLIQUE SUR LE SUBSTRAT 73

3 MOULES METALLIQUES 75

3.1 FABRICATION DES MOULES 75
3.2 MOTIFS 76
3.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX 77

4 NANOCOMPOSITES 79

4.1 ETAT DE L'ART : REALISATION DES NANOCOMPOSITES POLYMERE-OR ET DISPERSION DES NANOPARTICULES 80
4.2 ETUDE DES NANOCOMPOSITES (NANOPARTICULES D'OR) EN NANO-IMPRESSION OU EN DESTABILISATION SPONTANEE 82
4.2.1 Concentration des nanoparticules 82
4.2.2 Temps de recuit des nanocomposites 85
4.2.3 Fonctionnalisation des nanoparticules avec le ligand B 85
4.2.4 Conclusion 87
4.3 NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE AVEC DES NANOPARTICULES MAGNETIQUES DE COBALT. 88

5 CONCLUSION 89

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DE LA DESTABILISATION SPONTANEE SUR FILM FLEXIBLE 91

1 INTRODUCTION 91

2 MATERIAUX ET METHODES 91

2.1 SUBSTRATS SOUPLES ETUDIES 91
2.2 CARACTERISATION DES SUBSTRATS 92
2.2.1 DSC : mesure de la T_g ou de la T_f 92
2.2.2 Spectromètre Diélectrique : mesure de la résistivité et de la permittivité électrique 94
2.3 MOULES ET PRESSES UTILISES 97

3 ÉTUDE DE LA DESTABILISATION SPONTANEE DES SUBSTRATS SOUPLES 98

3.1 PVDF 98
3.2 PMMA 104
3.3 PC / PE 107

4 CONCLUSION 109

CHAPITRE 5 : MODELISATION DE LA DESTABILISATION SPONTANEE 111

1 INTRODUCTION 111

2 ETUDE THEORIQUE DE LA DESTABILISATION SPONTANEE : DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE DU MODE DE CROISSANCE LE PLUS FAVORABLE 111

2.1 MODELE THEORIQUE 111
2.2 APPLICATIONS AUX SUBSTRATS EPAIS SOUPLES 114
2.3 APPLICATION AUX FILMS FINS 116
2.4 COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE 118
2.5 SYNTHESE DE LA COMPARAISON MODELE - RESULTATS EXPERIMENTAUX 119

3 CONCLUSION 123

CONCLUSION 125

BIBLIOGRAPHIE 127

RESUME 131

ABSTRACT 131

Introduction

Ces dernières décennies, l'industrie de la micro-électronique a connu un essor technologique important, ceci grâce à la réduction incessante des dimensions des circuits intégrés ou encore la course à la miniaturisation. Les progrès réalisés en termes de résolution ont permis l'augmentation du niveau d'intégration du nombre de transistors par unité de surface. L'évolution technologique des circuits intégrés est modélisée depuis 1970 par la loi de Moore et une feuille de route donnée par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Encore aujourd'hui, cette loi sert de modèle à la croissance de l'industrie microélectronique (Figure 1). La lithographie a permis de réduire la dimension des grilles des transistors de quelques microns à des dimensions submicroniques puis sub-100 nm, ceci en utilisant des systèmes optiques fonctionnant à diverses longueurs d'ondes (λ = 436 nm puis 365 nm, 248 nm et 193 nm).

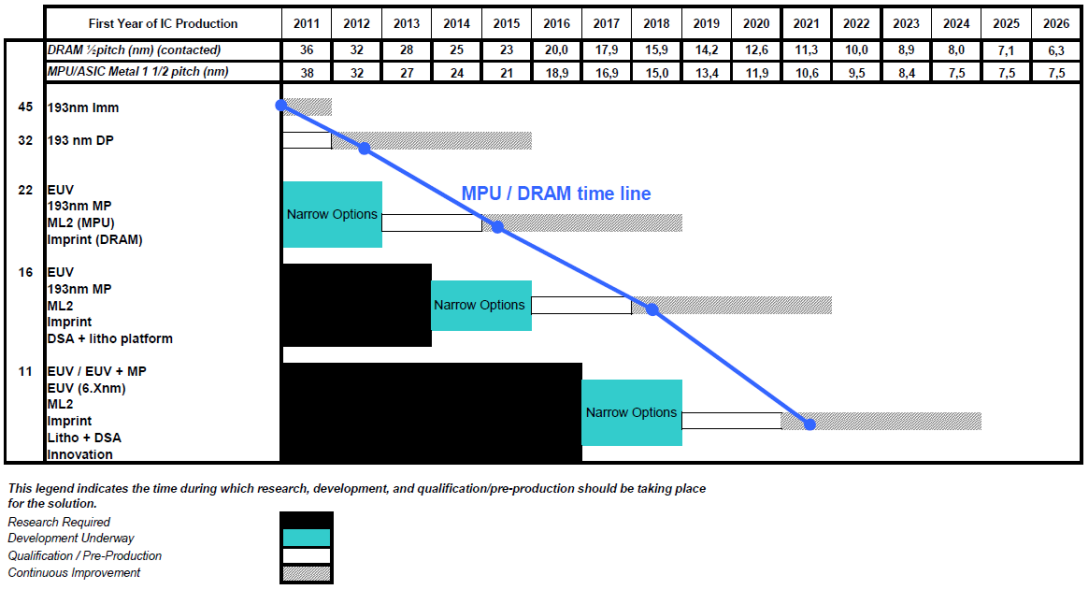


Figure 1: Prévisions de l'ITRS pour l'évolution des techniques de lithographie jusqu'en 2025.

La lithographie est l'étape clé en ce qui concerne la réduction des tailles des structures dans le domaine des nanotechnologies et de la micro-électronique. La lithographie par nano-impression (NIL - Nanoimprint Lithography) est une solution alternative par rapport aux techniques de lithographies actuelles (électronique et optique), et plus particulièrement pour la réalisation de nanostructures. La nano-impression se présente sous deux variantes majeures : la nano-impression thermique et la nano-impression assistée par UV (NIL et UV-NIL). La nano-impression permet de répliquer « collectivement » des motifs miniatures (de quelques dizaines de nanomètres) à l'échelle X1 (c'est à dire directement à l'échelle du moule) dans un polymère. Une des principales limitations de la nano-impression est liée au contact entre le polymère et le moule, ce qui pose des problèmes d'adhésion et d'arrachage des motifs au moment du démoulage. Les conséquences de ces problèmes d'adhésion sont des motifs détériorés et une durée de vie du moule limitée. Pour cela, nous allons explorer une nouvelle technique de nano-impression qui pourrait limiter ces problèmes. Celle-ci permettrait de limiter le contact et donc l'adhésion entre le moule et la duplication dans le polymère : la nano-impression par déstabilisation spontanée du polymère. Les phénomènes

de déstabilisation spontanée sont couramment observés en NIL et sont souvent la cause de défauts comme le démouillage ou les ponts capillaires (défauts micrométriques) [1, 2, 3]. Cette déstabilisation spontanée du polymère peut être utilisée pour structurer celui-ci de façon organisée.

Cette technique de structuration spontanée a été étudiée principalement par trois équipes (*S.Y. Chou, E. Schäffer et U. Steiner, K.Y. Suh*) depuis plus d'une décennie (fin des années 90 – début des années 2000). La formation de motifs par déstabilisation spontanée peut être réalisée principalement par deux voies : l'application d'un gradient de température [4, 5, 6] ou l'application d'un champ électrique [7, 8, 9]. Le paramètre clé de cette déstabilisation spontanée organisée serait la distance d entre le moule et la surface du polymère. En général, pour la plupart des résultats présentés dans la littérature, le polymère est proche d'un moule plan, et la déstabilisation spontanée de celui-ci conduit à la formation de structures de tailles micrométriques. L'utilisation de moule présentant des structures nanométriques permettrait donc d'obtenir une structuration à cette échelle du polymère comme le montre certains résultats présentés par *E. Schäffer* [7] et *P. Deshpande* [10]

La nano-impression par déstabilisation spontanée du polymère est une variante de la lithographie par nano-impression. Le principe est proche de celui du NIL thermique à une exception près : aucune pression n'est appliquée et les surfaces du moule et du polymère sont maintenues très proches l'une de l'autre. Ce faible contact amène à une duplication positive des motifs du moule, contrairement au fort contact en NIL thermique qui crée une duplication négative des motifs du moule. L'utilisation d'un moule plan permet d'obtenir une structuration micrométrique, alors que l'utilisation d'un moule structuré permet d'obtenir des motifs nanométriques. Cette thèse présente les résultats obtenus avec cette technique de nano-impression par déstabilisation spontanée et l'influence des différents paramètres de procédés sur la structuration spontanée du polymère.

Cette thèse se divise en cinq chapitres. Le *premier chapitre* rappelle les techniques de lithographie existantes et introduit l'état de l'art en ce qui concerne la technique de nano-impression par déstabilisation spontanée du polymère. Le *second chapitre* est consacré à l'étude de l'influence des paramètres de procédé, tels que la température, le temps de contact et l'épaisseur du film, sur cette déstabilisation. Il présente aussi l'influence de la distance polymère d moule (d), paramètre clé, sur la structuration spontanée. Un scénario de remplissage des structures a pu être établi, qui est fonction de la distance d, de la température et du temps de contact. Le *troisième chapitre* s'intéresse à l'étude de l'effet de charges par l'intermédiaire de matériaux conducteurs. Cet effet de charges a été analysé en introduisant une couche métallique au niveau du substrat ou du moule, ou par l'introduction de nanoparticules métalliques dans le polymère. Le *quatrième chapitre* est dédié à l'étude de la déstabilisation spontanée sur des substrats souples. Cette étude découle des problèmes de déformations observés en présence de deux plaques de silicium. Le *dernier chapitre* présente un modèle théorique de déstabilisation spontanée et compare les résultats de ce modèle à ceux obtenus expérimentalement.

Chapitre 1 : Lithographie, Nano-impression et Déstabilisation Spontanée - Etat de l'art et Moyens Expérimentaux

1 Introduction

La micro-électronique impose une réduction constante des dimensions des motifs pour améliorer les performances des circuits intégrés, leur densité d'intégration, et réduire leur coût de fabrication. La lithographie étant l'étape qui définit la dimension des motifs réalisés, c'est elle qui régit la réduction des dimensions, et donc l'augmentation de la densité des composants sur une puce. Il s'agit donc d'une étape clé en ce qui concerne la réduction des tailles des structures dans les nanotechnologies. La course à la miniaturisation des composants et la difficulté des techniques actuelles à suivre cette réduction de taille amènent à l'apparition de nouvelles techniques.

L'approche classique de la nano-fabrication est appelée *top-down*. Elle consiste à structurer un matériau déposé en couche mince par lithographie et gravure. La seconde approche est dite *bottom-up*, puisqu'elle consiste à créer des structures directement à une taille nanométrique par auto-assemblage ou auto-organisation [11]. Dans ce chapitre, les techniques détaillées font partie de l'approche top-down, avec les méthodes conventionnelles et moins conventionnelles. La lithographie par nano-impression (NIL - NanoImprint Lithography) est une solution alternative aux techniques de lithographies actuelles (électronique et optique), plus particulièrement pour la réalisation de nanostructures.

Nous présenterons dans ce chapitre les différentes possibilités en ce qui concerne la fabrication de nanostructures et nous nous intéresserons plus particulièrement à la technique de nano-impression. Le champ d'application de cette technique dépasse les frontières de la microélectronique en permettant la fabrication de dispositifs optiques, magnétiques ou encore micro-fluidiques. Viendra ensuite, l'explication de l'origine de la technique appelée « nano-impression par déstabilisation spontanée » et les détails sur celle-ci.

2 Les différentes techniques de lithographie

Les techniques de lithographies classiques impliquent une interaction entre un faisceau incident (photons, électrons …) et un film déposé sur un substrat solide, cette interaction engendrant la modification chimique de ce film. Certaines techniques émergentes se basent sur ces techniques conventionnelles. Toutes ces techniques vont être présentées dans cette partie.

2.1 Lithographies conventionnelles : Optique & Electronique

2.1.1 La lithographie optique par projection

Il s'agit de la technique la plus utilisée en microélectronique, car elle permet une production en masse des circuits intégrés. Cette méthode consiste à insoler une résine photosensible (longueurs d'onde d'exposition de 248 nm ou 193 nm), déposée sous forme de film mince sur un substrat de silicium, à travers un masque en verre (ou en quartz). Cette étape d'exposition est effectuée à l'aide d'outils de lithographie constitués de lentilles (avec des facteurs de réduction) qui permettent de diriger le flux de photons. Le film est exposé de manière sélective par l'intermédiaire de motifs absorbants en chrome présents sur le masque, qui définissent les structures à réaliser. Dans les zones exposées, les photons réagissent avec la résine et modifient les propriétés de solubilité de celle-ci. Les structures sont ensuite révélées dans une solution appelée développeur : les zones de résine non solubles demeurent à la surface du substrat, le reste de la résine étant solubilisé. Il existe deux catégories de résine : les résines positives et les résines négatives. Dans le cas des résines positives, les zones exposées sont solubles dans le développeur. C'est donc la résine située sous les parties chromées du masque qui demeure à la surface du substrat. Pour les résines négatives, au contraire, les zones exposées deviennent insolubles dans le développeur. C'est donc la résine située sous les parties non chromées du masque qui demeurent à la surface du substrat. Tout ceci est montré sur le schéma présenté Figure 2.

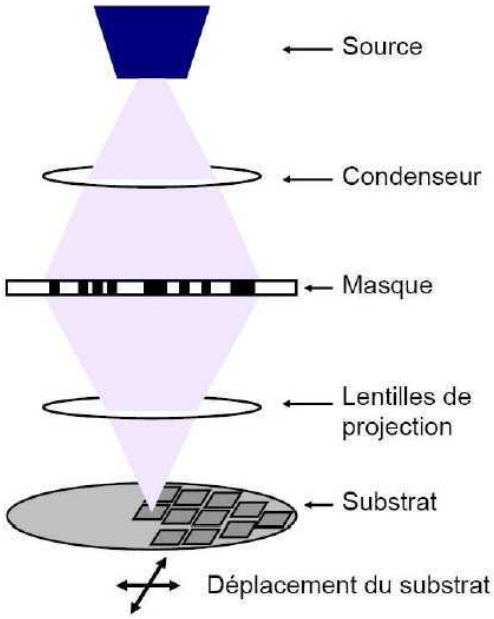


Figure 2 : Schéma d'un outil de lithographie optique par projection

La course à la miniaturisation rend nécessaire la diminution des dimensions des motifs sur les masques, l'amélioration des systèmes optiques et l'amélioration de la résolution des résines utilisées. La résolution d'un système optique est la plus petite dimension qu'il peut résoudre et est donc le paramètre critique de la lithographie. La résolution de la lithographie optique par projection est définie par le critère de Rayleigh qui donne la relation entre la longueur d'onde d'insolation, λ et la résolution des motifs, R. Cette relation est donnée ci-dessous :

$$R = k_1 \times \frac{\lambda}{NA}$$

Où k_1 est une constante qui dépend de l'appareillage, du type de masque et de la résine ; λ la longueur d'onde d'exposition et NA[1] l'ouverture numérique du système optique (paramètre dépendant de l'indice optique du milieu et de l'angle maximum de collection des faisceaux diffractés).

De part cette équation, les solutions permettant l'amélioration de la résolution (R) sont la diminution du facteur k_1, la diminution de la longueur d'onde d'exposition et/ou l'augmentation de l'ouverture numérique des optiques (lithographie par immersion). Pour atteindre les nœuds technologiques futurs, des techniques de lithographie émergentes telles que la lithographie EUV, la lithographie à immersion, la lithographie sans masque ou la nano-impression sont à l'étude. Celles-ci sont plus ou moins brièvement présentées dans les paragraphes suivants.

2.1.2 Variantes de la lithographie optique

- La lithographie extrême UV (EUV)

La lithographie extrême UV (EUV) est une technique de lithographie optique par projection utilisant un faisceau d'une longueur d'onde 13,5 nm. L'ensemble des matériaux utilisés habituellement sont absorbants pour cette longueur d'onde. Le système optique ne peut donc plus fonctionner en transmission, mais en réflexion par l'intermédiaire de miroirs de Bragg. De plus, l'insolation doit avoir lieu sous vide pour éviter l'absorption de la longueur d'onde par l'air. A l'heure actuelle, cette technique n'est pas encore utilisée en production en raison de la qualité et du coût des masques, du coût de la machine et de son faible rendement.

- La lithographie à immersion

Cette technique est basée sur la lithographie optique à 193 nm, et consiste à introduire un liquide d'indice optique supérieur à celui de l'air entre la dernière lentille de projection et la plaque de silicium [12, 13]. La résolution obtenue est améliorée par l'indice de réfraction du liquide plus élevé que celui de l'air. Ceci induit une augmentation de l'ouverture numérique du système. Le liquide utilisé pour les premières générations de lithographie par immersion est l'eau (indice optique 1,44 à λ = 193 nm). La longueur d'onde effective passe donc de 193 nm à 134 nm (longueur d'onde effective obtenue en divisant la longueur d'onde totale par l'indice de réfraction du milieu) et ainsi la résolution augmente. L'eau peut être remplacée par des liquides à plus fort indice optique. Cette technique a été adoptée en production pour le nœud technologique 45 nm (avec l'eau comme liquide).

- La lithographie double exposition

La lithographie à double exposition a pour but, par l'intermédiaire de la diminution de la densité des motifs réalisés en une seule étape lithographique, d'augmenter la densité d'intégration. Deux étapes de lithographie sont alors réalisées [14], le motif final étant obtenu grâce à une double exposition. Les étapes de lithographie sont réalisées par la technique de lithographie optique. Cette augmentation d'étapes technologiques entraine un rendement global plus faible, la réalisation d'un alignement entre les niveaux lithographiques qui reste délicat ainsi que le développement de nouvelles résines. L'avantage de cette technique est

[1] NA – Numerical Aperture

qu'il n'est plus nécessaire d'investir dans de nouveaux systèmes d'exposition. Cette technique utilise les performances de la lithographie par immersion (nœud technologique 45 nm) pour les nœuds 32 nm ou 22 nm. Elle est actuellement utilisée en production pour le nœud 32 nm et fait toujours l'objet d'études [15].

2.1.3 La lithographie électronique

La lithographie électronique est une technique de lithographie ne nécessitant pas l'utilisation d'un masque et fonctionnant avec un faisceau d'électrons qui balaye la surface de la résine avec une énergie de 1 à 200 keV. Les motifs sont donc directement exposés dans la résine, avec un faisceau très fin (5 nm) dans le cas de motifs haute résolution, ce qui rend tette technique lente et limite considérablement le rendement (vitesse d'écriture faible). Cependant la lithographie électronique présente une excellente résolution (10 nm [16]). Cette technique est donc surtout utilisée pour des applications de recherche et développement et très peu pour la production de masse, à l'exception de réalisations spécifiques de faible rendement.

2.2 Lithographies non-conventionnelles et émergentes : impression par microcontact et nano-impression

2.2.1 Impression par micro-contact

L'impression par micro-contact (µCP pour micro-contact printing [17]) est une technique d'encrage moléculaire. Un tampon en élastomère souple (généralement du polydiméthylsiloxane - PDMS) est utilisé comme moule. Le principe de cette technique est exposé Figure 3. On trempe le tampon dans une encre pour l'enduire de la substance à déposer, puis il est pressé contre un substrat. Les surfaces de ce dernier ayant été en contact avec les structures du tampon sont alors encrées. Ce dépôt est obtenu par effet d'adhésion de l'encre sur le substrat. Cette monocouche agit comme protection contre la gravure de la même façon qu'une résine.

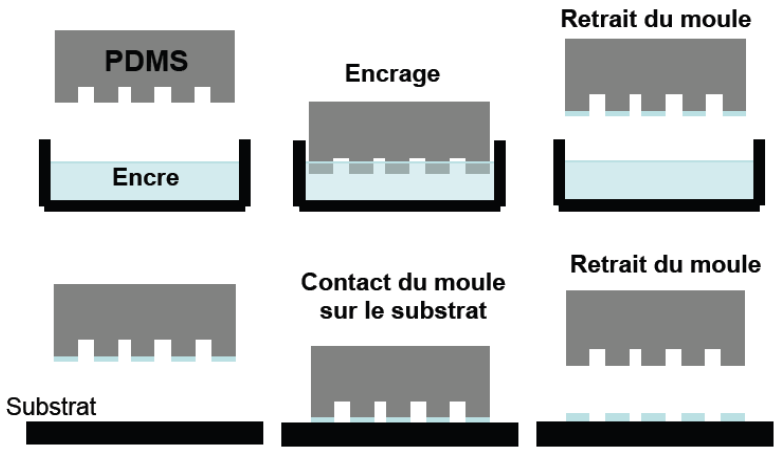


Figure 3 : Principe de l'impression par micro-contact

Cette technique a permis la réalisation de microstructures sur des surfaces courbes [18], la fabrication de transistors à effet de champ [19], de structures magnétiques ou encore de

dispositifs optiques [20]. La résolution de cette technique est limitée par la taille des motifs du moule en PDMS [21, 22] ainsi que par la diffusion des molécules en dehors des zones de contact qui élargit les motifs de petites tailles [23].

2.2.2 Lithographie par nano-impression thermique (NIL)

La nano-impression est une variante de la technique appelée « *hot embossing* ». En 1995, *Chou et al.* [24] la présentent comme une technique de lithographie pouvant permettre la fabrication de nanostructures. Cette technique permet la duplication dans un film polymère d'un moule (réalisé par une technique de lithographie conventionnelle et gravure) à l'échelle X1. Le film polymère est déposé sur le substrat en silicium par centrifugation. L'ensemble moule - substrat est chauffé à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. Les chaines du polymère sont alors mobiles, ce qui rend le polymère déformable. Une pression est appliquée sur le moule, ce qui entraine le remplissage des cavités par le polymère. L'ensemble moule - substrat est ensuite refroidi à une température inférieure à la T_g du polymère avant séparation. En général, une couche de résine résiduelle est observée en fond de motifs et est retirée par gravure plasma. La réplique négative des structures du moule est obtenue dans le polymère.

Cette technique est expliquée Figure 4 et Figure 5. Le procédé complet est donné Figure 4 : le détail en 3D du résultat obtenu après démoulage (séparation moule-substrat) est donné Figure 5. Sur cette dernière, nous pouvons observer une fine couche de polymère en fond de motifs. L'épaisseur initiale est choisie de manière à contrôler l'épaisseur résiduelle. Elle évite un contact direct entre le moule et le substrat. Les paramètres géométriques représentés sont : *L*, la largeur d'une ligne, *S*, l'espacement, h_r, l'épaisseur résiduelle et h_i, l'épaisseur initiale du film. La Figure 6 présente des photos MEB de motifs présents sur un moule et les motifs imprimés correspondants dans le polymère.

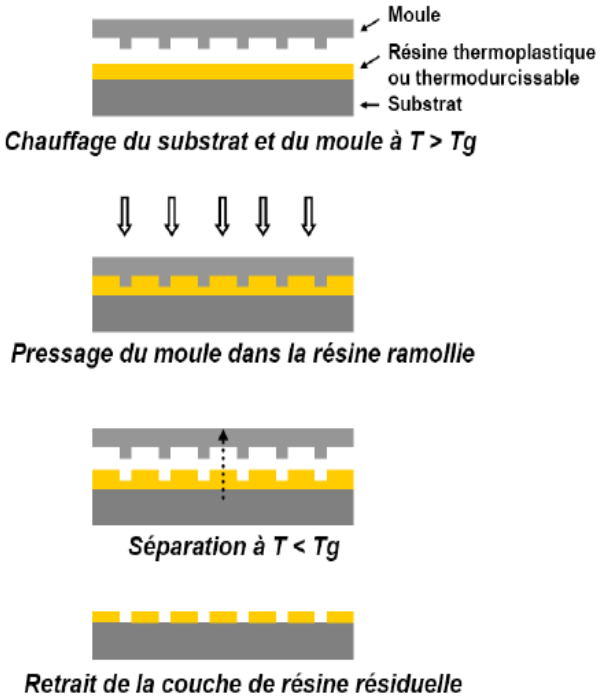


Figure 4 : Principe général du procédé de lithographie par nano-impression thermique.

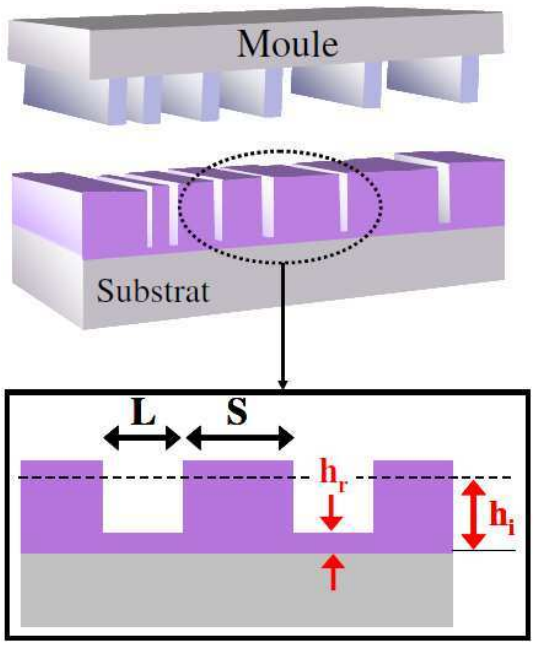


Figure 5 : Motifs imprimés dans le polymère après refroidissement et séparation avec L, la largeur d'une ligne ou le diamètre d'un plot, S, l'espacement, h_r, l'épaisseur résiduelle et h_i, l'épaisseur initiale.

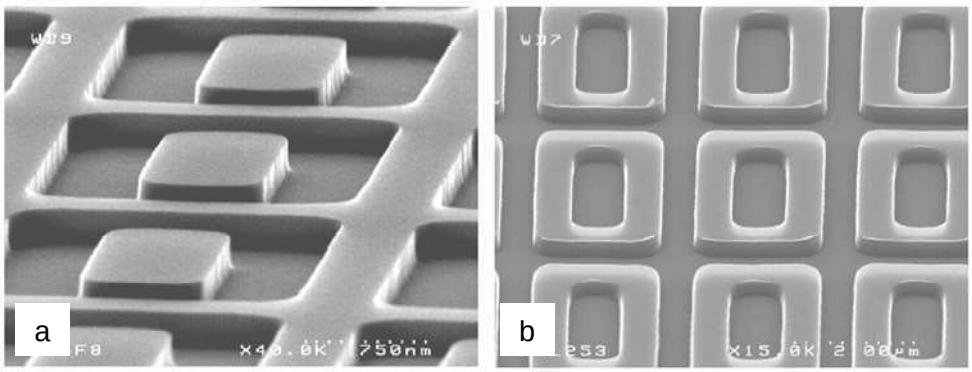


Figure 6 : a – moule en silicium, b- motifs imprimés correspondants (couronnes de dimensions 2 µm x 2 µm avec un trou central de 750 nm x 1,5 µm) [25].

Chou et al. [26] présentent en 1997 la reproduction fidèle de piliers de 10 nm de diamètre en combinant nano-impression thermique et lift-off, montrant ainsi la possibilité de reproduire des motifs de petites dimensions par cette technique. Des résolutions (limitées par celle du moule) identiques à celles obtenues en lithographie électronique peuvent être obtenues à moindre coût. Effectivement, les temps de procédé en NIL thermique sont plus courts (quelques minutes) que ceux observés en lithographie électronique (quelques heures).

Plusieurs points critiques limitent l'utilisation de cette technologie en micro-électronique :

- le silicium n'étant pas transparent à la lumière visible, les procédures d'alignement ne sont pas envisageables
- les fortes pressions appliquées (10 bars à 100 bars)
- les rampes de température induisent des temps de cycle aussi longs que ceux de lithographie optique
- l'utilisation de moules en silicium, pouvant induire le non respect des dimensions des structures si les matériaux utilisés pour le substrat et le moule n'ont pas le même coefficient de dilatation thermique
- la contrainte principale des moules en silicium concerne la défectivité liée à l'arrachage des motifs au cours de l'étape de démoulage

L'UV-NIL permet de pallier à certains de ces problèmes. Cette technique est détaillée dans le paragraphe suivant. D'autres obstacles au développement de cette technique du NIL thermique sont encore rencontrés comme l'uniformité des pressages, les problèmes d'adhésion du polymère ou encore la durée de vie des moules (du fait du contact entre le moule et le film polymère).

2.2.3 Nano-impression assistée par UV (UV-NIL)

L'UV-NIL (ou nano-impression assistée par UV) est une évolution de la nano-impression thermique de part l'association de la nano-impression avec une exposition sous ultraviolets [27]. En UV-NIL, un moule transparent (souvent en quartz) et une résine photosensible sont utilisés. Cette résine est constituée de monomères et d'un photo-initiateur ; la présence des monomères confère à cette résine une faible viscosité de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de mPa.s. Elle est donc fluide à température ambiante. Le moule et la résine sont mis en contact par l'application d'une faible pression. La fluidité de la résine permet à celle-ci de remplir les cavités du moule. Son exposition à un faisceau UV (large bande 365 nm) à travers le moule entraîne sa polymérisation. Après démoulage, la couche de résine résiduelle en fond de motifs est retirée grâce à une étape de gravure plasma. Le principe général de la

technique est donné Figure 7. En comparaison avec la nano-impression thermique, cette technique présente plusieurs avantages : résines très peu visqueuses, pas de cycle de chauffe et utilisation de faibles pressions et surtout la possibilité d'alignement.

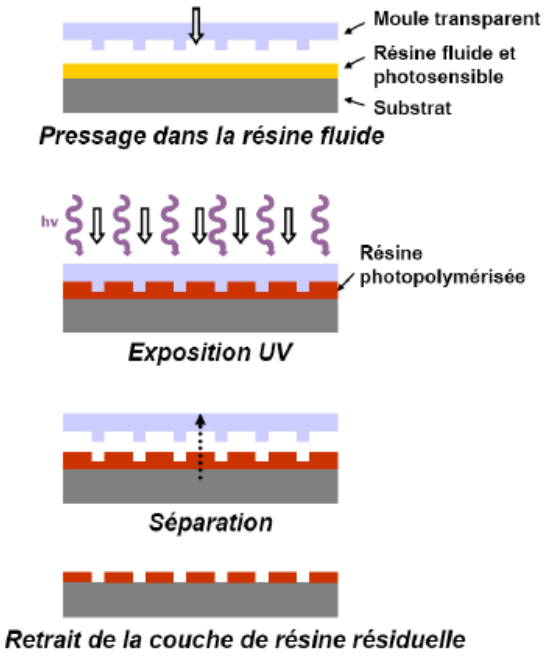


Figure 7 : Principe général du procédé de lithographie par nano-impression assistée par UV ou UV-NIL.

Plusieurs variantes de cette technique ont été développées, tout d'abord, le procédé *UV-NIL « pleine plaque »* ou *« full wafer »*, dans lequel le moule et le substrat ont la même dimension, mais aussi, le procédé *UV-NIL « step and repeat »* dans lequel le moule est de petite dimension (entre 1 cm et 5 cm de coté). Pour celui-ci, l'étape d'impression est répétée un certain nombre de fois pour recouvrir la totalité de la surface du substrat. Pour le procédé *« step and repeat »*, deux approches de dépôt de résine sur le substrat ont été proposées : 1- étaler la résine par centrifugation sur tout le substrat, il s'agit de la méthode *« spin-coating »* ou *« dépôt par centrifugation »* ; 2- déposer des gouttes de résine sur la puce à imprimer avant chaque pressage, c'est la méthode *« drop-dispense »* ou *« dispense de gouttes »*. Ces deux procédés sont schématisés Figure 8.

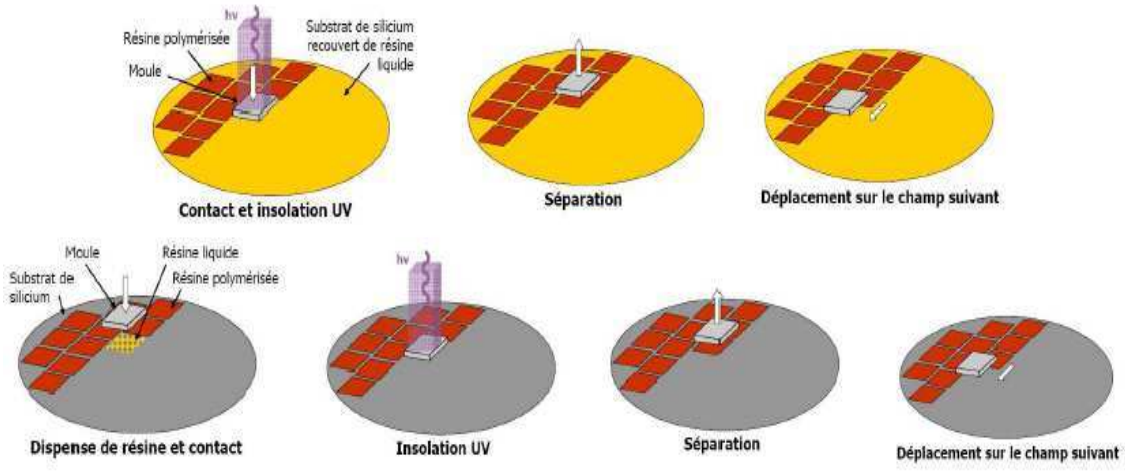


Figure 8 : Schéma de principe de l'UV-NIL « step and repeat » l'approche 1 de dépôt de résine par centrifugation (1ère ligne) ou 2 par dispense de gouttes (2ème ligne).

La principale limitation en UV-NIL est la réalisation des moules en quartz. Elle peut être palliée par l'utilisation de moules élastomères. Ceux-ci sont obtenus par la polymérisation d'une couche de PDMS (polydiméthylsiloxane) [20] contre les motifs d'un moule en silicium réalisé par lithographie conventionnelle. Cette technique est aussi connue sous le nom de lithographie molle (ou « soft lithography ») et a été développée par *G.M. Whitesides* [19, 28].

2.2.4 Lithographie par force capillaire (CFL)

Cette technique appelée CFL a été étudiée au début des années 2000 et notamment par l'équipe de *K.Y. Suh* [29, 30, 31, 32, 33]. Leur dernière étude [33] est la plus complète, et rassemble une partie des résultats obtenus au cours des autres études.

Le principe de cette technique est présenté Figure 9. Un moule (de type élastomère, PDMS) est placé en contact avec la surface d'un polymère déposé par centrifugation sur un substrat. L'ensemble est chauffé au dessus de la T_g du polymère. Les forces capillaires permettent au polymère liquide de remplir les cavités du moule. Après refroidissement à température ambiante, le moule est retiré et une duplication négative du moule est obtenue. Si l'épaisseur de polymère déposée est suffisante, une épaisseur résiduelle est obtenue, alors que si elle est suffisamment fine, aucune épaisseur résiduelle n'est observée. Cette technique est proche à la fois de la nano-impression thermique et de la nano-impression par déstabilisation spontanée (qui sera présentée plus tard). Contrairement à la nano-impression thermique, aucune force n'est appliquée, ce qui permet de dire qu'elle se rapproche beaucoup plus de ce que nous appelons la nano-impression par déstabilisation spontanée, à l'exception du fait qu'une duplication négative est obtenue et qu'un moule souple est utilisé. Trois axes principaux d'étude ont été présentés au cours de cette étude sur la CFL : la structuration à grande échelle, l'auto-organisation et le démouillage anisotropique. La Figure 10 présente schématiquement ces trois axes.

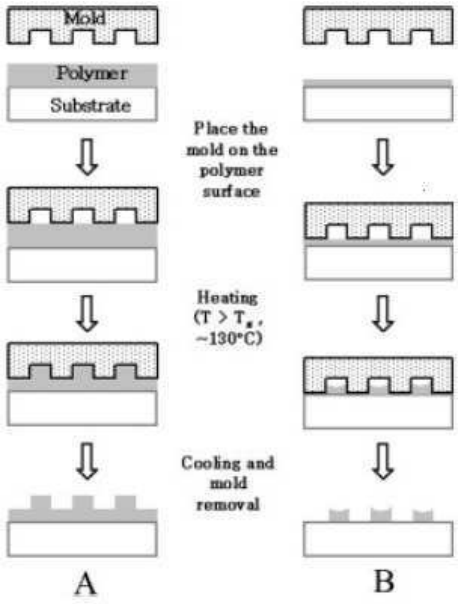


Figure 9 : Schéma du principe de la CFL (A) quand le film est suffisamment épais par rapport à la profondeur des cavités du moule (B) et quand il est fin [33]

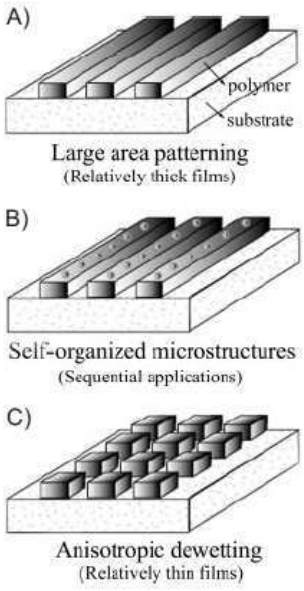


Figure 10 : Les trois axes étant exploré avec la CFL [33] : (A) structuration à grande échelle, (B) auto-assemblage, (C) démouillage anisotropique.

Une étude a montré l'application de cette technique à la structuration de nanocomposites [34]. Cette technique est appelée « soft molding lithography » (SM) et est présentée Figure 11.

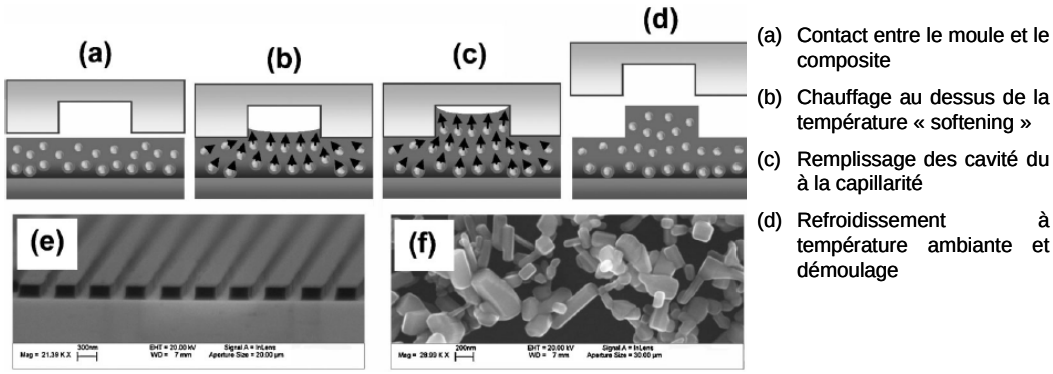


Figure 11 : Schéma de principe du procédé de CFL ou SM (a-d) accompagné d'une vue en coupe du moule présentant des lignes de 560 nm de période (e) et d'une image MEB des nanoparticules de ZnO utilisées (f).

3 Défauts observés en NIL thermique : « Ponts Capillaires » (défauts micrométriques)

La nano-impression thermique est néanmoins une technique prometteuse pour de nombreuses applications dans le domaine des nanotechnologies. Les premières études ont été réalisées sur des surfaces de quelques cm² [26], allant ensuite vers des surfaces plus grandes, i.e. des wafers 4, 6 et 8'' (100 mm, 150 mm et 200mm de diamètre) [8, 35, 36]. Les résultats de ces procédés de nano-impression thermique sont souvent ponctués de défauts. Un exemple type est présenté sur la Figure 12.

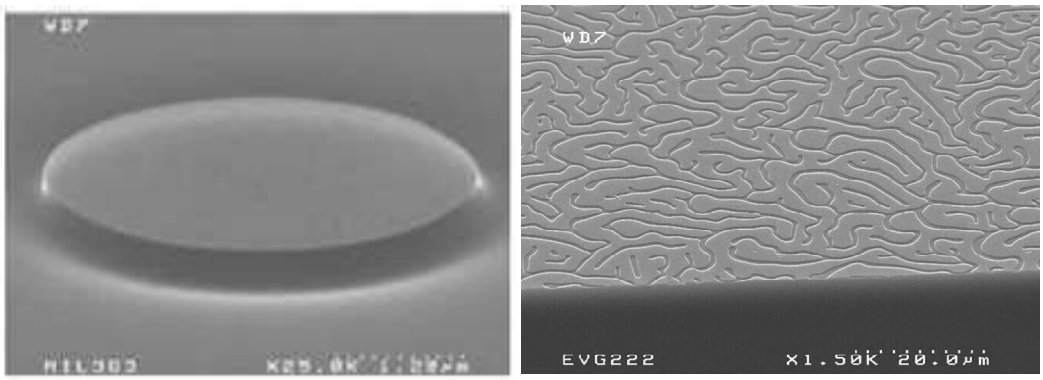


Figure 12 : Défauts observés lors du procédé de nano-impression dans des zones non structurées

Ces défauts ont été nommés « ponts capillaires », car ils ont été attribués à des forces capillaires entre le moule et le polymère au cours du procédé d'impression lors d'études antérieures. Cette appellation est erronée dans la mesure où ces structures de taille micrométriques apparaissent alors que localement, le moule et le polymère ne sont pas en contact. Ces défauts ont donc un autre phénomène pour origine. Ils apparaissent à la fois dans les zones imprimées et non-imprimées du film polymère. Pour envisager une utilisation au niveau industriel de cette technique, il est nécessaire de comprendre et minimiser l'apparition de ces défauts. Plusieurs études sur la compréhension de ces phénomènes ont déjà été réalisées, sans aboutir à des conclusions claires. *Schäffer et al* [4] référence les divers effets causant les instabilités à l'interface des films polymères en nano-impression, l'exemple le plus souvent étudié étant le démouillage [37, 38]. Ces instabilités qui peuvent avoir lieu spontanément, et peuvent être dues aux forces de Van der Waals [39], à la nucléation du polymère [40] ou aux

forces électrostatiques [7, 41, 42] et élastiques [43]. Les instabilités, entrainant des défauts tel que le démouillage et les ponts capillaires (défauts micrométriques) ont été reportées dans des études sur le comportement des polymères en nano-impression thermique et plus particulièrement concernant leur écoulement [2, 3].

Les premières études effectuées au LTM sur des wafers de 200 mm de diamètre [36] se sont concentrées sur l'étude des défauts pouvant apparaitre lors du procédé de nano-impression. Cette étude a fait référence de l'observation de défauts de différents types [44], et a aussi reporté l'influence de l'environnement dans la chambre (pression ambiante : air ou vide) sur leur apparition [35]. Cette étude a permis de voir l'influence de plusieurs paramètres de procédé sur l'apparition de ces défauts : impression sous vide, solvant résiduel dans le film, déformation du moule. Des défauts ont pu être observés dans les zones planes sous la forme de « fleurs » (Figure 13) Ces défauts micrométriques appelés aussi « flower-like » avaient déjà été reportés précédemment [3, 44].

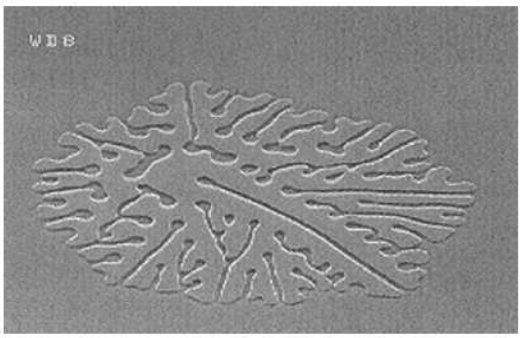


Figure 13 : Photo MEB d'une fleur sur un film polymère (défaut de type « flower-like ») [36].

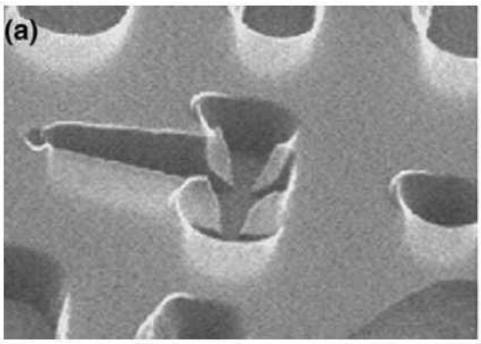


Figure 14 : « Doigts » de Saffman-Taylor (Saffman-Taylor « fingers ») [36].

L'étude a aussi montré que certains défauts, comme ceux montrés Figure 14, seraient dus à la propagation d'air piégé entre le moule et le polymère lors de procédés à pression atmosphérique. Ces résultats sont en accord avec les observations déjà réalisées par *Roos et al* [35] ; l'apparition de défauts sous forme de fleurs peut-être évité en réalisant l'impression sous vide (évitant ainsi que de l'air soit « piégé » entre les plaques de silicium, entraînant l'apparition de défauts). *Schift et al* [44] a émis l'hypothèse que ces défauts sous forme de canaux étant induits par la présence d'air et observés au niveau des zones imprimées, avaient pour origine les instabilités de Saffman-Taylor. Ces instabilités apparaissent quand un fluide peu visqueux (l'air) interfère avec un fluide visqueux (le film polymère). L'air présent dans la chambre est piégé entre le moule et le substrat au moment où la pression est appliquée sur ceux-ci, et est alors comprimé dans les motifs denses. Il s'écoule alors au travers du polymère créant ainsi des canaux. Quand aux défauts sous forme de fleurs, obtenus au niveau des zones sans motifs, ils ne seraient pas dus aux mêmes types d'instabilités, mais à la déformation du moule au niveau des zones planes. La distance polymère - moule devient alors plus faible rendant possible l'apparition de défauts micrométriques comme les fleurs. Quand cette distance augmente, les fleurs couvrent alors une plus grande surface.

Comme remarqué dans l'étude précédente, *Schift et al* [44] ont aussi observé des défauts lors du remplissage des cavités du moule, leurs conclusions étant similaires. Pour les zones ne présentant pas de structuration, les défauts sont dus à des différences locales de pression (déformation du moule). Quand à ceux observés au niveau des zones présentant des structures, ils sont dus à l'air piégé entre le moule et le polymère et peuvent être accompagnés de démouillage. *Heyderman et Schift* [2] avaient déjà observé l'apparition de ce type de phénomènes complexes et dépendant des paramètres de procédé ainsi que de la géométrie de moule. Ces phénomènes peuvent être attribués à plusieurs effets comme les interactions

électrostatiques, les effets capillaires, la minimisation de l'énergie de surface, ceux-ci influençant grandement le comportement hydrodynamique du polymère. La formation des motifs sous forme de « doigts » ou « finger-like » observée par *Schift et al* [44] est présentée Figure 15.

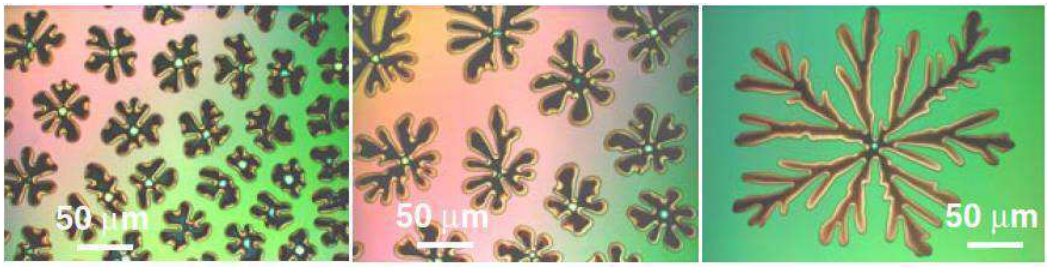


Figure 15 : Croissance de motifs appelés « doigts visqueux » (« viscous fingering » ou « finger-like ») résultant d'une pression appliquée rapide au cours du procédé de nano-impression ou hot-embossing [44].

D'autres études ont été menées au laboratoire concernant l'étude des défauts micrométriques, notamment sur l'influence de la profondeur du moule [1, 45], de la masse moléculaire en poids du polymère et des conditions de pressage [46], ou encore sur l'influence de la déformation du moule [25, 36, 47].

Les études concernant la profondeur et la déformation du moule se rejoignent sur le point que le paramètre clé concernant l'apparition de défauts dus aux effets capillaires est la distance entre le polymère et le moule. Au cours de leur étude concernant l'influence de la profondeur du moule sur les défauts micrométriques, *Chaix et al* [45] ont montré que le nombre de défauts micrométriques augmentait si la profondeur de la cavité créée dans le moule diminuait. Nous aurons l'occasion de parler de ces résultats plus en détails dans les chapitre suivants.

Une autre étude effectuée par *Landis et al* [1], part du même principe d'étude des défauts micrométriques en fonction de la profondeur des cavités mais aussi leur caractérisation en fonction de la température d'impression, de l'épaisseur de résine et du temps d'impression. Quelque soit l'épaisseur de polymère (50 nm à 285 nm), le nombre de défauts micrométriques diminue quand la profondeur de la cavité augmente et aucun défaut micrométrique n'est observé pour une profondeur supérieure à 80 nm. De plus, mis à part pour l'épaisseur la plus faible (50 nm), aucune différence n'est observée concernant l'évolution du nombre de défauts micrométriques en fonction de l'épaisseur (100 nm à 285 nm, Figure 16). Le nombre de défauts micrométriques observés pour 50 nm est 10 fois moins important que pour les autres épaisseurs.

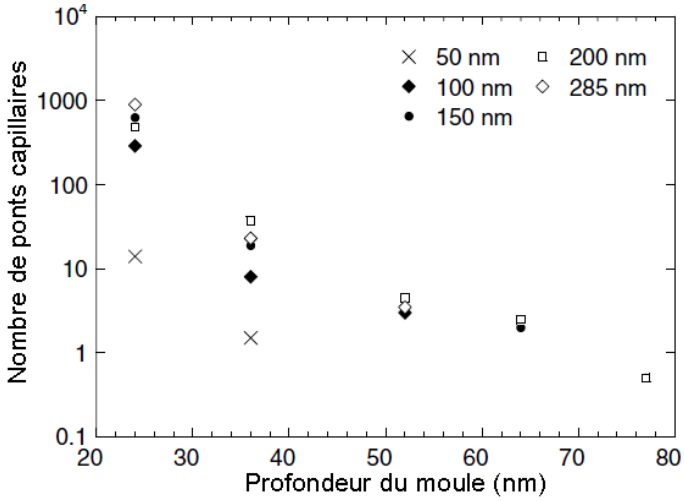


Figure 16 : Evolution du nombre de défauts micrométriques pour différentes épaisseurs de résine en fonction de la profondeur des cavités du moule (24 nm à 77 nm). Pressage réalisé dans la NEB avec T = 120°C, t = 5 min et F = 5000 N [1].

L'étude de l'effet de la température sur la croissance des défauts micrométriques a permis d'observer en premier lieu, que l'impact de la profondeur du moule est plus important que celui de la température. En effet le nombre de défauts micrométriques diminue de façon plus importante avec l'augmentation de la profondeur des cavités du moule qu'avec celle de la température. Ces résultats seront détaillés lors de la présentation de nos résultats expérimentaux. Le dernier paramètre étudié [1] est l'influence du temps d'impression sur l'évolution du nombre de défauts micrométriques. Pour un temps donné, le nombre de défauts micrométriques diminue en fonction de la profondeur de la cavité, ce qui est en adéquation avec les résultats précédents. Néanmoins, cette diminution est plus faible si le temps d'impression augmente. L'augmentation du temps d'impression diminue donc l'impact de la profondeur de cavité sur la croissance des défauts micrométriques.

Une modification de la géométrie des défauts micrométriques a aussi été remarquée par *Landis et al* [1]. Des défauts micrométriques circulaires sont obtenus pour des temps d'impression courts (< 20 min), le diamètre augmentant avec le temps. Pour des temps plus longs, ils apparaissent sous forme de franges qui ont évolué autour des ponts cylindriques. Les photos obtenues au microscope optique sont données Figure 17. Des motifs sous forme de franges ont déjà été observés par *Schift et al* [44].

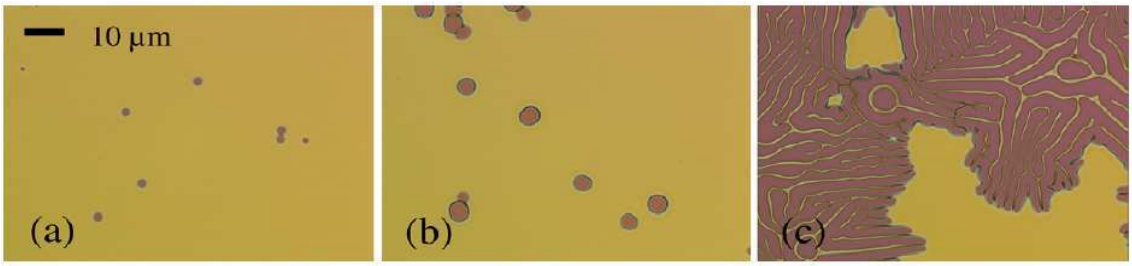


Figure 17 : Défauts micrométriques obtenus pour des temps d'impression de 5 min (a), 15 min (b) et 60 min (c), pour une résine d'épaisseur 200 nm imprimée à 120°C au niveau d'une cavité de 64nm de profondeur [1].

La dernière étude menée au laboratoire par *Chaix et al* [46] concerne l'influence de la masse moléculaire en poids (M_W) du polymère sur la formation et surtout sur la distribution des défauts micrométriques. Il est bien montré que les défauts apparaissant en nano-impression thermique sont dus à une combinaison des forces capillaires et de la déformation du moule. Ils apparaissent d'abord sous forme de ponts micrométriques comme présentés Figure 18. Il a été montré que l'évolution des défauts micrométriques est plus rapide pour des M_w plus faibles, qui sont donc directement lié à la viscosité du polymère. Par contre en augmentant la température de pressage, la viscosité est diminuée et donc l'influence de la masse moléculaire est atténuée. Il a aussi été montré l'influence de la densité des motifs présents sur le moule, lié à l'épaisseur initiale du polymère. Il existe une épaisseur minimale de polymère qui permet de remplir complètement les motifs du moule. Si l'épaisseur n'est pas suffisante, les défauts apparaissent. Pour limiter la propagation de ces défauts micrométriques, en se référant aux résultats obtenus par *Chaix et al* [46] et à leurs conclusions, un M_W plus élevé couplé à une température plus faible serait approprié. Mais de ce fait, la viscosité du polymère est plus élevée et donc il est plus difficile de contrôler la bonne qualité des motifs imprimés. La meilleure solution serait donc d'utiliser des polymères avec une M_W faible pour garantir une faible viscosité, et de définir des motifs annexes autour des structures nécessaires pour stopper la progression des défauts.

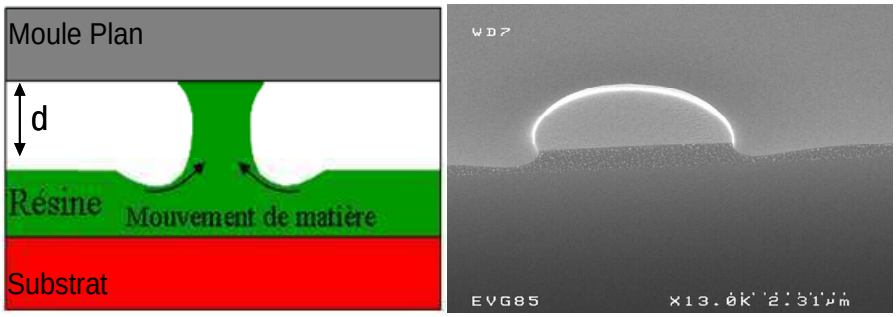


Figure 18 : Formation de défauts sous formes de défauts micrométriques en nano-impression thermique.

Une étude de l'évolution des défauts micrométriques due à la déformation du moule a aussi été reportée par *F. Lazzarino* au cours de sa thèse effectuée au laboratoire [25]. Un schéma simple de l'évolution des défauts micrométriques au niveau des zones sans motifs du moule est donné Figure 19. Il permet de comprendre comment ces défauts évoluent avec la déformation du moule et peuvent ainsi endommager les surfaces structurées. Trois zones de défauts micrométriques sont observées : la première est celle observée la plus à gauche, où à partir d'une distance moule-polymère de 80nm, les défauts micrométriques se forment. La seconde zone correspond à la diminution de la distance moule-polymère ; de ce fait le moule écrase les défauts micrométriques et permet la coalescence de certains d'entre eux qui forme ainsi des canaux. La dernière zone correspond à la disparition totale des défauts micrométriques due au contact entre la surface du polymère et le moule, avec une surface obtenue parfaitement plane et d'épaisseur égale à l'épaisseur initiale de résine. Des réseaux de trous sont observés avant la disparition des défauts micrométriques.

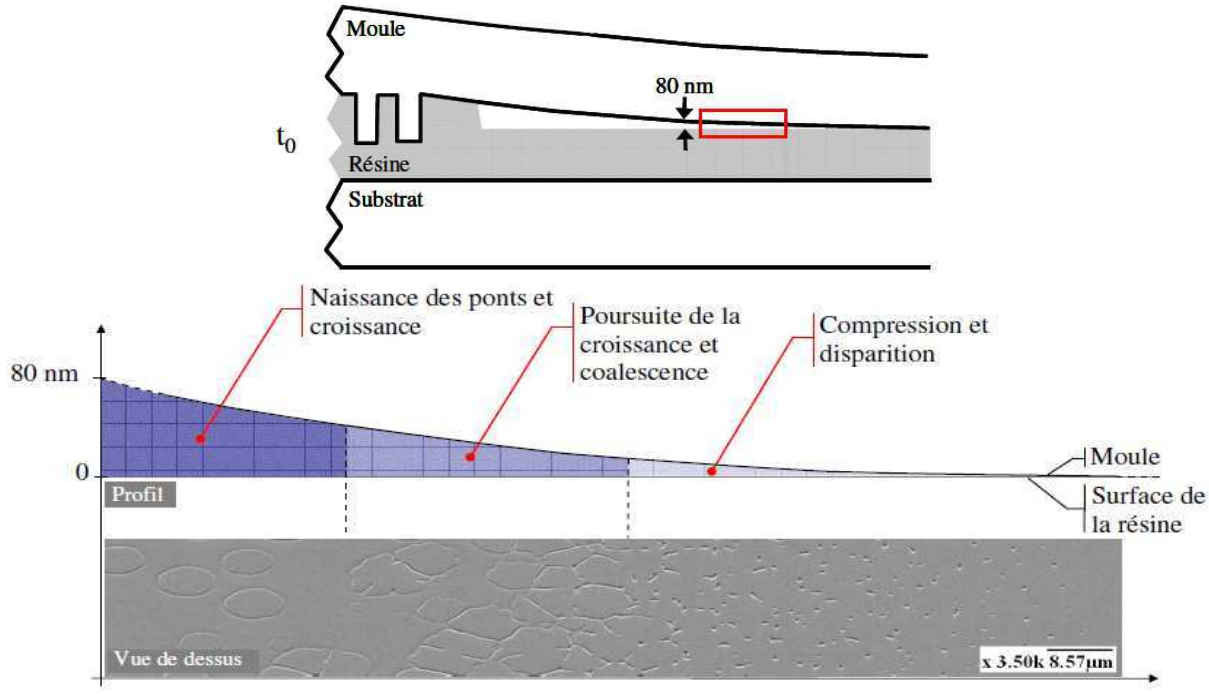


Figure 19 : Naissance, vie et mort des défauts micrométriques en fonction de la déformation du moule au cours de l'impression des motifs [25].

Des études sur la stabilité de la résine utilisée ont été faites par F. Lazzarino [25]. Elles ont montré, ainsi que d'autres études [48], que la résine utilisée est stable vis-à-vis du démouillage. Pourtant, sous certaines conditions, la présence du moule perturbe la surface libre du polymère et conduit au démouillage du film. Un chapitre de sa thèse est consacré à l'étude des défauts micrométriques, autant au niveau théorique qu'au niveau expérimental.

4 Nano-impression par déstabilisation spontanée : État de l'art

Le but cette thèse est d'utiliser les forces à l'origine des défauts en nano-impression thermique pour structurer le film polymère de façon organisée. Il s'agit donc d'une variante des techniques de nano-impression classique (NIL, UV-NIL) pour permettre la structuration du polymère. Celle-ci peut être obtenue par déstabilisation locale du polymère, les motifs étant donc formés par croissance spontanée. Le polymère se déforme localement au niveau des structures présentes sur le moule et vient par capillarité en contact avec les motifs présents sur le moule, conduisant à un réseau de structures similaires. Cette technique est donc appelée Nano-impression par déstabilisation spontanée. Un schéma est donné Figure 20 et permet de comparer cette technique avec la nano-impression classique.

En nano-impression thermique classique (NIL, à gauche sur la Figure 20), une forte pression (environ 10 bars) est appliquée sur l'ensemble moule - substrat tout en chauffant l'ensemble à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. La T_g caractérise la phase amorphe du polymère (zone où les chaines macromoléculaires ne sont pas organisées, contrairement aux phases cristallines où elles le sont). Le passage de la T_g engendre une meilleure mobilité des chaines macromoléculaires de cette zone du polymère (sous l'effet de l'agitation thermique), ce qui permet à celui-ci d'être plus souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement. Dans le cas de polymère « liquide », au-delà de cette température, il est moins visqueux et peut donc plus facilement remplir les cavités entre les motifs du moule. La pression appliquée permet un meilleur écoulement de la résine et ainsi une meilleure répartition.

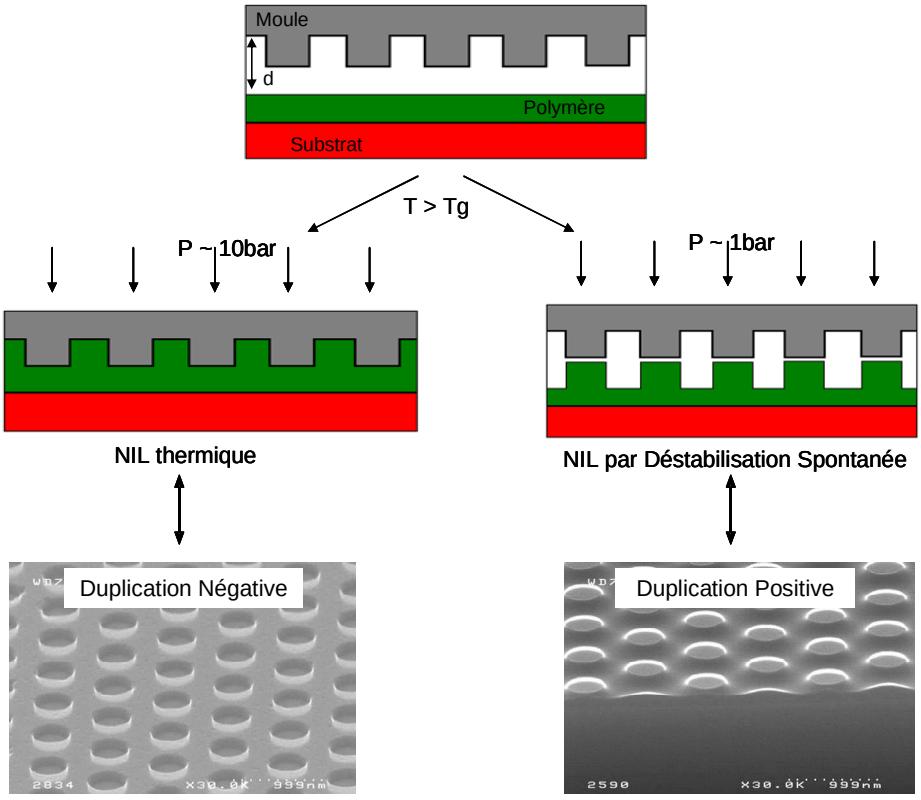


Figure 20 : Principe du NIL thermique classique et de la nano-impression par déstabilisation spontanée.

En nano-impression par déstabilisation spontanée (à droite sur la Figure 20), une faible pression est appliquée (environ 1 bar) sur l'ensemble moule - substrat, tout en chauffant celui-

ci au dessus de la T_g du polymère. En théorie, aucune pression ne doit être appliquée et les surfaces doivent seulement être maintenues proches l'une de l'autre. En pratique, la non planéité des plaques de 200 mm fait que nous avons presque systématiquement appliqué une pression de 1 bar (soft-contact) dans le but de mieux contrôler la distance polymère - moule. Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre 2. Les études déjà faites sur les défauts micrométriques observés en NIL ont pu montrer que le paramètre clé dans la structuration spontanée est la distance entre le moule et la surface du polymère.

Une des limitations majeures de la nano-impression thermique est liée au contact direct de la résine avec le moule qui provoque des problèmes d'adhésion, voire de dégradation des motifs. La nano-impression par déstabilisation spontanée serait une solution pour éviter ces problèmes d'adhésion du fait de la faible pression appliquée, qui ne nécessite qu'un faible contact entre le polymère et le moule. Cette plus faible pression permettrait d'épargner l'application de contrainte sur le film polymère et d'observer un gain de temps en diminuant la durée de l'étape d'application de la pression. Cette technique que nous appelons nano-impression par déstabilisation spontanée pourrait trouver des applications dans la structuration 3D, l'organisation de nanoparticules …

Une duplication négative du moule est obtenue en nano-impression thermique classique, alors que la nano-impression par déstabilisation spontanée conduit à une duplication positive. Sur la Figure 20, les images MEB présentent les duplications négative et positive de plots présents sur un des moules utilisés pour notre étude. *Schift et al* [44] ont déjà obtenus sous certaines conditions, des motifs plus ou moins organisés périodiquement. Ils appellent cela de l'auto-assemblage, représenté Figure 21.

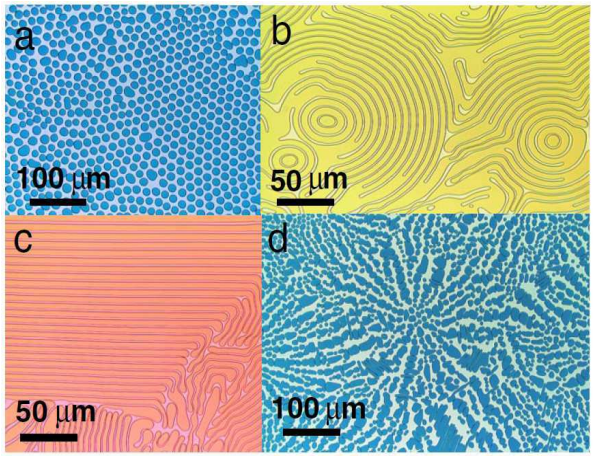


Figure 21 : Motifs périodiques obtenus par auto-assemblage (« self-assembly ») dans un film polymère : (a) plots, (b) motifs circulaires, (c) lignes alignés avec le bord de la structure et (d) motifs en étoile [44].

Les premières études sur la structuration spontanée de films polymère ont été faites fin des années 90 - début des années 2000 principalement par trois équipes. Tout d'abord l'équipe de *Stephen Y. Chou* (Université de Princeton, Etats-Unis), avec son doctorant *P.A. Deshpande*, mais aussi l'équipe d'*Erik Schäffer* et *Ulrich Steiner* (Université de Groningen, Pays-Bas) et en moindre lieu, l'équipe de *K.Y. Suh* (Université Nationale de Séoul, Corée du Sud).

4.1 Structuration face à un moule plan

La première équipe à avoir observé des phénomènes de structuration spontanée de film polymère est celle de Chou en 1999. Deux articles ont été publiés cette année-là sur ce

phénomène, et concernent deux techniques similaires appelées LISA [49] et LISC [50] (Lithographically Induced Self-Assembly et Lithographically Induced Self-Construction). La seconde sera détaillée dans le paragraphe suivant (4.2). Ces deux analyses de structurations spontanées ont été réalisées sans appliquer de gradient de température ou électrique.

La technique appelée LISA permet d'observer une structuration spontanée de piliers de tailles micrométriques et organisés de façon périodique sur une grande surface. La présence sur le moule d'une protrusion de grande taille (quelques centaines de microns), considérée comme une surface plane, et de géométrie définie, entraine la formation de piliers. Celle-ci se fait exclusivement au niveau de la protrusion en respectant sa géométrie (e.g. triangle, rectangle). La Figure 22 présente le schéma de la technique LISA (a, b, c) et des photos au microscope optique ou par AFM (d, e) de structurations obtenues par cette technique. La Figure 23 présente des photos obtenues au microscope optique ou par AFM de piliers obtenus sous des protrusions triangulaire ou rectangulaire. Il a été montré que la formation des motifs ne dépendait pas du temps de pressage.

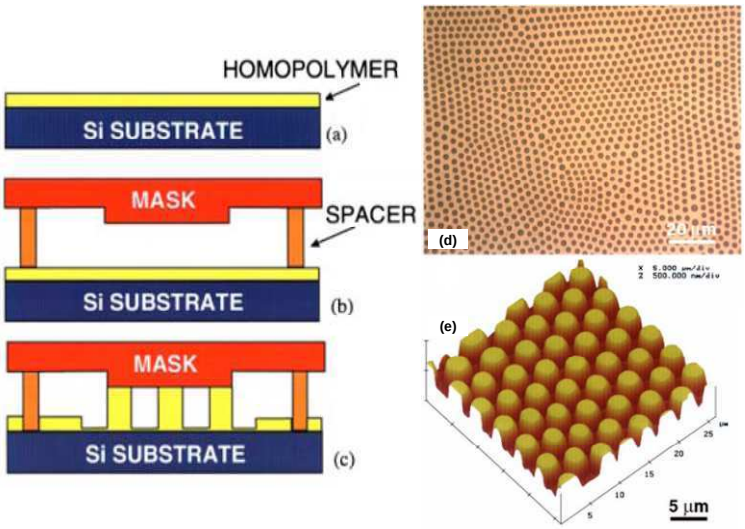


Figure 22 :(a, b, c) - Schéma du procédé LISA (d) - image optique et (e) - image AFM de piliers de PMMA obtenus par LISA (période : 3,4 µm, diamètre : 2,7 µm, hauteur : 260 nm) [49].

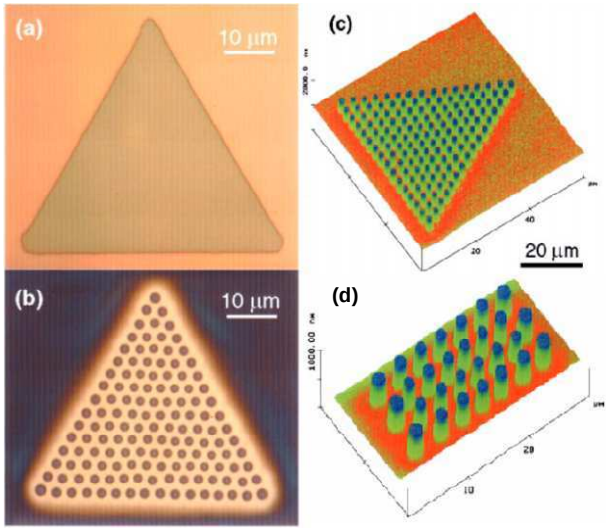


Figure 23 : Images optiques (a) - d'une protrusion triangulaire sur le moule, (b) - de la zone de piliers dans le PMMA obtenus par LISA sous cette protrusion triangulaire ; Images AFM de la zone de piliers (c) - sous la protrusion triangulaire (période : 3 µm, diamètre : 1,6 µm, hauteur : 530 nm) et (d) - sous une protrusion rectangulaire (période : 3,3 µm, diamètre : 2 µm, hauteur : 440 nm) [49].

Au cours de sa thèse [10], les résultats ayant donné lieu aux publications [51, 52], *Deshpande* a pu travailler sur cette technique d'auto-assemblage (LISA). L'étude présentée dans APL [51] reprend des résultats obtenus dans la thèse qui montre que la formation des motifs (piliers) commence au niveau des angles de la protrusion, se propage ensuite sur les cotés et se termine en allant des extrémités vers le centre. La Figure 24 présente l'évolution de la formation de piliers pour un film de PMMA (e = 135 nm). Le premier pilier apparait après 1 heure de chauffe, et celui-ci se transforme en un plot en 6 secondes. La formation de ce premier pilier sert de zéro au niveau temps. En 3 minutes, des piliers apparaissent aux quatre angles du carré. En 50 minutes tous les bords du carré sont complétés. En 2 heures et 13 minutes le carré complet est rempli de piliers. La distance d, entre la surface du polymère et le moule, a une influence sur le temps de formation de ces piliers. Quand la distance d augmente, la cinétique de formation des piliers diminue, les forces capillaires étant plus fortes à faible distance [45]. Le même type de conclusion a été fait concernant l'évolution de la cinétique en fonction de l'épaisseur du film.

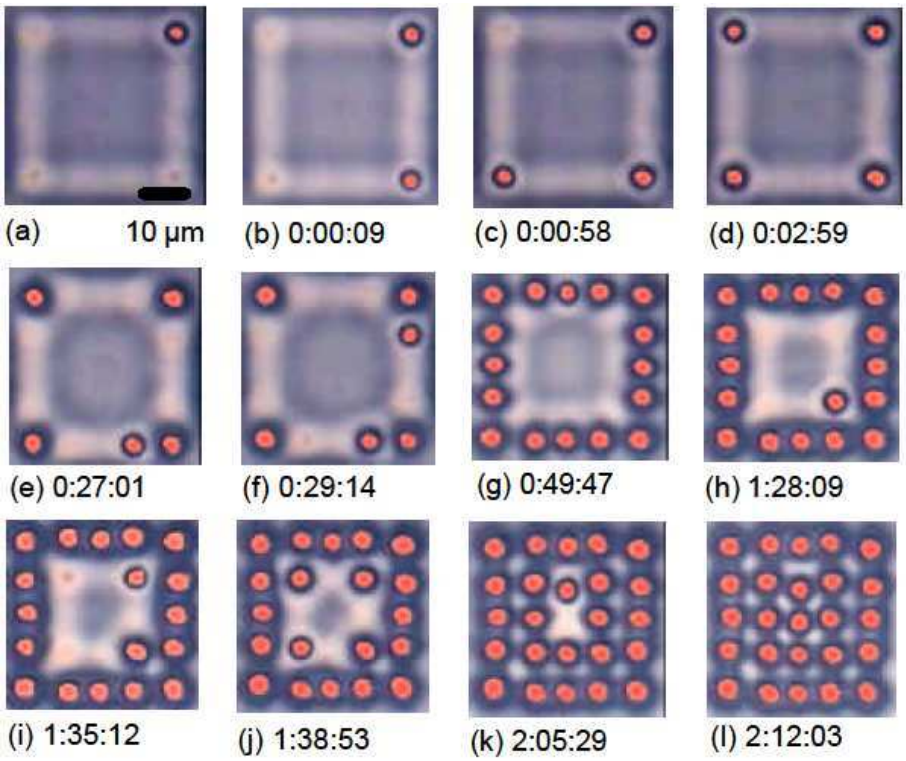


Figure 24 : Observation de la formation de piliers par la technique LISA (Lithographically induced Self-Assembly) sous un masque présentant une protrusion carrée dans un film de PMMA (T = 120°C, e = 135 nm). Le premier pilier observé en (a) est obtenu après un temps de chauffe de 1h01min54s et est pris comme zéro pour l'observation de la formation des autres piliers [10, 51].

Deshpande a publié également une étude [52] sur la structuration électrohydrodynamique (EHD), celle-ci se rapprochant de la technique LISA. Des motifs sous forme d'anneaux ou de rosettes sont obtenus par électrohydrodynamique (ou EHD) malgré l'absence d'un champ électrique externe (cela est présenté un peu plus loin dans cette section sur la structuration spontanée). Un schéma expliquant cette formation est donnée Figure 25 avec une image AFM des motifs obtenus. Le masque utilisé présente des protrusions de 3µm de diamètre (et de hauteur allant de 10 nm à 40 nm) agissant comme un point de nucléation. Un pilier central est tout d'abord obtenu face à la protrusion présente sur le moule, les anneaux concentriques apparaissent de façon symétrique autour de ce pilier central par la suite. Un modèle concernant cette formation d'anneau par EHD a été développé dans cet article, se basant sur celui de *Saville* [53].

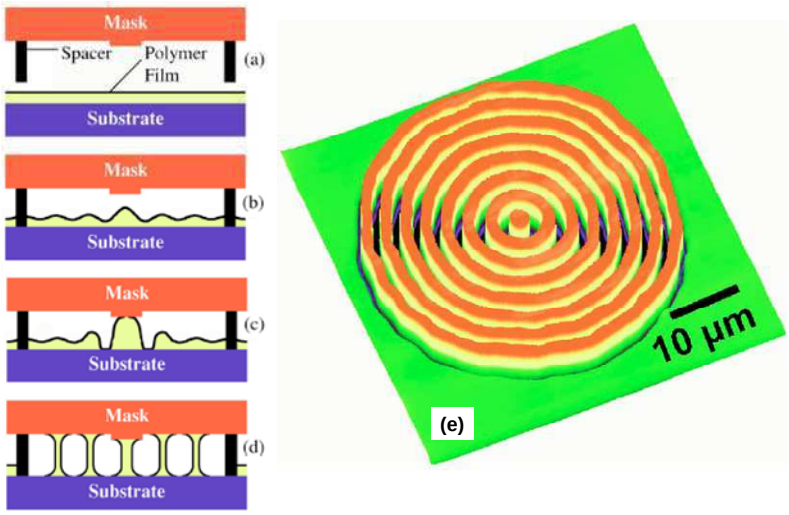


Figure 25 : Schéma présentant la formation d'anneau par EHD : (a) moule avec une protrusion localisée placé au dessus d'un film polymère, (b) l'ensemble est chauffé au dessus de la T_g, une instabilité cylindrique symétrique est créée par les champs électriques en s'opposant à la tension de surface, (c) un pilier central se forme au niveau de la protrusion suivi par (d) la formation des anneaux concentriques autour de ce pilier central ; (e) Image AFM des motifs cylindriques obtenus (anneaux : largeur = 1 µm, espacement = 3 µm, hauteur = 170 nm) [52].

Deshpande & Chou [54] ont aussi étudié cette technique (LISA) en utilisant un liquide. Celui-ci se situe entre le polymère et le moule à la place de l'air ou du vide comme étudié précédemment [49]. Cette étude pourrait trouver une application dans la micro-fluidique. Toujours dans le cadre de sa thèse, *Deshpande* [10] a étudié la faisabilité de l'auto-assemblage pour la nanofabrication dont la technique appelée LISA. La force électrostatique induisant la structuration spontanée de motifs est de type électrique. L'étude de la cinétique, de la formation d'anneaux concentriques et l'étude d'un modèle pour LISA ont fait l'objet des publications citées ci-dessus. Le modèle qu'il a pu mettre au point sur la croissance des motifs durant la structuration spontanée est gouverné par deux facteurs : la tension de surface du polymère et le gradient de la force motrice d'origine électrique.

La seconde équipe a avoir travaillé sur la structuration spontanée est celle de *Schäffer*, faisant partie du groupe *d'Ulrich Steiner*. Ils ont principalement observé le phénomène de déstabilisation du polymère en appliquant un gradient électrique mais aussi un gradient de température. Les premiers résultats obtenus par *Schäffer et al* [7], à peu prés à la même période que ceux de *Chou* [49, 50], ont permis d'obtenir des structures aléatoires et des répliques d'électrode structurées par l'application d'un champ électrique. Leur étude s'est basée sur le fait que l'application de fort gradient de champ permet l'apparition de forces qui surpassent la tension de surface du film et induisent alors l'apparition de motifs organisés (réseau de type hexagonal). L'application d'un champ électrique variable induit la focalisation de l'instabilité dans la direction du champ électrique le plus fort, ceci permettant la réplique des motifs présents sur un moule par le polymère. Un schéma du principe de leur technique est donné Figure 26.

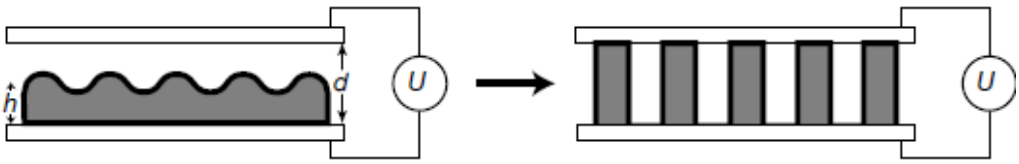


Figure 26 : Représentation schématique du système permettant la structuration spontanée d'un film polymère [7].

Le champ électrique appliqué (10^7 V.m^{-1} – 10^8 V.m^{-1}) est calculé en fonction de la tension appliquée (U = 20 V – 50 V) et de la distance d (100 nm à 1 µm) entre le moule et le polymère. Les images obtenues au microscope optique (Figure 27) montrent les résultats acquis pour différentes conditions d'essais dans le cas de d'un moule plan (a, b, c, d). Pour une épaisseur de résine inférieure à 100 nm, des ondulations de surface (Figure 27a) et une structure colonnaire (Figure 27b) sont obtenues. Dans le cas de la structure colonnaire, il s'agit de l'étape où le polymère relie les deux plaques de silicium. Il a aussi été montré qu'aucun motif n'était observé en l'absence de champ électrique contrairement aux résultats obtenus par *Chou et al*. [49, 50]. L'ordre des structures est obtenu et est de type hexagonal (Figure 27c), le paramètre influant ici est l'épaisseur de la résine qui a été doublée (93 nm à 193 nm). Des effets de second ordre peuvent aussi apparaitre comme montré à partir d'une instabilité de nucléation (Figure 27d). Leur modèle se base sur l'hypothèse que l'origine de l'instabilité du film peut être comprise en considérant l'équilibre des forces agissant à l'interface polymère - air (tension de surface, densité de charges ou étant considérés comme pressions électrostatique et de Laplace). La structuration du polymère a lieu spontanément, le contrôle de la structuration latérale se fait par la variation de la distance d entre le substrat et le moule.

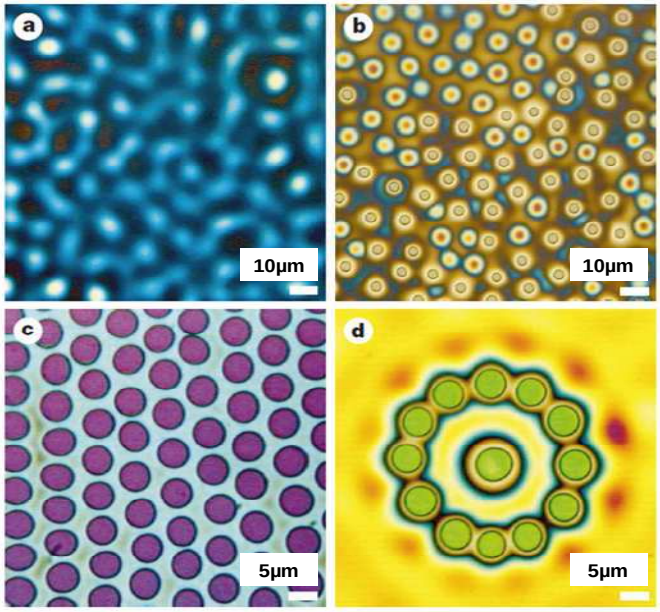


Figure 27 : Images microscope optique de film de PS : a – ondulations de surface (e = 93 nm, U = 50 V) ; b – structure de type colonnaire (e = 93 nm, U = 50 V) ; c – colonnes avec un ordre de type hexagonal (e = 193 nm, U = 50 V) ; d – nucléation avec effets de second ordre (e = 193 nm, U = 50 V) [7].

Des instabilités du polymère dues à l'application d'un gradient de température ont aussi été reportées par *Schäffer et al* [4, 5]. L'application du gradient de température au niveau de l'ensemble substrat - polymère - moule et donc au niveau de la double couche polymère-air, cause la rupture et donc la déstabilisation du film polymère sous forme de colonnes ou de lignes parallèles. La déstabilisation est caractérisée par une organisation périodique des motifs et par une longueur d'onde caractéristique qui varie inversement au flux de chaleur traversant la double couche polymère-air. La morphologie des structures obtenues serait directement liée au gradient de température appliqué et à la distance *d* entre le substrat et le polymère. La conclusion principale de cette étude est que le flux de chaleur au travers de la couche polymère - air est le paramètre qui contrôle ce qu'ils appellent la longueur d'onde d'instabilité.

4.2 Structuration face à un moule structuré

Des observations de structurations ont été réalisées face à un moule présentant des motifs de tailles micro- ou nanométrique.

La technique appelée LISC développée par *Chou et al* [50] permet d'obtenir des motifs micro-structurés. Le polymère est attiré au niveau de la surface des structures du moule et forme ainsi des motifs identiques (mêmes dimensions latérales) à ceux du moule et une hauteur égale à la distance polymère - moule, avec un profil relativement vertical. La Figure 28 présente le schéma de la technique LISC (a, b, c) et des photos au microscope optique ou par AFM (d, e, f, g, h, i) de résultats de structuration obtenus par cette technique. D'après cette étude, l'application d'un gradient de température (créant un gradient de tension de surface) et la force électrostatique seraient des paramètres important pour le phénomène de déstabilisation du polymère, les rôles exacts de chaque force n'étant pas clair. Pour observer ce type de structuration appelée LISC [50], une distance d entre le moule et le polymère est nécessaire. D'après *Chou*, du point de vue scientifique, cette technique aide à la compréhension de l'interaction des différentes forces aux échelles micro- et nanométriques. La condition nécessaire pour obtenir du LISC plutôt que du LISA est de réduire la différence de tensions de surface entre le polymère et le masque.

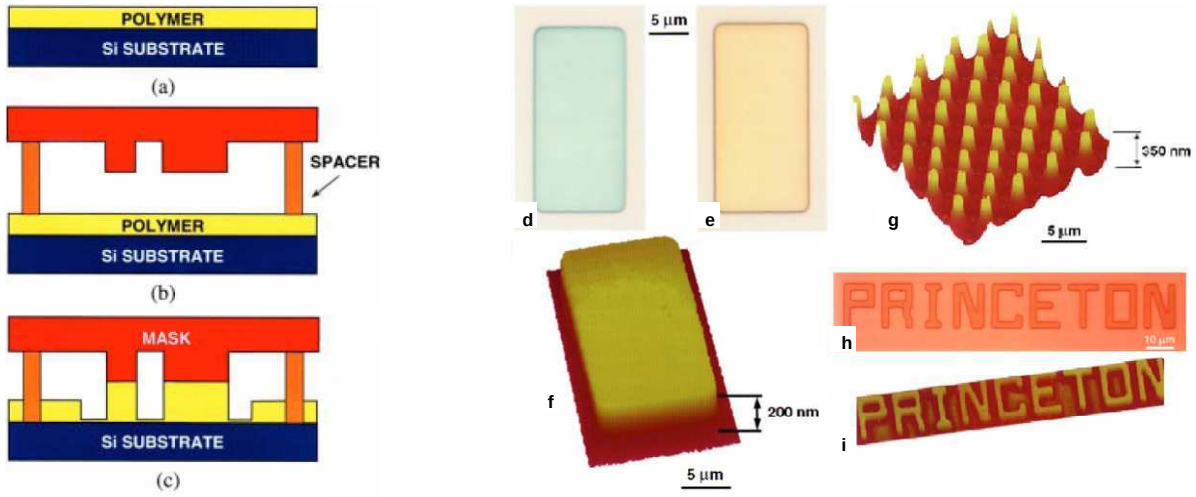


Figure 28 : (a, b, c) - Schéma du procédé LISC ; Images optiques de (d) - motif rectangulaire sur le moule (12 µm de large, 24 µm de long), (e) - réplique par LISC dans le PMMA, (f) - image AFM de la réplique ; (g) - image AFM de piliers de PMMA ; (h) - image optique du motif PRINCETON et (i) - image AFM de sa réplique par LISC dans le PMMA [50].

Une étude plus approfondie de cette technique LISC a été effectuée par la même équipe, publiée par *Lei* [8]. La différence principale par rapport à la première étude, est l'application d'un champ électrique entre le moule et le substrat. La partie théorique se base sur le fait que la structuration spontanée du film polymère résulte de l'instabilité hydrodynamique ayant lieu à l'interface polymère – air. Celle-ci est due à la force électrostatique exercée sur les charges libres ou les dipôles accumulés à l'interface [42, 55, 56]. Des lignes de largeur 50 nm ou 100 nm (période 100 nm ou 200 nm) ont été obtenues. Les photos MEB et AFM obtenues pour la période 100 nm sont données ci-dessous Figure 29.

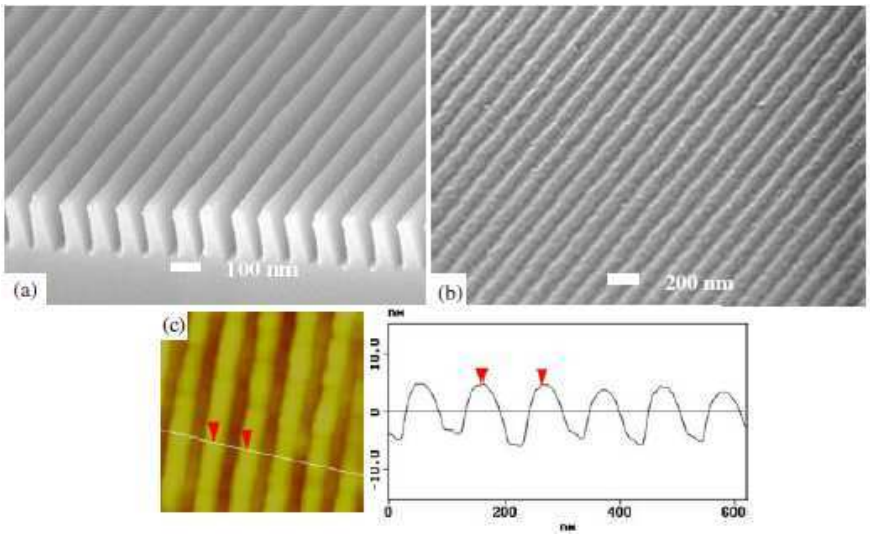


Figure 29 : (a) Image MEB du moule de période 100 nm (lignes 50 nm) ; (b) Image MEB des structures obtenues par LISC dans le PMMA période 100 nm (lignes 50 nm) ; (c) Image AFM des structures obtenues par LISC dans le PMMA de période 100 nm (lignes 50 nm) [8].

Les premiers résultats obtenus par *Schäffer et al* [7] ont aussi montré la structuration d'un film polymère face à un moule structuré en appliquant un champ électrique. Les forces électrostatiques étant plus fortes pour une distance d faible, une instabilité apparaît donc plus rapidement pour des faibles valeurs de d. Un exemple est donné Figure 30 et présente une image AFM de lignes de 140 nm de large et de 400 nm de période.

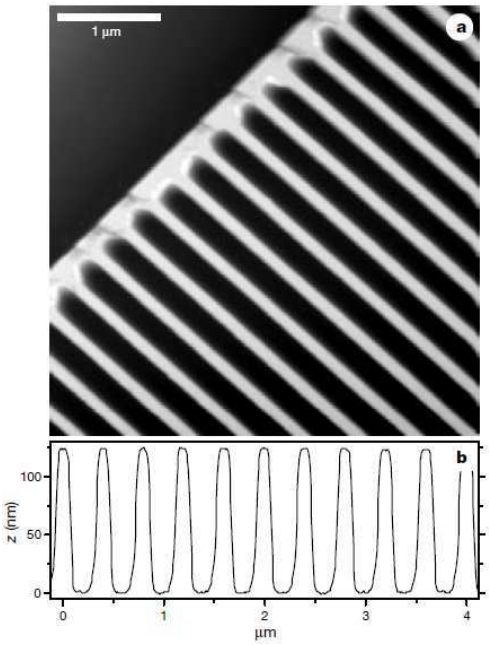


Figure 30 : Images AFM de film de PSBr : a - lignes de 140 nm (e = 45 nm, d = 125 nm, U = 42 V) ; b - cross-section des lignes de 140 nm [7].

Cette équipe a aussi fait une étude sur la structuration spontanée du polymère face à un moule structuré [6]. Ils ont donc combiné deux principes déjà décrits dans leurs études précédentes : la déstabilisation du film polymère par l'application d'un gradient de température [4, 5] et la réplication de motifs par modulation latérale d'une force de déstabilisation [7]. Des motifs hexagonaux et sous forme de quadrillage ont été reproduits par cette technique et sont montrés Figure 31, ainsi que des répliques fidèles de grandes surfaces. Il a été montré

qu'aucune instabilité ou structuration n'apparaissait sans l'application d'un gradient de température entre le moule et le substrat.

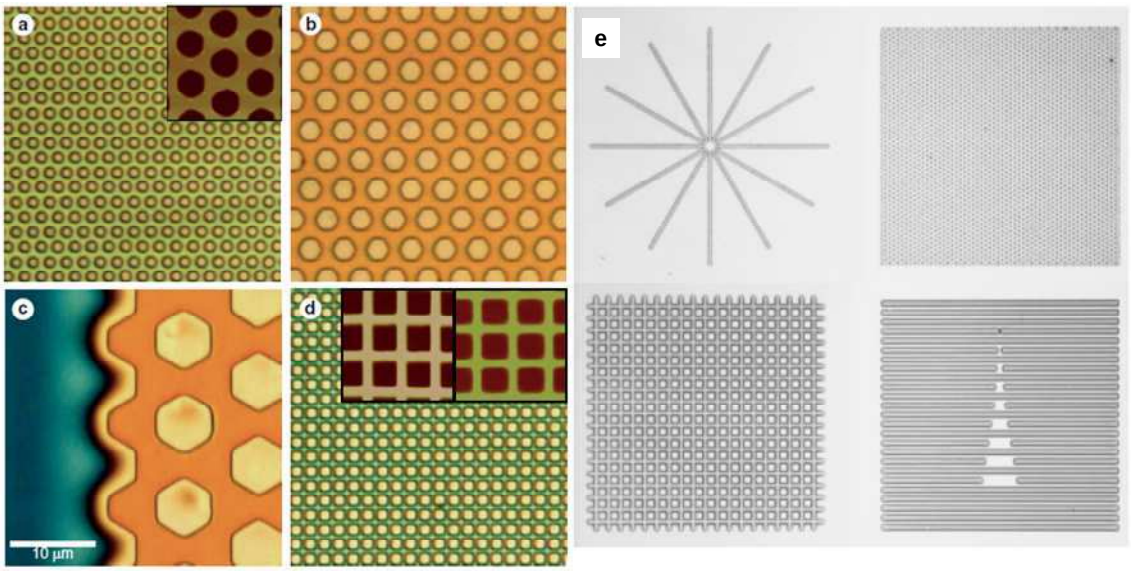


Figure 31 : Images microscope optique : (a-d) réplique de motifs dans un film de PS d'un moule structuré et e - réplique de motifs sur une surface de (200×200) µm [6]. a - motifs de type hexagone de période 2 µm (h = 106 nm, ΔT = 38 °C, d = 160 nm) ; b - motifs de type hexagone de période 4 µm (h = 106 nm, ΔT = 38°C, 160 nm < d < 220 nm) ; c - motifs de type hexagone de période 10 µm (h = 106 nm, ΔT = 38°C, d = 220 nm) ; d - motifs sous forme de grilles de largeur 500 nm (h = 65 nm, ΔT = 18°C, d = 155 nm) ; d - motifs sous forme de grilles de largeur 500nm (e = 65 nm, $|\Delta T|$ = 18°C avec $T_1 < T_2$, d = 155nm) ; e - duplication sur des surfaces de 200 × 200 µm (e = 157 nm, ΔT = 38°C, 170 nm < d < 220 nm sur 2,7 mm).

La littérature a fait ressortir deux points importants sur la structuration spontanée : il est généralement nécessaire d'appliquer un gradient de température [4, 5, 6, 57, 58, 59] ou un gradient électrique [7, 8, 10, 42, 60, 61] pour pouvoir l'observer. Cependant les publications de *Chou* [49, 50] démontrent qu'il est possible d'obtenir des motifs sans gradient de température ou gradient électrique. L'autre paramètre clé qui est ressorti de ces études est l'influence de la distance d entre le moule et le substrat [49, 50, 54] sur ce phénomène de structuration spontanée, paramètre déjà signalé comme important dans le cas de la formation des défauts micrométriques [1, 25, 45, 47]. Une publication de *Wu et Russel*, datant de 2009 [9], récapitule bien tout ces résultats et présente une synthèse, autant au niveau théorique qu'expérimental, sur la structuration du polymère par déstabilisation spontanée.

Il est donc possible de structurer un polymère par déstabilisation spontanée mais les mécanismes de structuration et les paramètres externes intervenant ne sont pas encore bien compris. L'objectif de la thèse est de mieux comprendre la structuration spontanée du polymère et d'obtenir une structuration homogène.

5 Moyens Expérimentaux

5.1 Paramètres à étudier : ΔT, ΔE, d

Pour synthétiser ce qui a déjà été étudié sur la structuration spontanée au cours des quinze dernières années, des schémas sont donnés Figure 32 et Figure 33. La déstabilisation spontanée

en nano-impression thermique est à l'origine des défauts observés au cours du procédé de fabrication. Les premières observations de déstabilisations spontanées ont été faites avec des moules plans (c'est-à-dire sans structures). Les motifs obtenus sont obtenus de façon aléatoire (colonnes…) comme présenté Figure 32 ou sous forme de structures organisées périodiquement (piliers, lignes parallèles …), Figure 33. Dans le cas d'une déstabilisation spontanée périodique en réseau de piliers, l'organisation est de type hexagonale. Il est possible d'induire l'organisation périodique du polymère en utilisant un moule structuré, comme montré Figure 33. Le polymère se déforme localement au niveau des structures présentes sur le moule et vient en contact avec ces motifs par déstabilisation spontanée. Un réseau de structures similaires à celui présent sur le moule est donc obtenu.

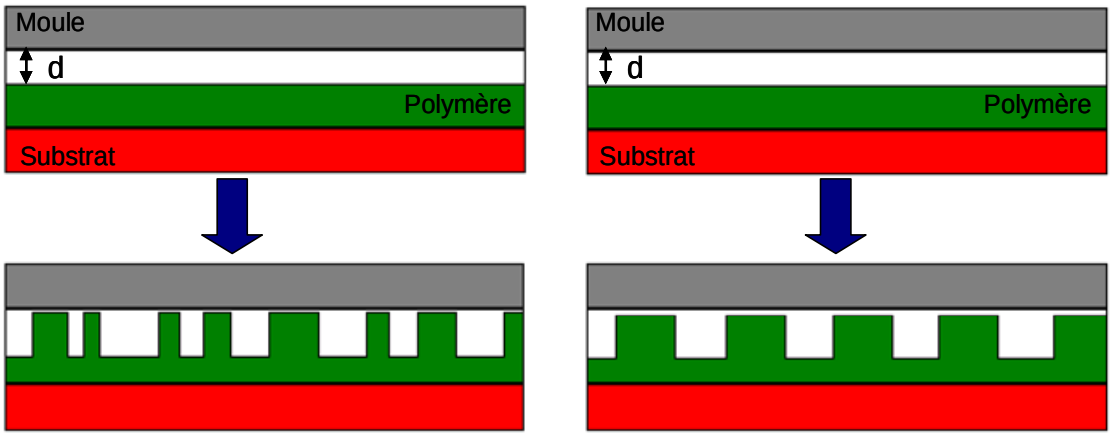


Figure 32 : Déstabilisation spontanée de façon inhomogène (à gauche) et de façon périodique (à droite) face à un moule plan.

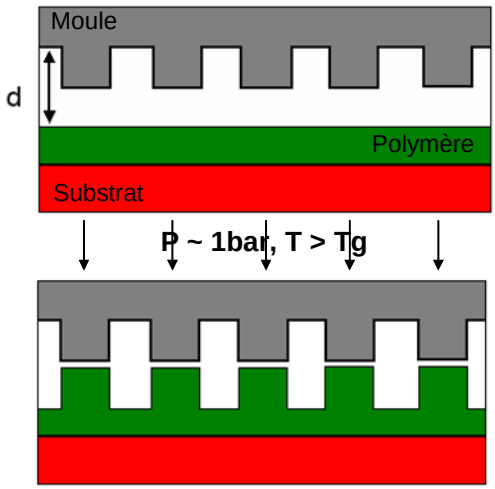


Figure 33 : Structuration spontanée du polymère face à un moule structuré.

La littérature a montré que cette croissance est influencée par les gradients de température (ΔT) ou de champ électrique (ΔE ou ΔV) présents au niveau des interfaces moule – polymère – air, ainsi que par la distance d moule – polymère. Ce sont principalement les instabilités hydrodynamiques ou électrodynamiques de surface qui amènent à la rupture du film liquide [6] et ainsi à la déstabilisation et la structuration du polymère. Un schéma présentant les trois paramètres importants pour la déstabilisation spontanée du film polymère est donné Figure 34.

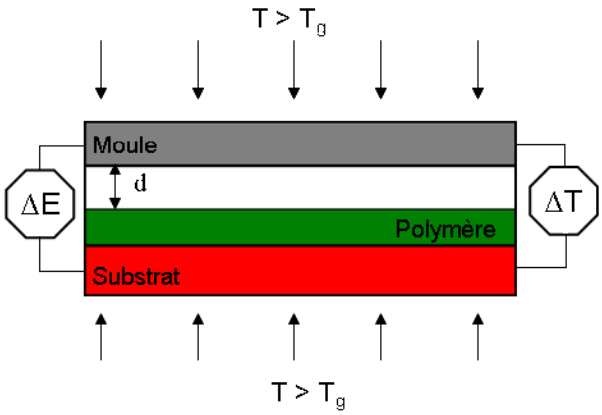


Figure 34 : Principaux paramètres influençant la déstabilisation spontanée : ΔT, ΔE et d.

A partir des équipements présents au LTM, nous avons cherché à mieux identifier les mécanismes de déstabilisation spontanée au travers de l'étude de ces différents paramètres.

5.2 Equipements

5.2.1 Fabrication

Le laboratoire dispose de deux presses utilisées pour la nano-impression : la presse EVG520®HE et la presse OBDUCAT - EITRE 6.

La presse thermique EVG520®HE est commercialisée par la société autrichienne EVG group. Elle est dédiée à l'impression de substrats de 200 mm de diamètre (8''). La température maximale qu'elle peut atteindre est de 300°C et la force maximale qu'elle peut appliquer sur le substrat est de 40 kN, ce qui correspond à une pression de 13 bars pour des surfaces planes de 200 mm. La température peut être contrôlée de façon indépendante au niveau du moule et du substrat. La température, la pression et le parallélisme entre le substrat et le moule sont très bien contrôlés au niveau de cet équipement. Les pressages peuvent être réalisés soit à la pression atmosphérique, soit sous vide (10^{-2} mbar) et le refroidissement est assuré par un circuit d'eau.

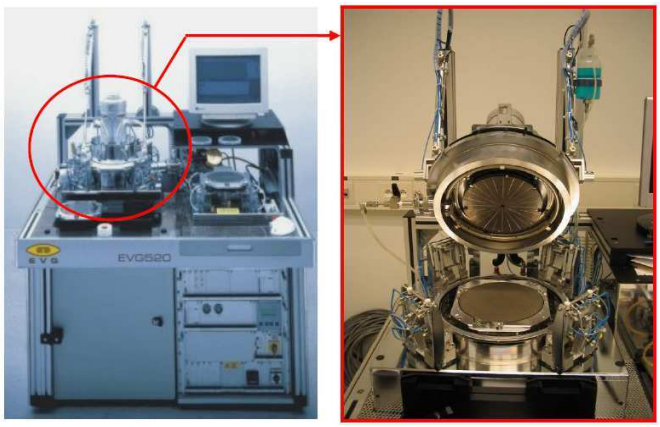


Figure 35 : Presse EVG520®HE.

L'EITRE-6 est une presse commercialisée par la société suédoise OBDUCAT. Celle utilisée au laboratoire est dédiée à l'impression de substrats de 6'' (150 mm de diamètre), 4''

(100 mm de diamètre) ou de petits échantillons. Elle peut atteindre une température maximale de 250°C, une pression de 70 bars et a un système de refroidissement rapide assuré par un circuit d'eau. Un système d'insolation UV est aussi intégré à l'EITRE-6. Un procédé a été développé par Obducat pour améliorer l'uniformité des pressages. Il consiste à imprimer un moule maître en silicium dans un moule intermédiaire en plastique souple (IPS) ; ce dernier est ensuite pressé dans une résine spécifique (TU2) en combinant thermique et exposition UV. Cet équipement dispose aussi d'un système d'alignement, mais il n'est possible de l'utiliser que pour les substrats 6''.

Figure 36 : Presse Obducat - EITRE 6.

Pour les deux équipements utilisés, l'empilement réalisé est le suivant (Figure 37) : support (chuck inferieur) – substrat – moule – support/piston (chuck supérieur).

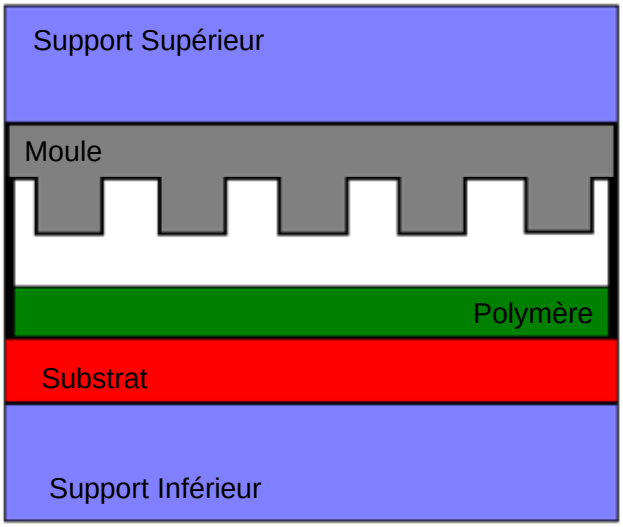


Figure 37 : Empilement réalisé pour les essais de déstabilisation spontanée dans les équipements

Dans la littérature, le contact entre les matériaux est supposé être géré uniquement à partir des espaceurs qui permettent de contrôler la distance polymère/moule. En réalité, les plaques de silicium ne sont pas planes à l'échelle de la structuration. Ceci est d'autant plus vrai pour les plaques de 200 mm que nous avons en majorité utilisées. Les défauts de planéité peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres et les plaques présentent sur leur diamètre une flèche de plusieurs microns. De ce fait, il est impossible d'obtenir un contact ou une proximité de deux plaques de Si homogène sans les déformer localement. En NIL standard, l'application d'une pression relativement importante permet de compenser ces défauts et la déformation des

plaques a été étudiée au laboratoire [1, 25, 45, 47]. Dans notre cas, une faible pression de 1 bar est appliquée pour uniformiser l'approche du moule et compenser les phénomènes de rugosité. Cette compensation est cependant partielle, et nous avons observé l'inhomogénéité de planéité des plaques lors de l'utilisation de moules avec des espaceurs contrôlés (distance d entre le moule et le polymère). Plus de détails sur ces phénomènes seront donnés dans le chapitre 2.

5.2.2 Moyens de caractérisation

- MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique d'observation de la topographie de surface. Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon sous l'impact d'un fin faisceau d'électrons primaires la balayant. Cette technique peut utiliser, en complément de la détection des électrons secondaires, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X (EDX), et parfois celle de photons proches du visible. L'instrument permet de former un pinceau, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV. Le faisceau peut être focalisé sur la zone à examiner et la balayer progressivement, ceci permettant d'observer la topographie de surface. Un MEB est constitué des éléments suivants, comme présenté Figure 38 :

- une colonne électronique maintenue sous vide, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (condensateurs), et un dispositif de balayage électronique du faisceau
- une chambre « objet », où est introduit l'échantillon
- un ensemble de détecteurs qui permet de recueillir les émissions issues de la cible
- un système de visualisation des images et d'exploitation des informations

Plusieurs MEB sont à notre disposition sur les différents sites de caractérisations du CEA, mais les photos MEB présentées dans cette thèse ont principalement été prises à l'aide des MEB Hitachi S4000 et S4100, et des MEB Zeiss Ultra +.

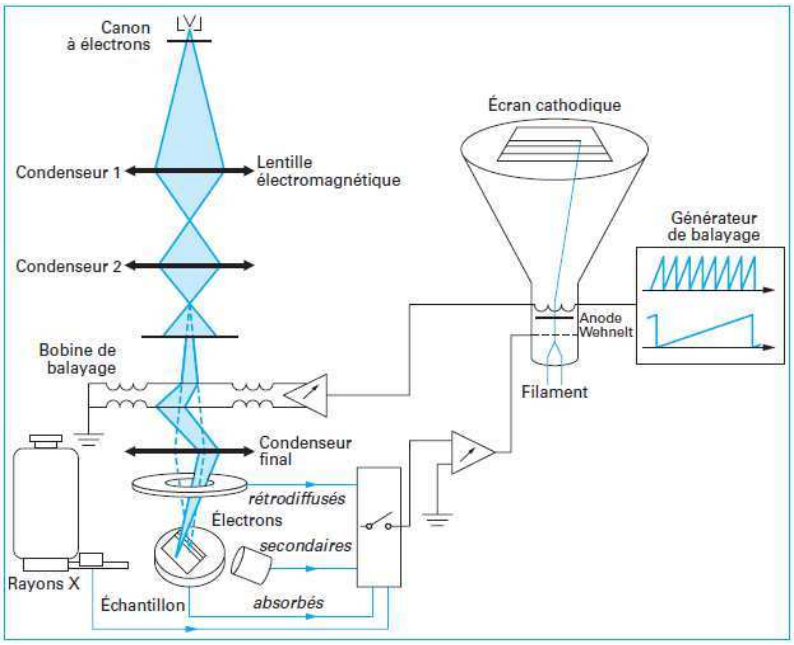


Figure 38 : Schéma de principe d'un MEB [62].

- AFM

La Microscopie à Force Atomique (AFM ou « Atomic Force Microscopy ») est une technique permettant l'étude de la surface des matériaux, avec des résolutions pouvant aller jusqu'à 30Å latéralement et 1Å verticalement. Cette technique est basée sur la mesure des forces entre une pointe (située à une extrémité d'un stylet ou « *cantilever*[2] », l'autre extrémité de celui-ci étant encastré) et la surface étudiée. Les forces d'interaction modifient la déflection ou la torsion statique ou oscillante du stylet. Le plus souvent, la mesure des déformations du *cantilever* s'effectue grâce à la déviation d'un faisceau lumineux (« diode laser ») réfléchi par l'extrémité mobile du stylet. La Figure 39 présente le principe de mesure de l'AFM. La pointe, fixée à l'extrémité du *cantilever*, est proche de la surface de l'échantillon placé sur une platine de déplacement (balayage XYZ). La déflection ou la torsion de la pointe sous l'effet de la force d'interaction est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du *cantilever* et collectée sur une diode photoélectrique segmentée (deux ou quatre cadrans). L'AFM utilisé au laboratoire est un AFM Enviroscope commercialisé par la société Veeco (actuellement Brucker).

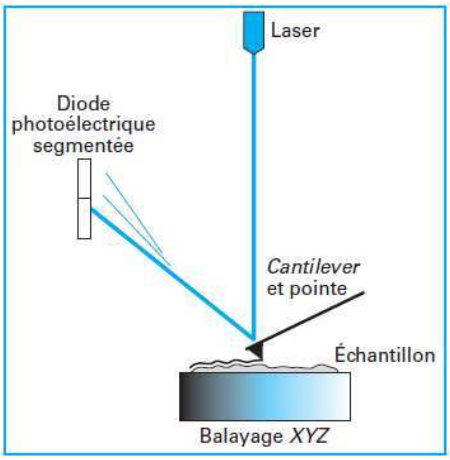


Figure 39 : Schéma de principe de l'AFM [63].

- DSC

L'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC ou « Differential Scanning Calorimetry ») est une technique d'analyse qui permet l'étude des échanges thermiques entre l'échantillon et le milieu extérieur permettant d'obtenir des caractéristiques physiques thermiques de l'échantillon analysé. L'appareil utilisé au laboratoire est une DSC à flux de chaleur dont le principe est donné Figure 40. L'appareil est constitué d'un bloc thermostaté (four ou enceinte) permettant d'assurer les variations programmées de températures (croissante, décroissante, constante) des cellules échantillons et référence. L'enceinte est balayée par un gaz vecteur neutre ou réactif (dans notre cas, l'azote qui est neutre). Après modélisation des échanges thermiques propres à la tête de mesure et étalonnage de l'appareil, les différences de température sont transformées en flux de chaleur Φ_e et Φ_r. Dans ce type d'appareil, c'est la différence de flux $\Delta\Phi = \Phi_e - \Phi_r$ qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température. La DSC utilisée au laboratoire est une DSC modulée Q200 et est commercialisé par la société « TA instruments».

[2] Le terme anglais *cantilever* désigne une pointe suspendue en porte à faux.

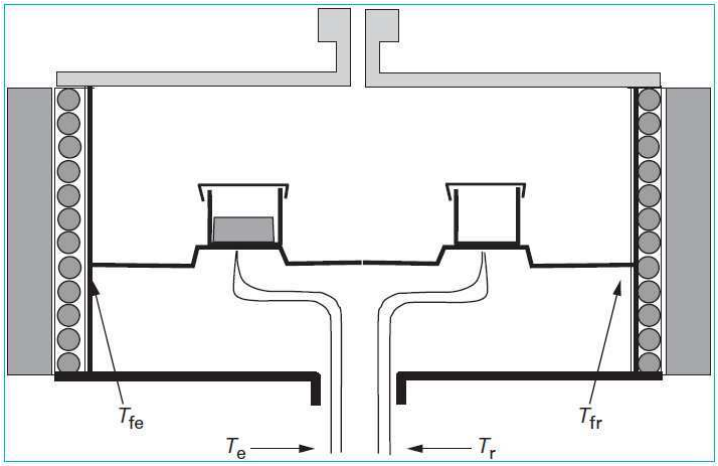


Figure 40 : Schéma de principe de la DSC à flux de chaleur [64].

- Ellipsométrie

L'éllispométrie est un outil de caractérisation optique fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière (par réflexion de celle-ci) qui permet de déterminer des propriétés de surface, de volume et d'interfaces de films minces telles que l'indice optique, l'épaisseur du film, la rugosité de surface… Mais aussi de façon indirecte, elle permet de déterminer la T_g du film [25]. Dans notre cas, elle a été utilisée pour la détermination de l'épaisseur de film déposé sur les substrats de 100 mm ou 200 mm de diamètre. L'éllispomètre est constitué au minimum d'une source de lumière monochromatique (polarisée circulairement), d'un polariseur (chargé de polariser le rayon linéairement), d'un analyseur et d'un détecteur (par exemple un photomultiplicateur). L'éllispomètre utilisé au laboratoire est un éllispomètre Jobin-Yvon UVISEL. Il s'agit d'un éllispomètre à modulation de phase [65] (Figure 41) et est constitué notamment :

- d'une source lumineuse au xénon (λ = 190 nm - 2100 nm) 150W refroidie par azote et munie d'un système fournissant un point lumineux de taille submillimétrique
- d'un modulateur photo-élastique (50kHz) stabilisé thermiquement
- d'un système d'acquisition multi-longueur d'onde MLW6 muni de photomultiplicateurs permettant de mesurer en parallèle 32 longueurs d'ondes (à choisir dans la gamme 190 nm -925 nm), la fréquence d'acquisition maximale donnée par le constructeur est de 20 par seconde

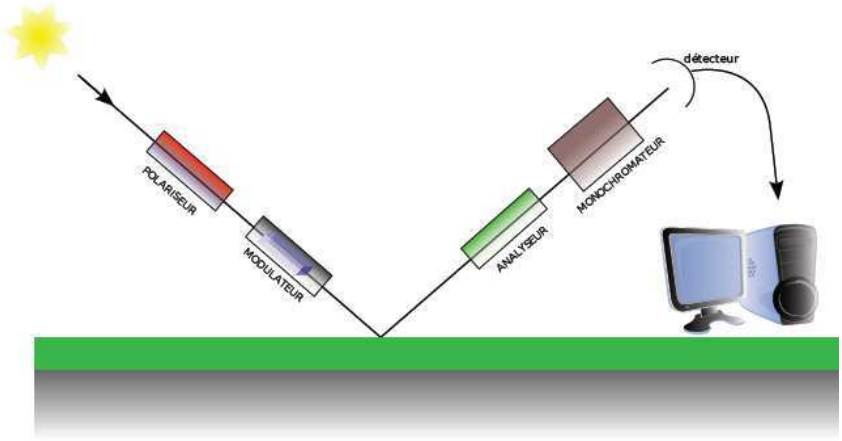
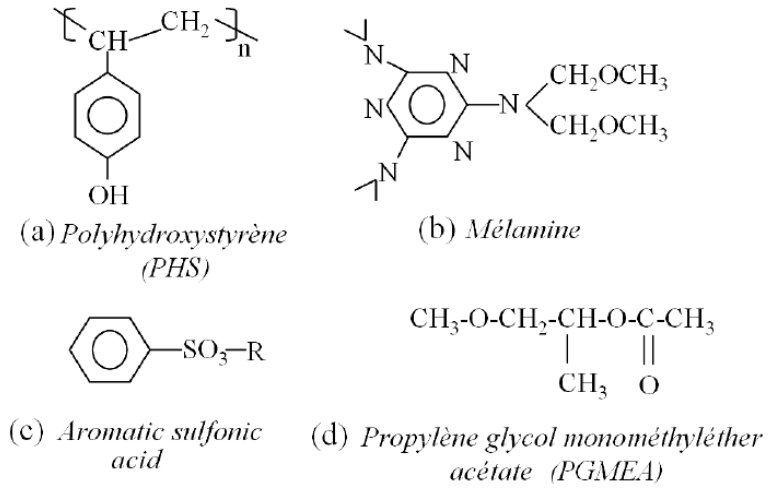


Figure 41 : Principe de l'éllispométrie à modulation de phase.

5.3 Polymères & Moules

5.3.1 Polymères

La résine principalement utilisée au cours de cette thèse, déposée sur le substrat en silicium, est la résine NEB22 commercialisé par Sumitomo Chemicals. C'est une résine dédiée, à la base, à la lithographie électronique. Elle est composée pour l'essentiel d'un copolymère à base de PolyHydroxyStyrène (PHS), d'un agent réticulant, d'un composé photosensible et d'un solvant, le Propylène Glycol Monométhyl Ether Acétate (PGMEA) (cf. Figure 42). Cette résine a un faible poids moléculaire (M_W = 3000 g.mol^{-1}), une T_g de 80°C et sa réticulation peut être activée thermiquement à partir de 140°C. Cette faible T_g en fait une résine très adaptée à la nano-impression. Elle est couramment utilisée au laboratoire pour le développement des procédés de NIL thermique depuis 12 ans.



(a) *Polyhydroxystyrène (PHS)* (b) *Mélamine*

(c) *Aromatic sulfonic acid* (d) *Propylène glycol monométhyléther acétate (PGMEA)*

Figure 42 : Constituants de la NEB22.

Une résine polymétacrylate de méthyle (PMMA) a aussi été utilisée pour quelques essais effectués dans le cadre de l'étude des substrats souples pour effectuer une comparaison substrat souple – couche mince.

5.3.2 Moules

Différents moules présentant des motifs de géométries et de tailles variables ont pu être utilisés au cours de cette thèse. Ils sont listés ci-dessous avec leurs spécifications.

➢ Moule « Faustine »

Ce moule à la particularité de présenter des structures sous forme de grilles et de lignes, avec des tailles allant de 200 nm à 100 µm sur des surfaces de (5×5) mm² réparties sur toute la surface du wafer en silicium 200 mm. Le schéma présentant les 20 structures possibles accompagné d'une photographie est donné Figure 43 L'intérêt de ce moule est la présence de structures de géométries (grilles et lignes) et de dimensions variables.

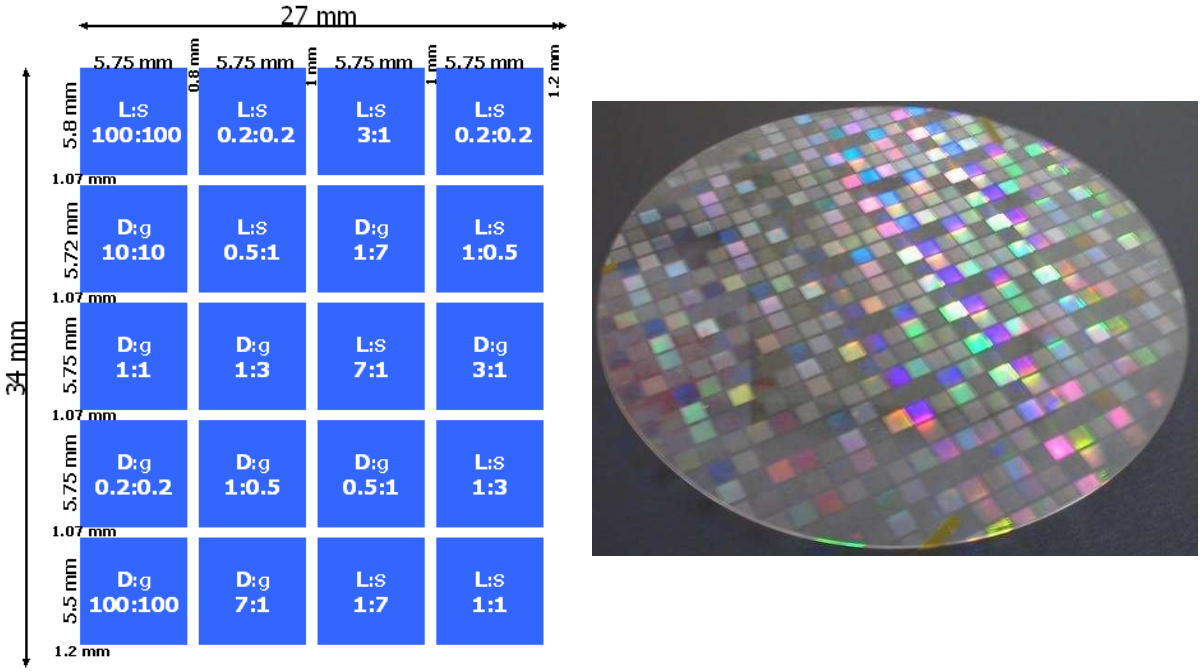


Figure 43 : Motifs du moule « Faustine » accompagné d'une photographie.

➢ Moule « Syno »

Ces moules présentent des structures sous forme de plots ou de lignes, avec pour chaque géométrie des périodes de 500 nm ou de 750 nm (c'est-à-dire des plots et des lignes iso-denses de largeur 250 nm ou 375 nm). De part l'homogénéité des structures sur une grande surface, ce moule pourrait nous permettre de caractériser l'uniformité du procédé sur une grande surface.

➢ Moules « Espaceurs »

Cette série de moule a été réalisée dans le but de contrôler la distance entre les structures du moule et le polymère via un espaceur variant de 50 nm à 150 nm. Les motifs du moule « Syno » ont été repris et répartis de façon arbitraire sur une plaque 200 mm (Figure 44). Les étapes de fabrication de ces moules espaceurs seront détaillées dans le chapitre 2.

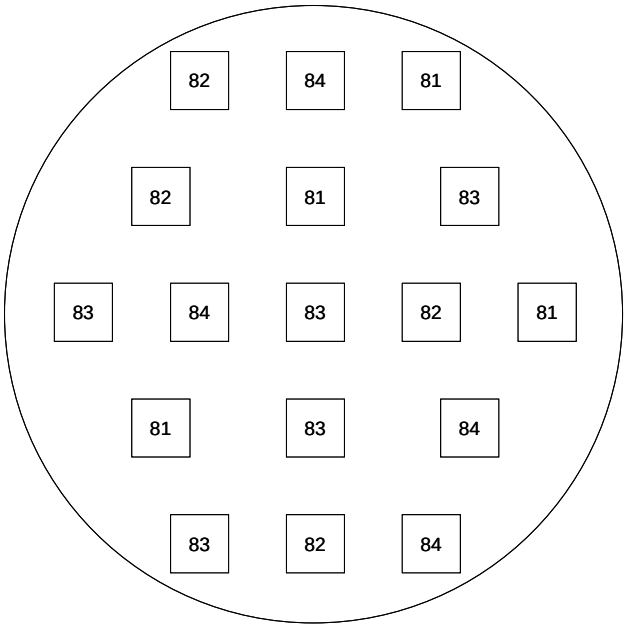


Figure 44 : Représentation de la répartition des différents motifs sur le moule. 81 : Lignes de 375 nm (période de 750 nm) - 82 : Lignes de 250 nm (période de 500 nm) - 83 : Plots de 375 nm (période de 750 nm) - 84 : Plots de 250 nm (période de 500 nm).

- Moules « métalliques »

Ces moules ont été réalisés par photolithographie DUV et lift-off (détails de fabrication donnés dans le chapitre 2) dans le but d'étudier l'influence de l'effet de matériaux conducteurs sur la déstabilisation du polymère. Cet effet de charges est induit par les motifs métalliques présents sur le moule. Les structures métalliques présentent sur le moule sont des plots de dimensions allant de 300 nm à 1 µm, des lignes de 300 nm ou 500 nm de large (période de 800 nm ou 1,5 µm) ainsi que des lignes continues (D1-1) ou discontinues (D1-3) de 4 µm de large (période 6,4 µm). La répartition des motifs est donnée Figure 45.

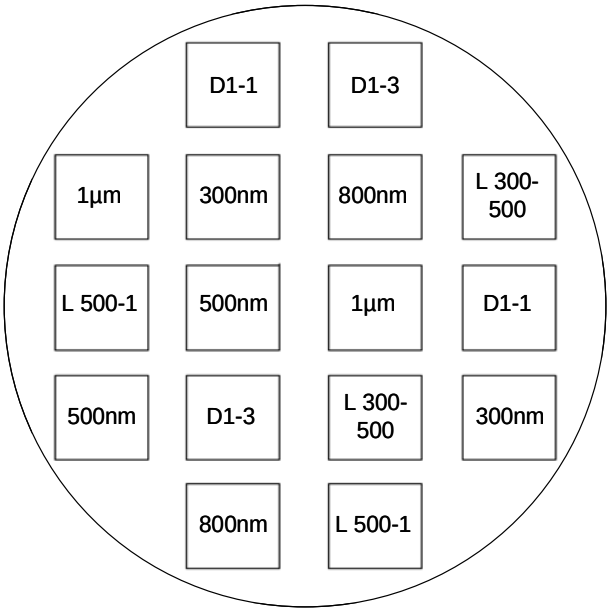


Figure 45 : Répartition des motifs sur le masque (réticule) utilisé en DUV pour obtenir les moules métalliques.

- Moules « à profondeur variable »

L'étude des substrats souples nous a amené à vouloir associer l'idée des « espaceurs » avec une tonalité et une structuration différente. La réalisation de moules présentant des structures sous forme de trous avec des profondeurs variables a donc été envisagée. Ces moules ont été fabriqués par photolithographie DUV et gravure à partir du masque déjà utilisé pour la réalisation des moules « métalliques ». La différence réside dans la deuxième étape du procédé de fabrication qui amène à l'obtention de trous de profondeur variable après l'étape de gravure. Les différentes étapes concernant l'élaboration de ces moules sont données dans le chapitre 3.

- Traitement antiadhésif

Les moules utilisés sont en silicium. Ce solide est mouillable [66] par la plupart des liquides. Il est naturellement recouvert d'une fine couche d'oxyde natif SiO_2 (une dizaine d'angströms) possédant en surface des groupements silanols (Si-OH). Un polymère comme le PHS peut alors, par l'intermédiaire de ses atomes d'oxygène, facilement établir des liaisons hydrogène avec le moule. C'est la raison pour laquelle nous observons des problèmes d'arrachage lorsque le moule n'a pas subi un traitement antiadhésif (Figure 46). Ce traitement a pour but de diminuer son énergie de surface en le recouvrant d'un dépôt hydrophobe.

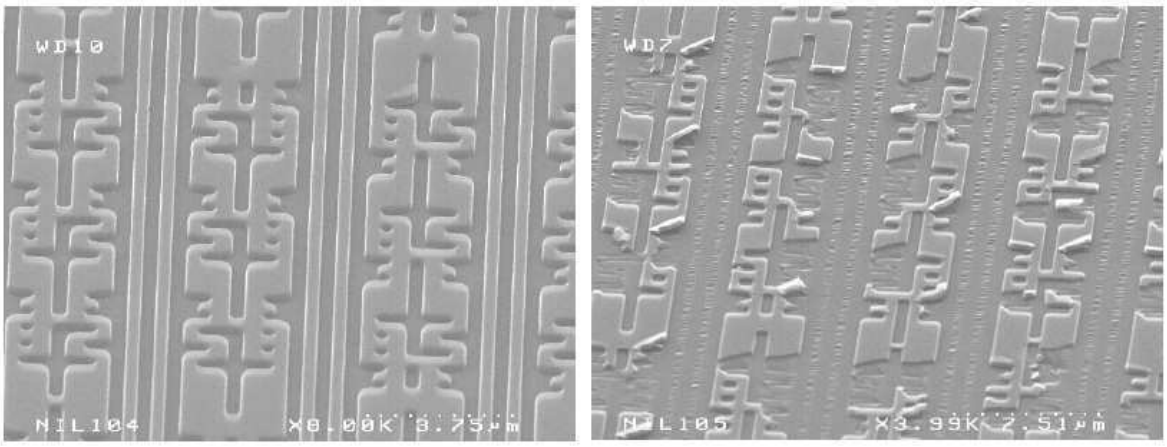


Figure 46 : Résultat de pressage, à gauche avec un moule ayant subi un traitement antiadhésif et à droite avec un moule n'ayant pas subi le traitement.

Le traitement a été réalisé pour tous les moules utilisés lors des expériences. La couche hydrophobe déposée à la surface du moule vient d'une solution commerciale appelée Optool-DSX. Il s'agit d'une chaine fluorée d'énergie de surface de 12 $mN.m^{-1}$. Le moule est agité dans la solution d'Optool dilué à 1/1000 (dans le prefluorohexane) pendant 1 minute. Il est ensuite laissé sur un support dans un bain marie à 70°C pendant au moins 1 heure et est ensuite rincé au prefluorohexane pendant 10 minutes. L'étape du bain marie permet aux molécules hydrophobes contenue dans l'Optool d'adhérer au moule. L'action de l'Optool avec le silicium est donnée Figure 47[3]. L'énergie de surface du silicium avant traitement est de 71,8 $mN.m^{-1}$. Après traitement elle est de 11,5 $mN.m^{-1}$.

[3] Site internet du fournisseur : http://www.daikin.com/chm/products/coating/coating_07.html

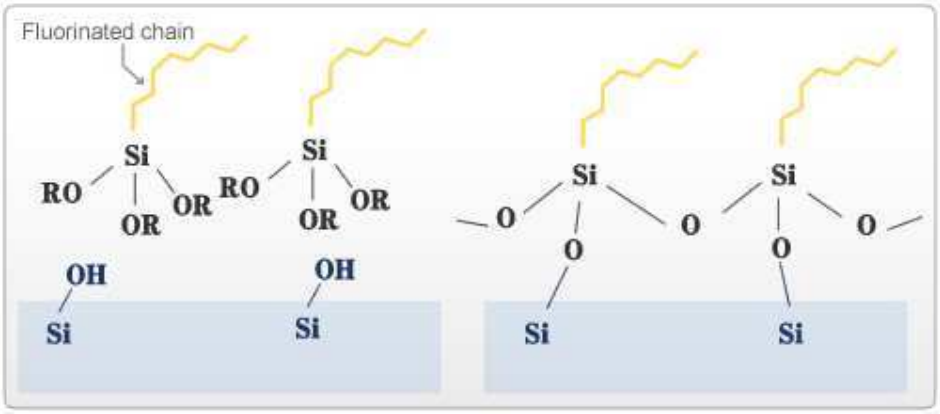


Figure 47 : Représentation de l'interaction de l'Optool avec le moule en silicium.

6 Conclusion

Après avoir décrit l'ensemble des techniques connues de lithographie, nous avons introduit la technique de nano-impression par déstabilisation spontanée. L'origine de cette technique vient de l'observation de défauts en nano-impression thermique classique, ces défauts étant dus à l'instabilité du polymère. Ils apparaissent sous forme de ponts capillaires (défauts micrométriques) et parfois sous forme de fleurs dans les zones non structurées. Au niveau des zones structurées, cette instabilité crée des canaux qui laissent penser à une destruction ou une formation incomplète des motifs.

Un état de l'art de cette technique a été présenté. Ces instabilités ont été utilisées pour la structuration de films polymères. Il a été montré que l'application de gradients thermique ou électrique induisait cette déstabilisation. La distance entre le substrat et le moule s'est aussi avéré être le paramètre clé concernant l'apparition de cette déstabilisation et notamment pour l'apparition des défauts micrométriques au niveau des zones non structurées. D'autres paramètres comme le temps de contact et l'épaisseur du film semblent avoir un impact sur cette déstabilisation mais à moindre échelle. L'étude de l'influence de ces paramètres sera développée dans le chapitre 2.

Chapitre 2 : Etude des mécanismes de déstabilisation spontanée de polymère en couche mince.

1 Introduction

Les premières études concernant la déstabilisation spontanée du polymère en nano-impression ont été principalement effectuées à la fin des années 1990 et début des années 2000 par *S.Y. Chou* (Princeton University, Etats-Unis), *E. Schäffer* (Groningen University, Pays Bas) et *K.Y. Suh* (Seoul National University, Corée du Sud). L'analyse de cette bibliographie a montré que ces effets de déstabilisation spontanée, à des fins de structurations contrôlées, sont influencés principalement par trois paramètres: l'application d'un gradient de température, celle d'un champ électrique externe, et la distance moule – polymère (d ou espaceur). Il a été observé que la déstabilisation spontanée du polymère face à un moule plan conduit à la formation de structures micrométriques. L'utilisation d'un moule avec des motifs nanométriques permet de réaliser une structuration nanométrique [7] du polymère correspondant à une duplication positive du moule. Ce chapitre regroupe l'étude de l'influence de deux de ces trois paramètres dans nos configurations expérimentales. Nous verrons que nos travaux nous ont permis d'émettre des réserves quant à certaines hypothèses de la littérature.

La première partie de ce chapitre présente l'impact de la température et d'un gradient de température. Ensuite, de part les premiers résultats, une étude de l'influence du temps de contact et de l'épaisseur du film polymère sur la structuration spontanée a été effectuée et est présentée dans la deuxième partie. En effet, le temps et l'épaisseur sont des éléments importants dans le phénomène de structuration qui ne sont pas souvent analysés dans les publications existantes.

Un facteur majeur de la structuration spontanée est la distance moule - polymère (appelée *d*). Nous verrons effectivement que ce paramètre est un point clé de ce procédé, mais qu'il est extrêmement difficile à contrôler. Nous avons néanmoins montré son importance, mesuré le gap optimal à la formation des motifs, et relié les résultats à la formation des défauts micrométriques. Pour cette étude, des moules appelés « moules espaceurs » ont été fabriqués.

2 Influence de la température

2.1 Etat de l'art

Les principales études sur l'influence d'un gradient de température ont été réalisées par l'équipe d'*E. Schäffer et U. Steiner* aux Pays Bas [4, 5, 6]. La conclusion majeure de ces publications est que la déstabilisation spontanée d'un film polymère à proximité d'un moule plan apparaît si un gradient de température est appliqué au niveau de l'empilement. Ce gradient thermique homogène à travers la double-couche polymère-air permet ainsi la rupture du film polymère sous forme de colonnes ou de bandes/rayures joignant les deux plaques (substrat et

moule plan). La température la plus élevée est systématiquement appliquée au niveau du substrat, donc du polymère [4]. Il est aussi indiqué dans ces publications qu'aucune instabilité n'est obtenue pour un gradient nul ($\Delta T = 0$), alors que pour des gradients de 46°C ou 54 °C, la formation de motifs tels que des colonnes ou des bandes (ou rayures) avec une morphologie linéaire ou en spirale (lignes parallèles ou circulaires), et de dimensions micrométriques est observée. Les motifs de type colonne observés dans cette étude rappellent des instabilités spontanées comme le démouillage de films fins [38, 40] ou la formation de structures électrohydrodynamiques [4, 7], malgré l'origine différente de l'instabilité. Toujours au cours de cette étude, *Schäffer et al* ont voulu comprendre le mécanisme de conduction de la chaleur dans un film. Pour des liquides macroscopiques, le transport de chaleur se fait principalement par convection, alors que le transfert de chaleur au travers de la double couche polymère – air s'effectue uniquement par diffusion de chaleur. Dans le film polymère, la diffusion est faite par diffusion de mouvements moléculaires locaux ; alors que dans la partie où il y a de l'air, le transport thermique se fait à l'aide de molécules de gaz.

Un modèle basé sur le mécanisme microscopique de la diffusion de la chaleur a été développé par *Schäffer et al.* [5] et a ainsi permis de montrer que la longueur d'onde d'instabilité d'ondulation de surface est proportionnellement inverse au flux de chaleur. Pour conclure, ces études ont montré que la chaleur est conduite par la diffusion des phonons qui permet de déstabiliser l'interface polymère-air. Toutes ces observations concernent la structuration spontanée d'un film polymère face à un moule plan. La même équipe a aussi fait des études avec des moules structurés [6]. Des motifs hexagonaux et des lignes quadrillées/hachurées sont reproduits nettement par la déstabilisation du film polymère. De même, la chaleur est conduite par diffusion au travers de la bicouche polymère-air. Pour ces études, un espaceur est utilisé et la variation de la distance d résulte en une variation latérale du champ de force (pression de radiation). De même, que pour un moule plan, l'application d'un gradient de température nul ($T_1 = T_2$) ne permet pas la réplication du moule par déstabilisation du film polymère.

Les Figure 48 et Figure 49 présentent le schéma des dispositifs expérimentaux réalisés par *Schäffer et al* [5, 6] et les images au microscope optique des structures réalisées dans un film de polystyrène (PS).

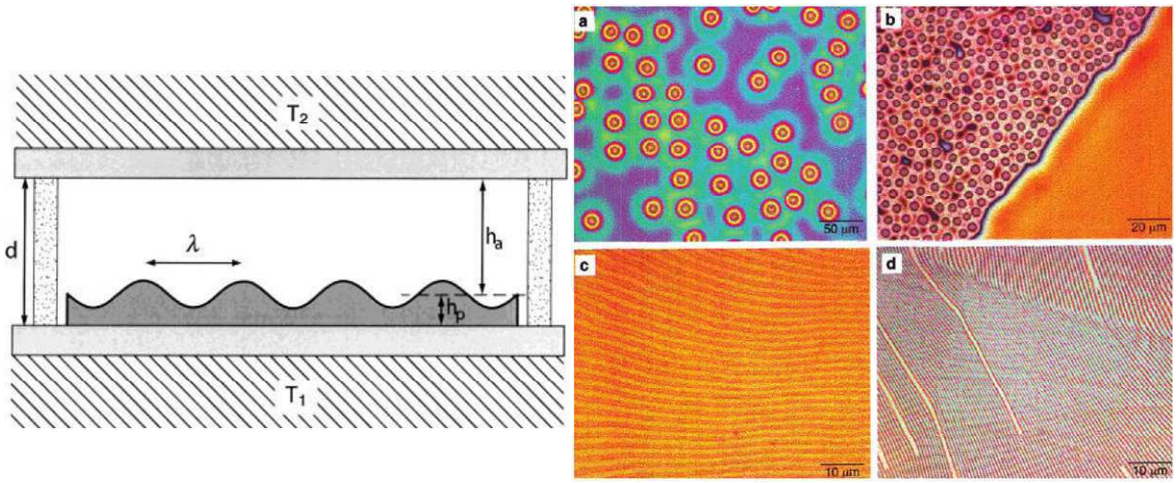


Figure 48 : Principe du dispositif expérimental mis en place par *Schäffer et al* [5] avec un moule plan, des espaceurs en oxyde de silicium d'une distance d (d variant de 1µm par cm), montrant la déstabilisation d'un film de polystyrène (PS) et les images optiques de motifs obtenus sous forme de colonnes et de bandes sur un même échantillon. a - colonnes obtenues avec h_p = 309 nm, d = 755 nm, ΔT = 28°C ; b - colonnes obtenues avec h_p = 210 nm, d ≈ 360 nm, ΔT = 29°C ; c - bandes linéaires obtenues avec h_p = 130 nm, d ≈ 250 nm, ΔT = 19°C ; d - bandes linéaires obtenues avec h_p = 108 nm, d ≈ 150 nm, ΔT = 23°C

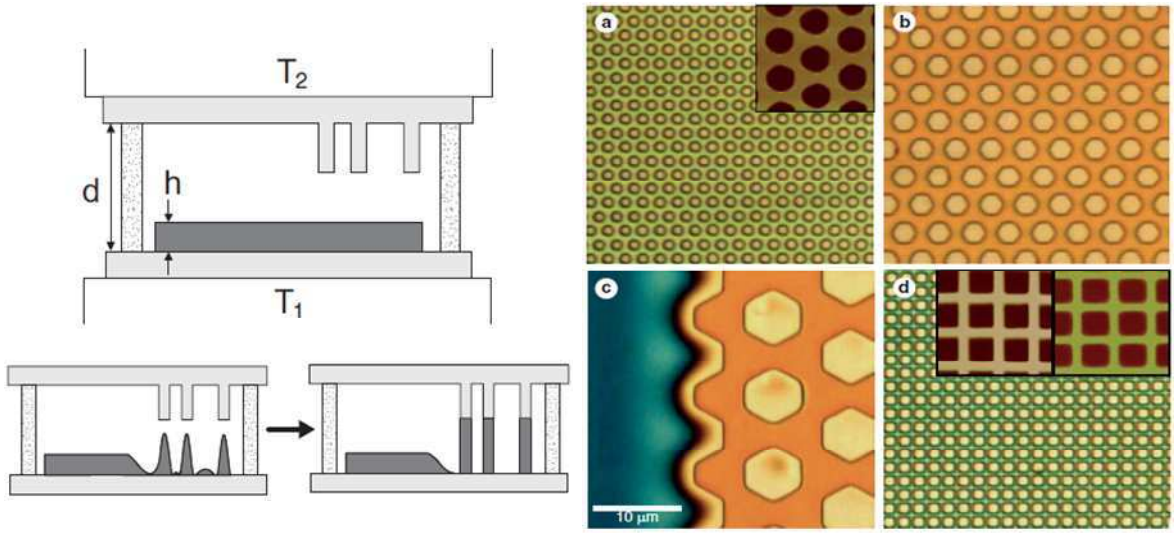


Figure 49 : Principe du dispositif expérimental mis en place par *Schäffer et al* [6] avec un moule structuré et les images optiques de la duplication des structures dans le polystyrène. a - motifs de type hexagone de période 2 µm (h = 106 nm, ΔT = 38 °C, d = 160 nm) ; b - motifs de type hexagone de période 4 µm (h = 106nm, ΔT = 38°C, 160 nm < d < 220 nm) ; c - motifs de type hexagone de période 10 µm (h = 106 nm, ΔT = 38°C, d = 220 nm) ; d - motifs sous forme de grilles de largeur 500 nm (h = 65 nm, |ΔT| = 18°C avec $T_1 < T_2$, d = 155 nm).

2.2 Résultats Expérimentaux

Dans cette partie, nous allons montrer les résultats obtenus dans le cas de l'application d'un gradient de température sur la structuration spontanée du polymère face à un moule structuré (motifs de tailles nano et micrométriques) et ainsi voir l'influence de celui-ci sur la structuration. Les essais ont été effectués avec la résine NEB22A2, déposée par centrifugation (ou spin-coating) sur une plaque de silicium 8'' (ou 200 mm de diamètre). L'épaisseur du film de polymère est de 225 nm. Une force de 3000 N (soit une pression appliquée P ~ 1 bar pour une surface 8'') est exercée sur l'empilement substrat/ polymère/moule pendant un temps de contact de 5 minutes. L'importance de cette pression sera discutée dans le paragraphe 5 de ce chapitre.

Le moule appelé « Faustine » est utilisé pour cette étude du fait du grand nombre de structures présentes sur celui-ci (motifs de 200 nm à 100 µm, Figure 43). Nous allons montrer principalement des résultats correspondant aux motifs P1-0,5 et P0,5-1. Le réseau P1-0,5 correspond sur le moule à des trous de 1 µm avec une période de 1,5 µm et le réseau P0,5-1 à des trous de 0,5 µm pour une période de 1,5 µm. Ces dimensions sont celles nominalement requises lors du procédé de fabrication du moule. En réalité, des dérives combinées des étapes de lithographie et de gravure ont conduit à une déviation de ces valeurs de l'ordre de 0,1 µm. Les réseaux P1-0,5 et P0,5-1 sont donc en fait des grilles de largeur 0,4 µm et 0,9 µm respectivement.

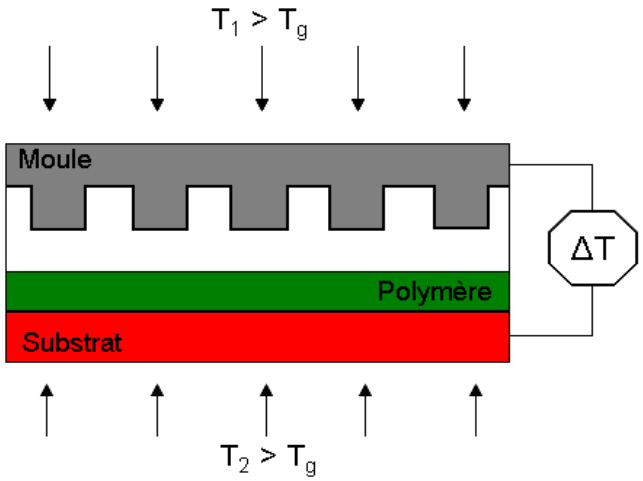


Figure 50 : Schéma de principe de la nano-impression par déstabilisation spontanée avec l'application d'un gradient de température.

L'équipement de nano-impression thermique utilisé permet l'application de températures identiques ou différentes au niveau du moule et du substrat. Il est ainsi possible d'appliquer un gradient de température (cf. Figure 50). Les procédés de nano-impression classique pour la résine NEB22 sont généralement réalisés à une température de 120°C (T_g = 80°C, température de réticulation de 140°C). Pour étudier la structuration spontanée, il a été décidé d'appliquer différents gradients de température au niveau de l'empilement moule-substrat (en se basant sur la température d'impression) :

- soit un gradient de 100°C ($\Delta T = T_1 - T_2$ ou $\Delta T = T_2 - T_1$): 20°C – 120°C, avec la possibilité de chauffer seulement le moule ou le substrat
- soit un gradient nul (ΔT = 0°C, $T_1 = T_2$): 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C & 130°C, c'est-à-dire même température appliquée au niveau du moule et du substrat, avec une étude de l'influence de la température

Les images réalisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) présentent les structures réalisées pour un gradient nul à une température de 120°C sur la Figure 51. Une structure de grille est obtenue par déstabilisation spontanée, correspondant à une duplication positive du moule. Dans le cas d'un essai de nano-impression thermique classique, des plots carrés auraient été obtenus, correspondant à une duplication négative du moule. La largeur de grille (CD, pour Critical Dimension) a été systématiquement mesurée. Les deux principales informations résultant des images sont les suivantes :

- une déstabilisation spontanée du polymère se produit malgré l'absence d'un gradient de température
- le profil des grilles obtenues par déstabilisation spontanée est très incurvé, contrairement aux parois verticales observées sur le moule

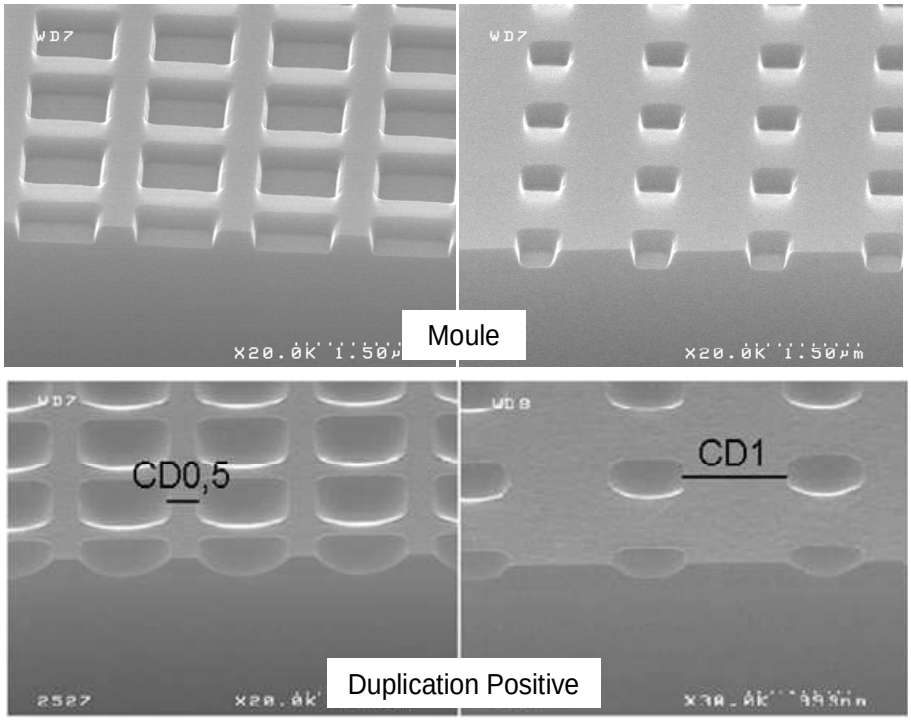


Figure 51 : Images MEB présentant les motifs P 1-0,5 et P 0,5-1 du moule et leurs duplications positives dans la NEB22 (T = 120°C, t = 5 min, F = 3000 N).

D'autres motifs, tels que des lignes ou des plots, ont été réalisés par déstabilisation spontanée du polymère à partir du moule nommé « Syno », pour un temps de contact de 1 minute et une température de chauffe de 90°C. Des plots de 375 nm avec une période de 750 nm sont présentés sur la Figure 52. Comme pour les motifs précédents, les parois des plots reproduits par déstabilisation spontanée ne sont pas verticales, contrairement aux plots présents sur le moule.

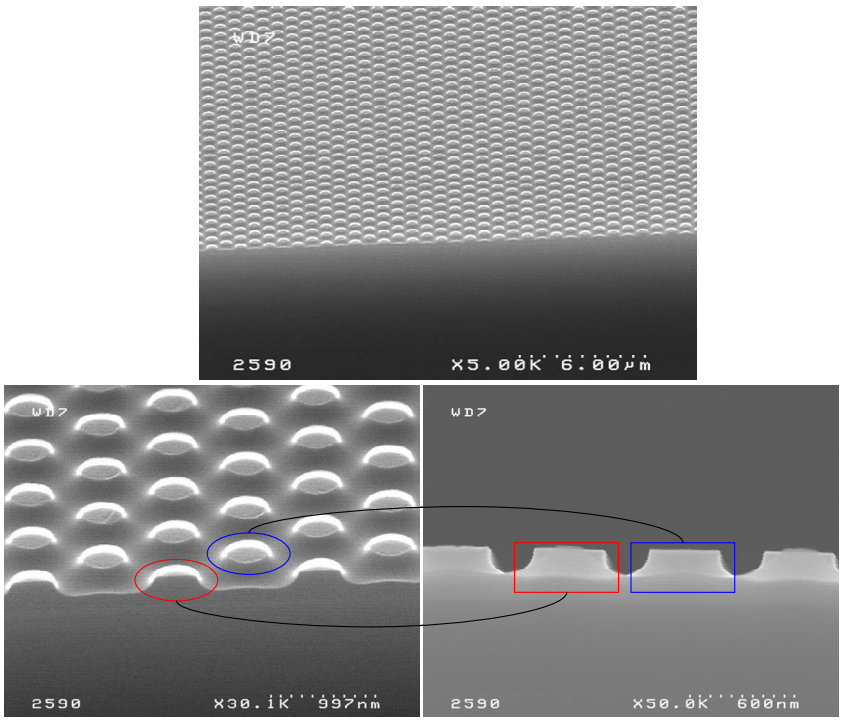


Figure 52 : Images MEB de duplications positives de plots iso-dense de 375 nm de diamètre (soit une période de750 nm).

La Figure 53 présente l'évolution de la largeur de grille en fonction de la température appliquée (pour $\Delta T = 0°C$) pour les paramètres de procédé suivants : t = 5 min, e = 225 nm et F = 3000 N. La Figure 54 présente les images MEB des profils des motifs P0,5-1 et P1-0,5 en fonction de la température appliquée (80°C, 90°C, 120°C) pour les mêmes paramètres de procédé.

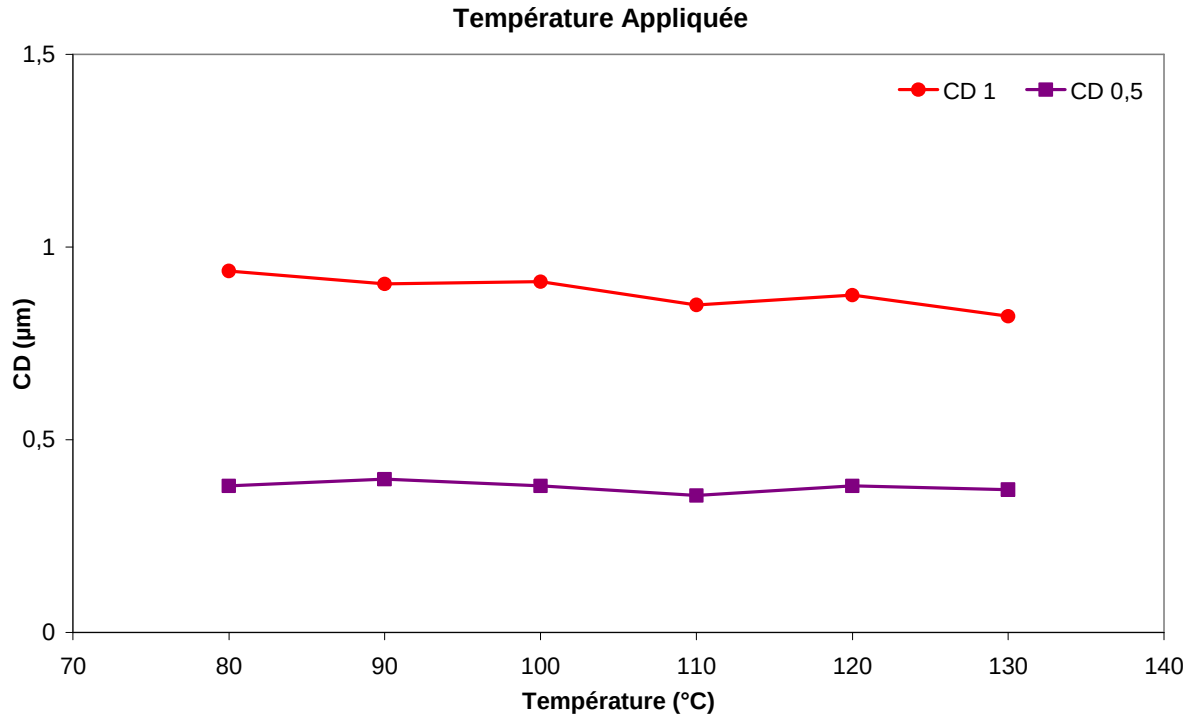


Figure 53 : Graphique présentant l'évolution du CD en fonction de la température appliquée (t = 5 min, e = 225 nm, F= 3000 N).

Il est constaté que la température appliquée à l'ensemble de l'empilement n'a pas d'influence significative sur le CD, ainsi que sur la forme incurvée des parois des motifs. Ceci est vérifié sur l'ensemble des motifs présents sur le moule, indépendamment des dimensions. Le plus surprenant est que l'on observe cet effet de déstabilisation spontanée dès la T_g du polymère (T_g = 80°C). Il a été vérifié qu'aucun phénomène de déstabilisation spontanée ne se produit pour une température inférieure à celle-ci, ce qui est cohérent avec le fait que les chaînes macromoléculaires n'ont alors aucune mobilité. La Figure 54, accompagnée des valeurs du Tableau 1 (et du schéma Figure 55) met en évidence une évolution de la profondeur en fonction de la température. L'incertitude de mesure due au MEB étant de ±10%, ces valeurs ne sont pas très précises. Néanmoins, l'augmentation de la profondeur p et la diminution de l'épaisseur résiduelle h_r sont réelles et clairement visibles sur les images MEB en coupe de la Figure 54.

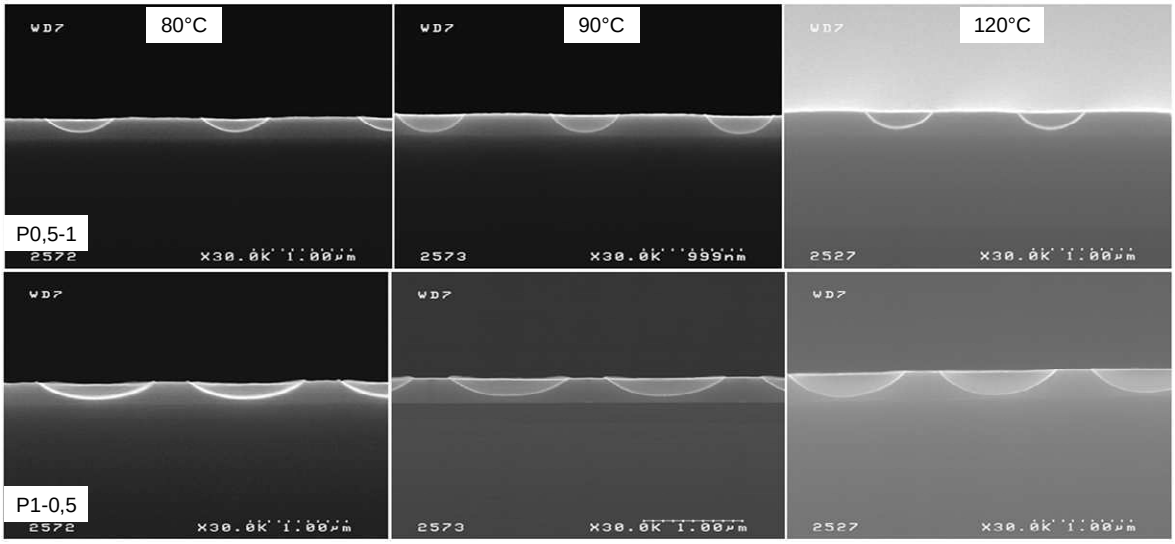


Figure 54 : Images MEB en coupe des structures P 0,5-1 et P 1-0,5 pour T = 80°C, 90°C et 120°C (t = 5 min, e = 225 nm).

Les mesures de hauteur des motifs (h) et d'épaisseur résiduelles (h_r) ont été réalisées à partir des images MEB à l'aide du logiciel *PCI4 viewer*. Celui-ci nous a permis de faire les mesures à partir du grossissement des structures pour obtenir des valeurs plus précises. Les valeurs exposées dans les tableaux et sur les graphiques sont tout de même accompagnées d'une incertitude ; cette dernière étant à la fois induite par le microscope et par la mesure réalisée ensuite sur le logiciel. Pour essayer de diminuer cette incertitude, des mesures ont été réalisées sur plusieurs photos (au moins quatre) et une moyenne de celles-ci est présentée.

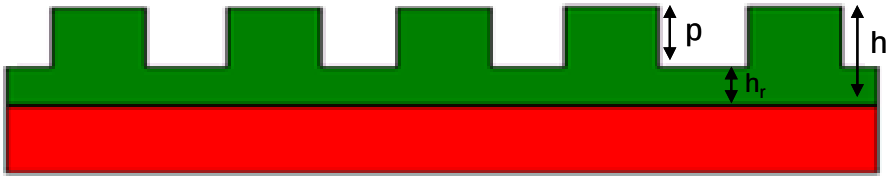


Figure 55 : Schéma présentant la hauteur des motifs (h), épaisseur résiduelle (h_r) et profondeur des structures (p).

T (°C)	p0,5-1			p1-0,5		
	h (nm)	h_r (nm)	**p (nm)**	h (nm)	h_r (nm)	**p (nm)**
80	210	68	**142**	253	65	**188**
90	223	37	**186**	257	62	**195**
120	244	56	**188**	305	47	**258**

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des dimensions caractéristiques des structures : hauteur des motifs (h), épaisseur résiduelle (h_r) et profondeur des structures (p) pour les motifs P 0,5-1 et P 1-0,5 pour T = 80°C, 90°C et 120°C (t = 5 min, e = 225 nm).

Ces premières constatations montrent que, pour obtenir des motifs par déstabilisation spontanée, il est nécessaire d'être au moins à la T_g du polymère, et que la température a une influence sur la hauteur des motifs. La Figure 56 présente l'évolution de la hauteur des motifs en fonction de la température : la profondeur augmente avec la température, ce qui est cohérent

avec la diminution de la viscosité et la plus grande mobilité des macromolécules. Le tracé des lignes entre les différents points est juste un guide pour le lecteur et ne correspond pas à un véritable fit

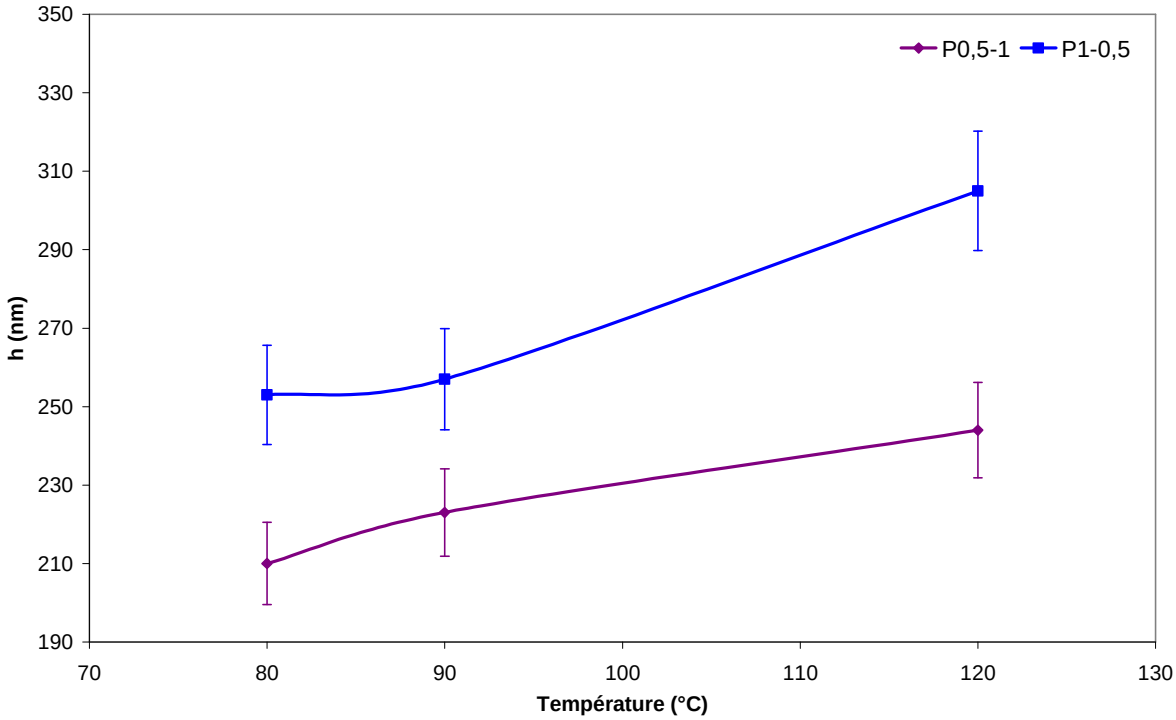


Figure 56 : Evolution de la hauteur des motifs en fonction de la température pour un temps de contact de 5 minutes.

Par contre, les motifs sont reproduits de façon uniforme quelque soit la température et le profil incurvé n'est en rien modifié. L'apparition homogène des motifs est à mettre en relation avec des travaux antérieurs réalisés au laboratoire [1].

Ces derniers [1] avaient pour but d'étudier l'apparition de défauts de type ponts capillaires (défauts micrométriques), tels que présentés au cours du chapitre 1, en fonction de la température et en fonction de la distance polymère-moule. L'influence de ce dernier paramètre sera présentée plus loin. Les résultats sont résumés sur la Figure 57, qui présente le nombre de défauts micrométriques en fonction de la distance polymère-moule et en fonction de la température. Le comportement d'un film de résine NEB22 d'épaisseur 200 nm face à un moule présentant des cavités de différentes profondeurs a été observé (t = 5 min, F = 5000 N). Le graphique Figure 57 met en avant le fait que pour une distance *d* donnée, le nombre de défauts micrométriques est indépendant de la température dans la gamme 105°C - 125°C. L'accord entre ces observations et notre étude nous permet de conclure qu'une température suffisamment élevée est nécessaire à la déstabilisation spontanée du polymère, qu'elle soit de nature micrométrique ou nanométrique, mais que ce paramètre n'influence pas l'apparition des motifs une fois la température de transition vitreuse atteinte.

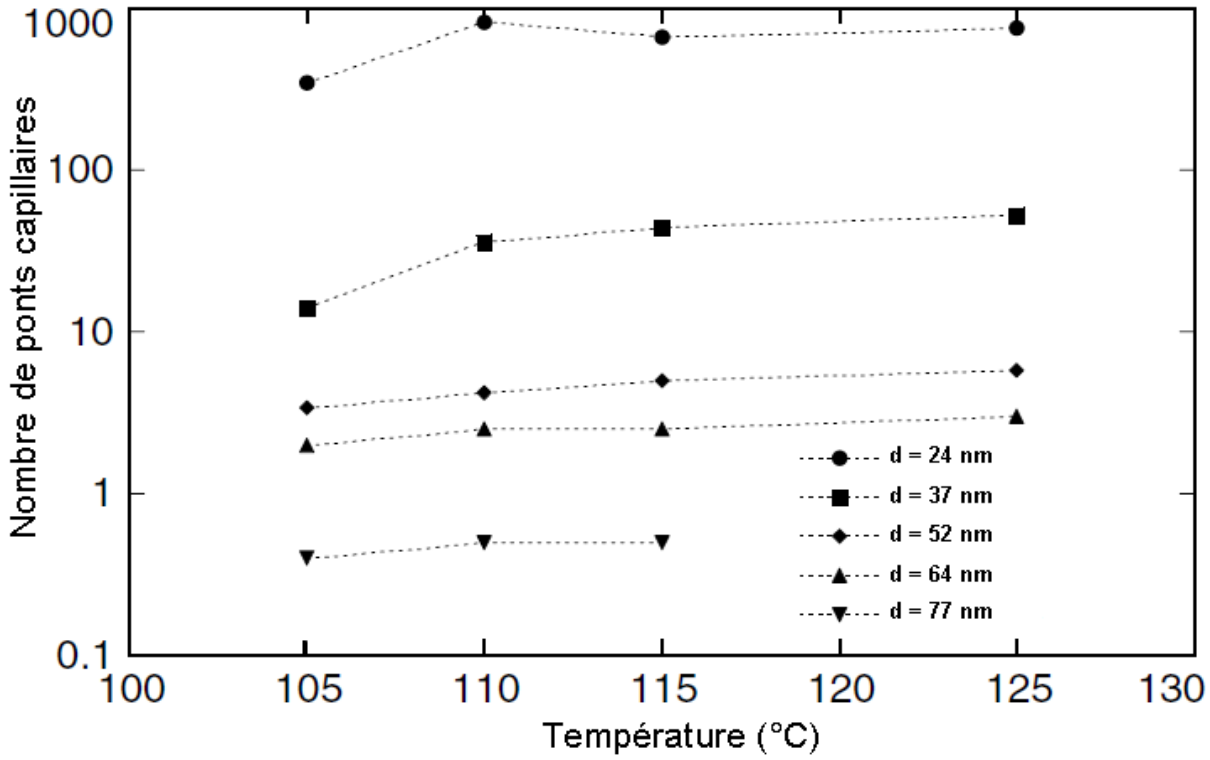


Figure 57 : Nombre de défauts micrométriques en fonction de la température pour différentes distances polymère - moule *d* [1].

L'application d'un gradient de température de 100°C amène à la même conclusion que pour un gradient nul, et ce quel que soit le sens du gradient avec une chauffe au niveau du substrat ou du moule. Il n'y a pas d'influence significative de ce gradient sur le CD, sur le profil incurvé des structures ou sur la hauteur de motifs.

2.3 Conclusion

Nous avons montré que l'application d'un gradient de température n'est pas nécessaire pour obtenir une structuration spontanée du polymère, ce qui est en contradiction avec la littérature [4, 5, 6]. Les principales différences avec ces études viennent des conditions expérimentales et plus particulièrement de l'épaisseur du film déposé et la nature de celui-ci qui est dans la plupart des cas inférieure ou égale à 100 nm. Il est connu que le démouillage spinodal peut se produire pour des couches fines (≤ 100 nm). Les CD et les profils sont indépendants de la température si elle est supérieure à la T_g du polymère. La structuration spontanée observée dès la T_g du polymère n'a jamais été reportée dans la littérature à ce jour. La déstabilisation spontanée requiert la mobilité des chaines macromoléculaires du polymère, ceci se produisant à des températures supérieures à la T_g. La diminution de la viscosité pour des températures plus élevées n'influence pas la formation des motifs, mais a un impact sur l'évolution de la hauteur des profils. L'augmentation de la mobilité des chaines (due à la diminution de la viscosité) permet un meilleur mouvement du polymère sous les protrusions du moule et se traduit par une hauteur des motifs qui augmente.

De plus la cinétique de la formation des structures n'est pas connue. En ce qui concerne les essais de structuration face à un moule plan [4, 5], l'ensemble moule - substrat a été laissé toute la nuit avant d'être refroidi à température ambiante ; dans le cas de l'utilisation d'un moule

structuré [6], aucune indication de temps n'a été donnée. On ne peut donc pas faire de comparaison sur la potentielle cinétique de diffusion de la chaleur entre la littérature et nos résultats. Ceci démontre que la formation spontanée de motifs même si elle requiert une mobilité des chaînes, et donc une certaine température, n'est pas due aux phénomènes thermiques et que d'autres paramètres sont à étudier.

3 Influence de l'épaisseur du film

Nous présentons dans cette partie l'influence de l'épaisseur du film dans le cas d'une température homogène au niveau de l'empilement. La Figure 58 représente l'évolution du CD en fonction de l'épaisseur du film, qui varie de 55 nm à 430 nm. Cette étude a été faite avec un temps de contact de 5 minutes et à une température de 120°C ($\Delta T = 0°C$). Ce graphique permet de voir qu'il n'y a pas d'influence significative de l'épaisseur (pour la gamme étudiée) sur le CD. De même, il n'y a pas d'influence sur la forme incurvée des profils, comme montré sur les images MEB de la Figure 59 pour une épaisseur supérieure à 145 nm. En ce qui concerne les épaisseurs les plus fines, des images en coupe sont présentées Figure 60. Le profil est beaucoup moins incurvé, ceci étant dû à la fine épaisseur de la couche et peut être aussi au démouillage (qui peut se produire pour des couches aussi fines ≤ 100 nm), le même type de profil est observé pour une épaisseur de 55,6 nm.

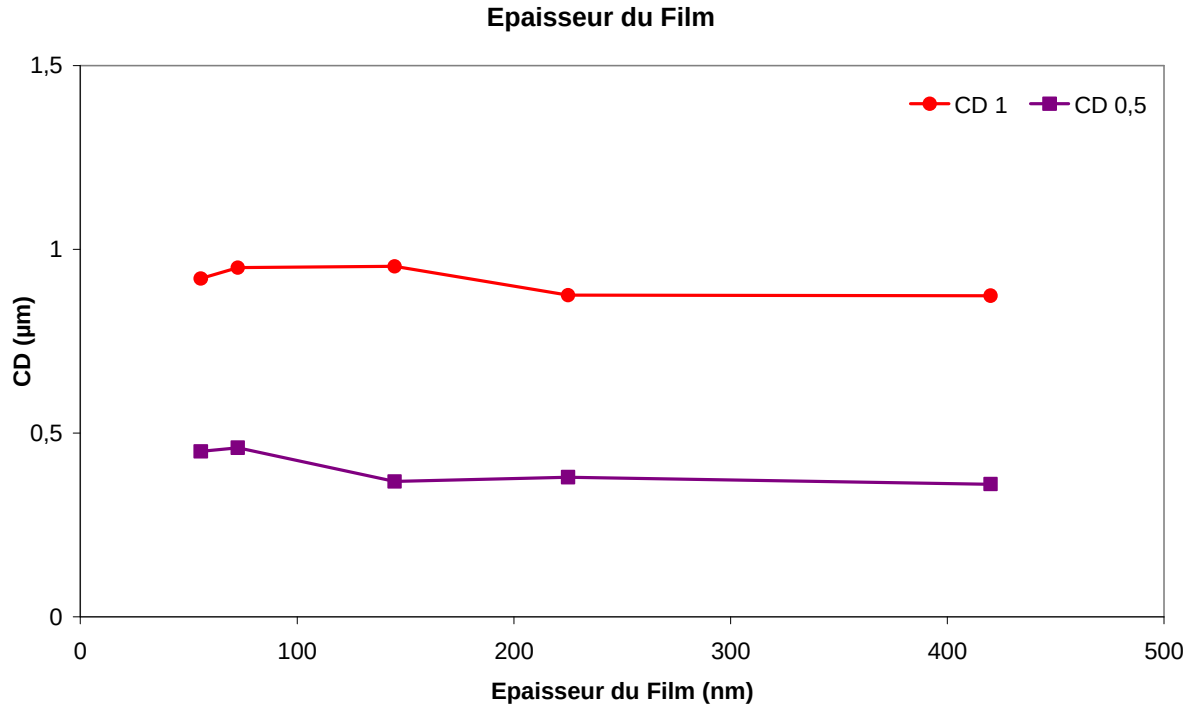


Figure 58 : Graphique présentant l'évolution du CD en fonction de l'épaisseur du film (T = 120°C, t = 5 min, F = 3000 N).

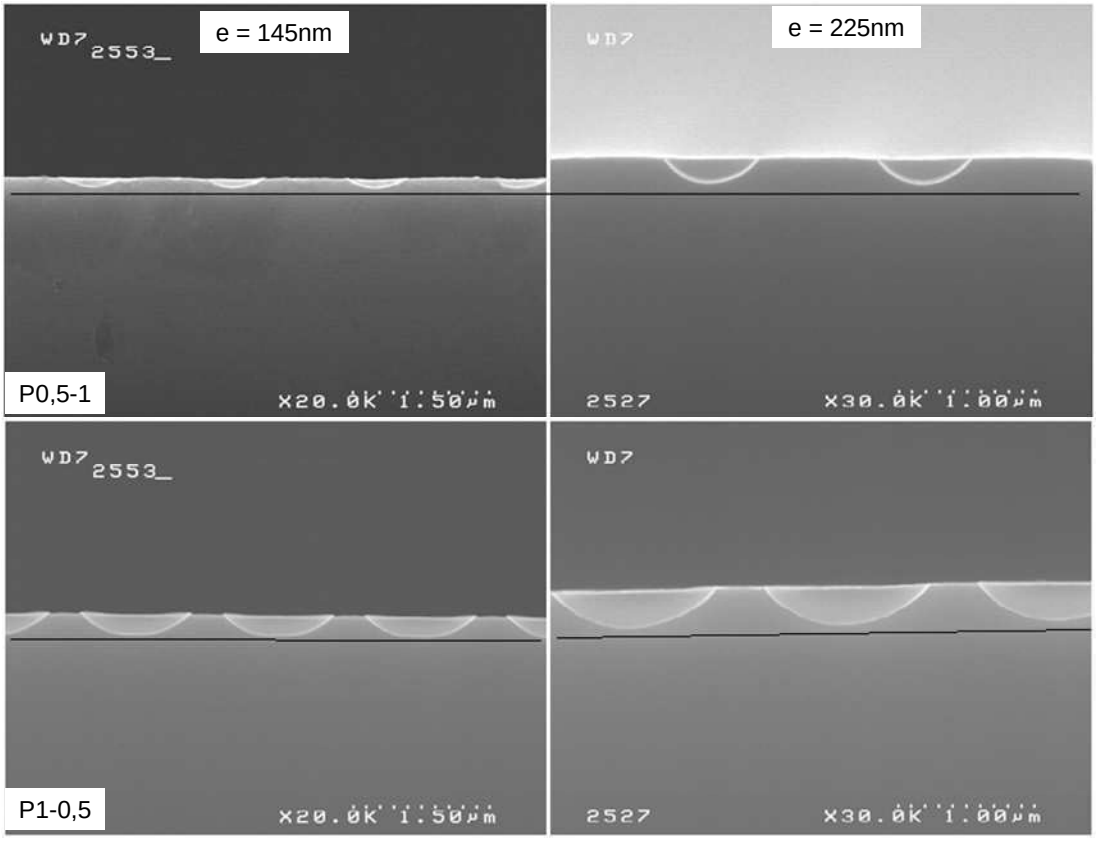


Figure 59 : Images MEB en coupe des structures P 0,5-1 et P 1-0,5 pour e = 145 nm et e = 225 nm (T = 120°C, t = 5 min, F = 3000 N).

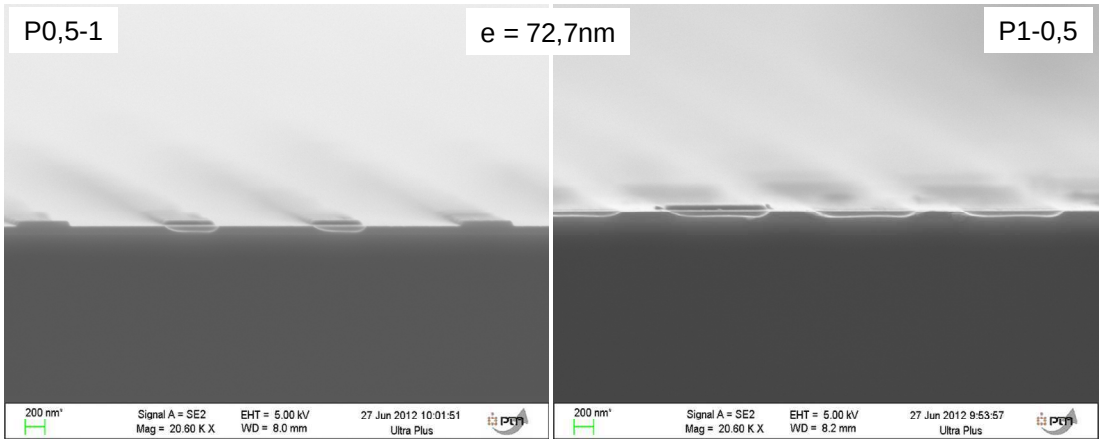


Figure 60 : Images MEB en coupe des structures P 0,5-1 et P 1-0,5 pour e = 72,7 nm (T = 120°C, t = 5 min, F = 3000 N).

Sur la gamme d'épaisseur 72,7 nm – 225 nm, nous pouvons constater que l'épaisseur résiduelle (h_r) dépend du design des motifs, et non de l'épaisseur de résine déposée. Plus l'épaisseur du film est grande, plus la hauteur de motifs augmente sans impacter l'épaisseur résiduelle, ce qui induit une profondeur plus importante. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 2. L'épaisseur résiduelle est plus faible pour des épaisseurs inférieures à 100 nm, effet dû à une quantité de matière moins importante et/ou un début de démouillage.

e (nm)	p0,5-1			p1-0,5		
	h (nm)	h_r (nm)	**p (nm)**	h (nm)	h_r (nm)	**p (nm)**
55,6	56	36	**20**	///		
72,7	75	27	**48**	82	36	**46**
145	160	56	**104**	229	38	**191**
225	244	56	**188**	305	47	**258**

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des dimensions caractéristiques des structures : hauteur des motifs (h), épaisseur résiduelle (h_r) et profondeur des structures (p) pour les motifs P 0,5-1 et P 1-0,5 pour e = 55,6 nm, 72,7 nm, 145 nm et 225 nm (T = 120°C, t = 5 min, F = 3000 N).

4 Influence du temps de contact

Nous présentons dans cette partie l'influence du temps de contact (entre le moule et le substrat) sur la structuration spontanée, dans le cas d'une température homogène au niveau de l'empilement. Les différents temps de contact étudiés sont : 5 minutes, 15 minutes, 2 heures et 3 heures. Pour cette étude, la température appliquée est de 120°C ($\Delta T = 0°C$) et l'épaisseur de polymère 225 nm. Les images MEB présentées Figure 61 montrent que le profil des motifs est modifié. Les parois deviennent de plus en plus verticales avec l'augmentation du temps de contact. En conséquence, l'épaisseur résiduelle diminue et devient presque nulle au bout de 2 heures. L'essai effectué pour un temps de contact de 3 heures n'apporte pas d'indications supplémentaires concernant cette évolution. Nous pensons que l'évolution du profil serait plus lente à la T_g du polymère, dû à une viscosité plus élevée. Le Tableau 3 présente ces valeurs d'épaisseur résiduelle.

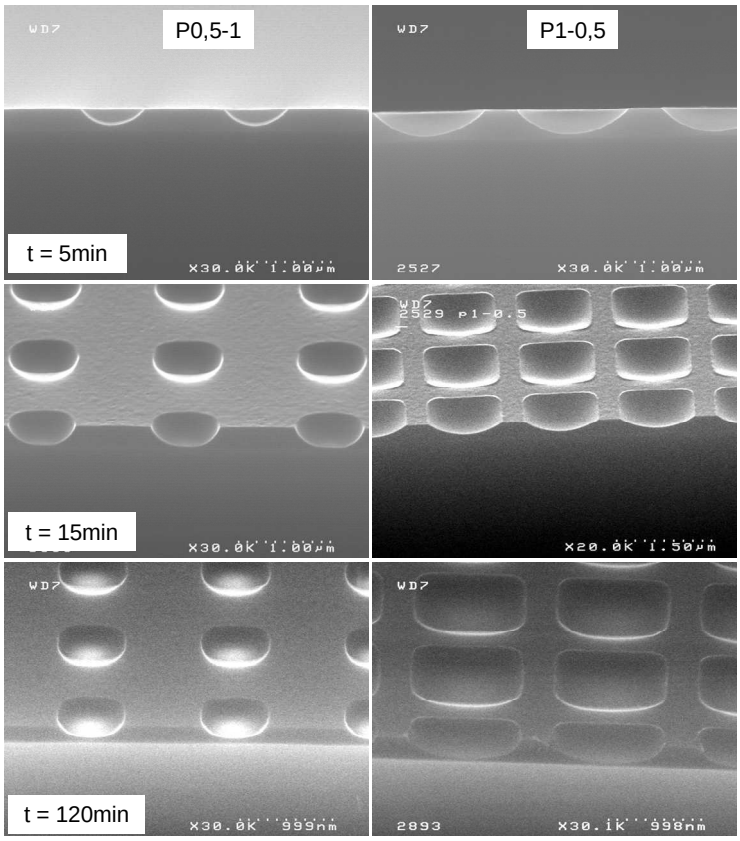


Figure 61 : Images MEB en coupe des structures P 0,5-1 et P 1-0,5 pour t = 5 min, 15 min et 120 min (T = 120°C, e = 225 nm, F = 3000 N).

	t (min)	p0,5-1			p1-0,5		
		h (nm)	h_r (nm)	**p (nm)**	h (nm)	h_r (nm)	**p (nm)**
120 °C	*5*	*244*	*56*	***188***	*305*	*47*	***258***
	15	247	30	**217**	288	81	**207**
	120	*221*	*15*	***206***	*234*	*54*	***180***
	180	207	46	**161**	243	41	**202**
90°C	*5*	*223*	*37*	***186***	*257*	*62*	***195***
	120	*192*	*44*	***148***	*206*	*105*	***101***

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des dimensions caractéristiques des structures : hauteur des motifs (h), épaisseur résiduelle (h_r) et profondeur des structures (p) pour les motifs P 0,5-1 et P 1-0,5 pour t = 5 min, 15 min, 120 min et 180 min à T = 120 °C et pour t = 5 min et 120 min à T = 90°C (e = 225 nm, F = 3000 N).

Un essai a été effectué pour une température légèrement supérieure à la T_g (T = T_g + 10°C = 90°C) pour un temps de contact de 2 heures. Les images MEB présentées Figure 62 et accompagnées du Tableau 3 permettent de confirmer l'hypothèse émise précédemment concernant l'évolution de la cinétique pour une température se rapprochant de la T_g. Nous pouvons noter que pour des temps courts la différence de cinétique entre les deux températures est beaucoup moins nette que pour des temps longs (i.e. 5 minutes et 2 heures).

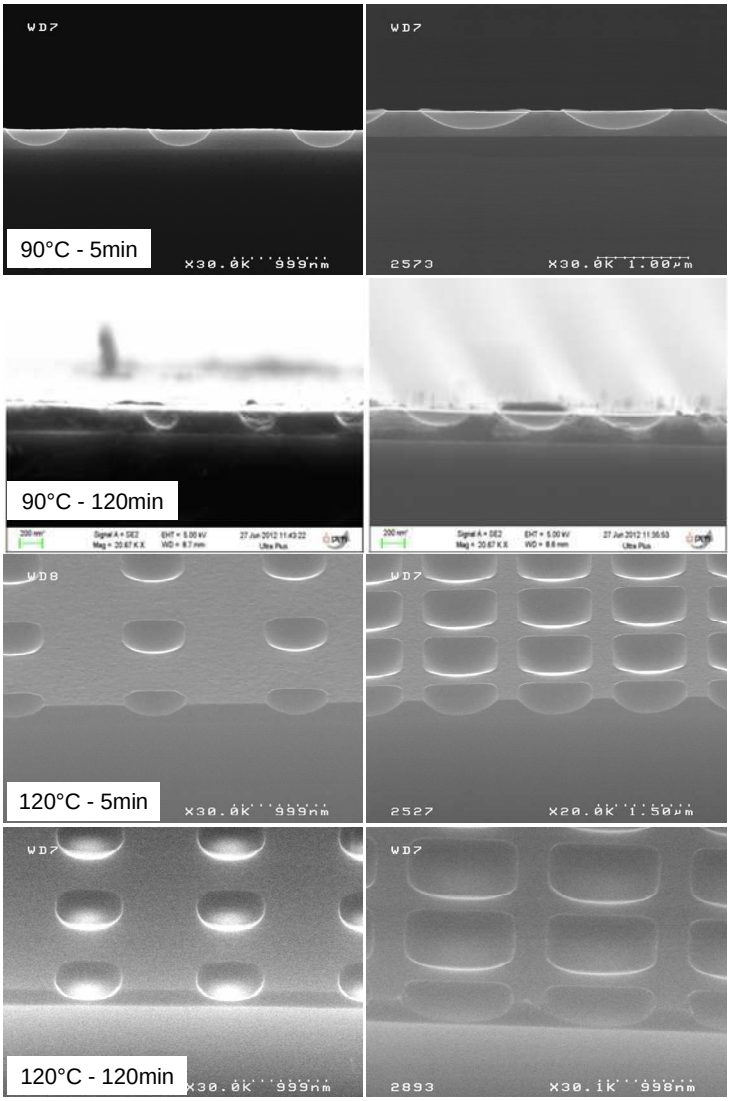


Figure 62 : Images MEB en coupe des structures P 0,5-1 et P 1-0,5 pour T = 90°C, t = 5 min - T = 90°C, t = 120 min - T = 120°C, t = 5 min - T = 120°C, t = 120 min (e = 225 nm, F = 3000 N).

La Figure 63 présente l'évolution de la hauteur des motifs en fonction du temps pour deux températures différentes. Le tracé des lignes entre les différents points est juste un guide pour le lecteur et ne correspond pas à un véritable fit. L'augmentation du temps de contact entraine une diminution de la hauteur des motifs (et donc de la profondeur de la partie incurvée). Dans le cas des structures de type P0,5-1, pour un temps de contact de 2 heures à une température T = 120°C, la profondeur des motifs augmente alors que leur hauteur diminue. Cette observation peut s'expliquer par la mise à nu du silicium, ce qui n'est pas remarqué pour l'autre type de structure ou les autres essais. L'augmentation de la température permettrait une cinétique plus rapide et peut expliquer ce résultat en comparaison des essais réalisés à T = 90°C. Quant à la différence avec les structures P1-0,5, elle peut s'expliquer par la plus faible quantité de matière nécessaire à la réalisation de grille de 0,5 µm, comparé à des grilles de 1 µm, ce qui n'entraine pas une mise à nu du silicium.

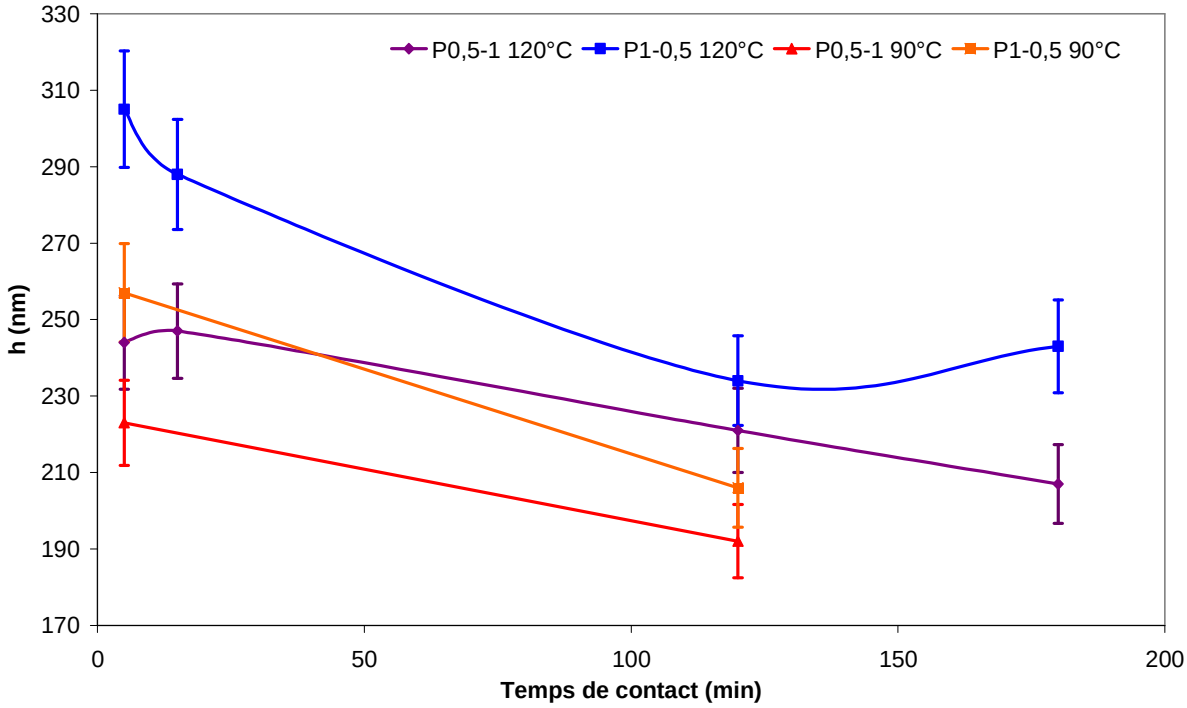


Figure 63 : Evolution de la hauteur des motifs en fonction du temps de contact pour les températures de chauffe de 90°C et 120°C.

Dans la littérature, les temps d'obtention de structuration spontanée ne sont pas indiqués de manière précise [8, 49, 50], mais ils sont généralement longs [4, 5, 7, 42, 51, 52] (au moins 30 minutes et pouvant aller jusqu'à plusieurs heures). Ces observations sont autant faites pour des moules plans [4, 5, 7, 42, 49, 51] que pour des moules structurés [7, 8, 50, 52]. Nous avons pu avoir une structuration spontanée dès 5 minutes de procédé, ce qui est prometteur pour des applications potentielles, même si les flancs des structures ne sont pas verticaux et ne permettraient pas le transfert des motifs par gravure. Pour des temps de contact plus longs (120 minutes ou 180 minutes), il est possible d'observer un profil de structures beaucoup plus vertical.

Il n'y a donc pas d'influence significative du temps de contact sur la formation des motifs par déstabilisation spontanée mais une amélioration du profil des structures est observée avec l'augmentation de celui-ci. Le point positif a été d'observer cette structuration spontanée pour

des temps de procédés courts. La diminution de la hauteur des motifs observée avec l'augmentation du temps de contact est difficile à comprendre mais sera expliqué plus loin dans ce chapitre (paragraphe 5.3).

5 Influence de la distance polymère - moule

La distance *d* qui existe entre le polymère et le moule a une importance pour la structuration spontanée du polymère. Les études réalisées au laboratoire sur le phénomène des défauts micrométriques [1, 45, 47] ont montré que le paramètre clé de l'apparition de ceux-ci était la distance d. Dans une grande partie des études faites sur la formation de défauts micrométriques plus ou moins organisés [49, 50], sur l'influence de l'application d'un gradient de température [4, 5, 6] ou d'un gradient électrique [7], le moule plan ou structuré contient systématiquement un espaceur qui est sensé contrôler cette distance. *Schäffer et al* [5, 6] ont réalisé des espaceurs en oxyde de silicium [6] ou dioxyde de silicium [5] (Figure 48 et Figure 49) pouvant varier de 100 nm à 600 nm [6] ou de 170 nm à 220 nm [5]. Les études de *Chou et a*l concernant les procédés LISA [49] et LISC [50] et utilisant des espaceurs n'ont pas détaillé le moyen de fabrication de ceux-ci (Figure 22 et Figure 28). Par contre, des travaux menés en collaboration avec *Chou* [8, 51] et utilisant des espaceurs ont présentés la façon de réaliser ces espaceurs (Figure 64 et Figure 65). *Deshpande et al* [51] ont fabriqué l'espaceur en aluminium de 220 nm de hauteur par évaporation au travers d'un masque « pochoir ». Les structures du masque étant déjà réalisées, elles ont été protégées par ce masque permettant la déposition de l'aluminium uniquement au niveau des positions voulues. *Lei et al* [8] ont utilisé le même procédé, mais les espaceurs sont en SiO_2.

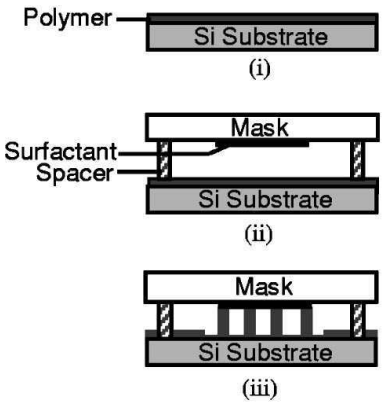


Figure 64 : Schéma présentant le phénomène LISA : (a) une fine couche de PMMA est déposée par centrifugation sur une plaque de silicium plan, (b) un masque avec des protrusions est placé à une certaine distance du film de PMMA séparé par un espaceur, (c) au cours du cycle chauffage – refroidissement, le film de PMMA s'auto-organise en une structure périodique de piliers sous les protrusions du masque) [51].

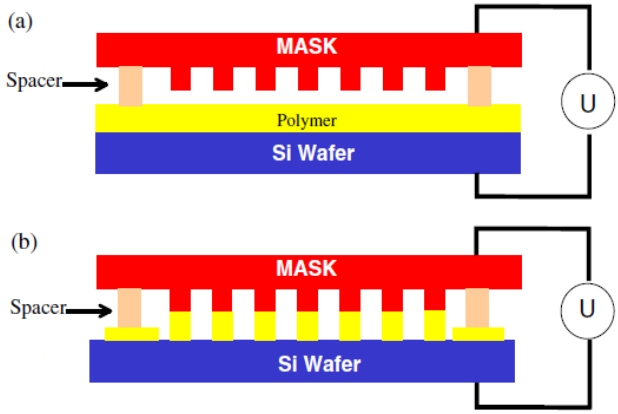
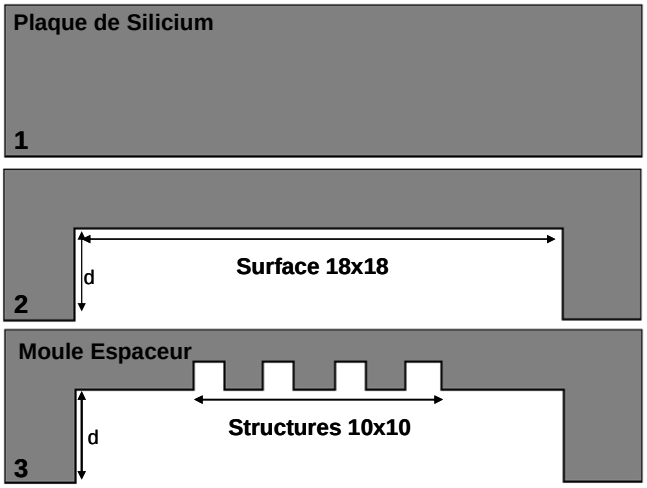


Figure 65 : Schéma représentatif du dispositif expérimental pour l'obtention du phénomène LISC : (a) un masque avec des motifs est placé à une certaine distance au dessus du polymère et un champ électrique est appliqué, (b) l'ensemble est chauffé à 140°C et le film polymère « s'auto-construit » sous la forme de motifs identiques à ceux présents sur le masque [8].

5.1 Fabrication des « moules espaceurs »

Nous avons fabriqué des moules avec différents espaceurs par lithographie optique à 248 nm et gravure plasma au CEA-LETI sur des plaques de silicium 200 mm (8’’). La fabrication de ces moules se fait en plusieurs étapes (comme représenté sur la Figure 66) :

- Plaque de silicium 8’’ vierge (1)
- Dépôt d’une résine et insolation de plusieurs surfaces (18x18) mm² réparties sur la plaque
- Gravure des surfaces (18×18) mm² à différents temps de gravure pour avoir différentes profondeurs (qui correspondent à la distance *d*) (2)
- Dépôt d’une résine et insolation des structures sur une surface (10×10= mm² à l’intérieur des surfaces (18×18) mm²
- Gravure des structures sur les surfaces (10×10) mm² (la profondeur des motifs obtenus étant de $74{,}3 \pm 2{,}9$ nm) (3)



1- Plaque de Silicium Vierge

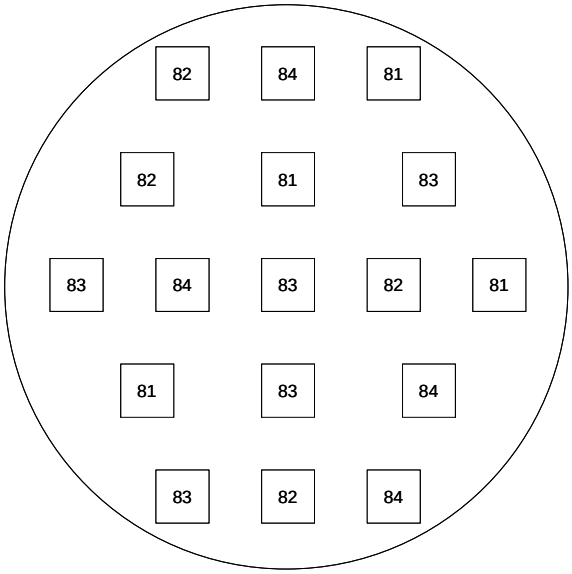
2- Première étape : lithographie et gravure de l’ouverture (18×18) mm² avec un espaceur d

3- Deuxième étape : lithographie et gravure des différentes nanostructures sur une surface (10×10) mm²

Figure 66 : Fabrication des moules à espaceurs.

Les caractéristiques des moules espaceurs sont listées ci-dessous, avec la cartographie des structures du moule donné Figure 67 et la représentation de l’ensemble moule-substrat est donnée Figure 68 :

- d = 50 nm, 80 nm, 100 nm et 150 nm
- les motifs sont des réseaux uniformes de lignes (L) ou de plots (P) iso-denses de largeur 375 nm ou 250 nm (soit des périodes de 750 nm et 500 nm)



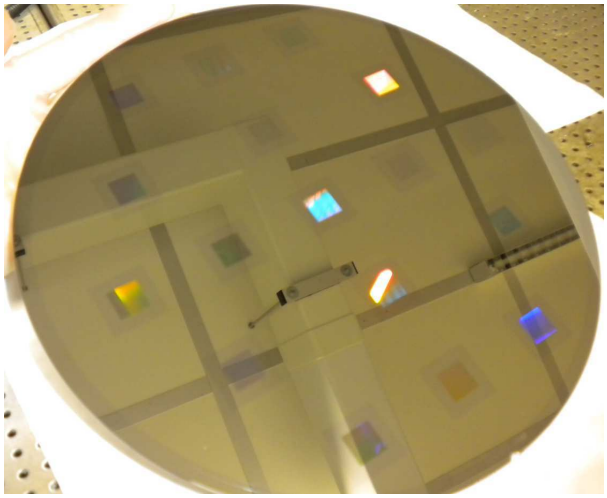


Figure 67 : Représentation de la répartition des différents motifs sur le moule accompagné d'une photographie. 81 : Lignes de 375 nm (période de 750 nm) - 82 : Lignes de 250 nm (période de 500 nm) - 83 : Plots de 375 nm (période de 750 nm) - 84 : Plots de 250 nm (période de 500 nm).

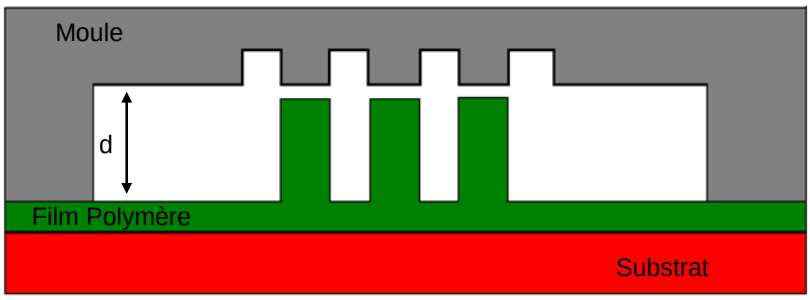


Figure 68 : Schéma de l'ensemble moule - substrat avec un moule espaceur.

Des images MEB des plots de 250 nm pour le moule espaceur 80 nm sont présentées Figure 69. La distance d, qui caractérise l'espaceur, a été mesurée à 77 nm.

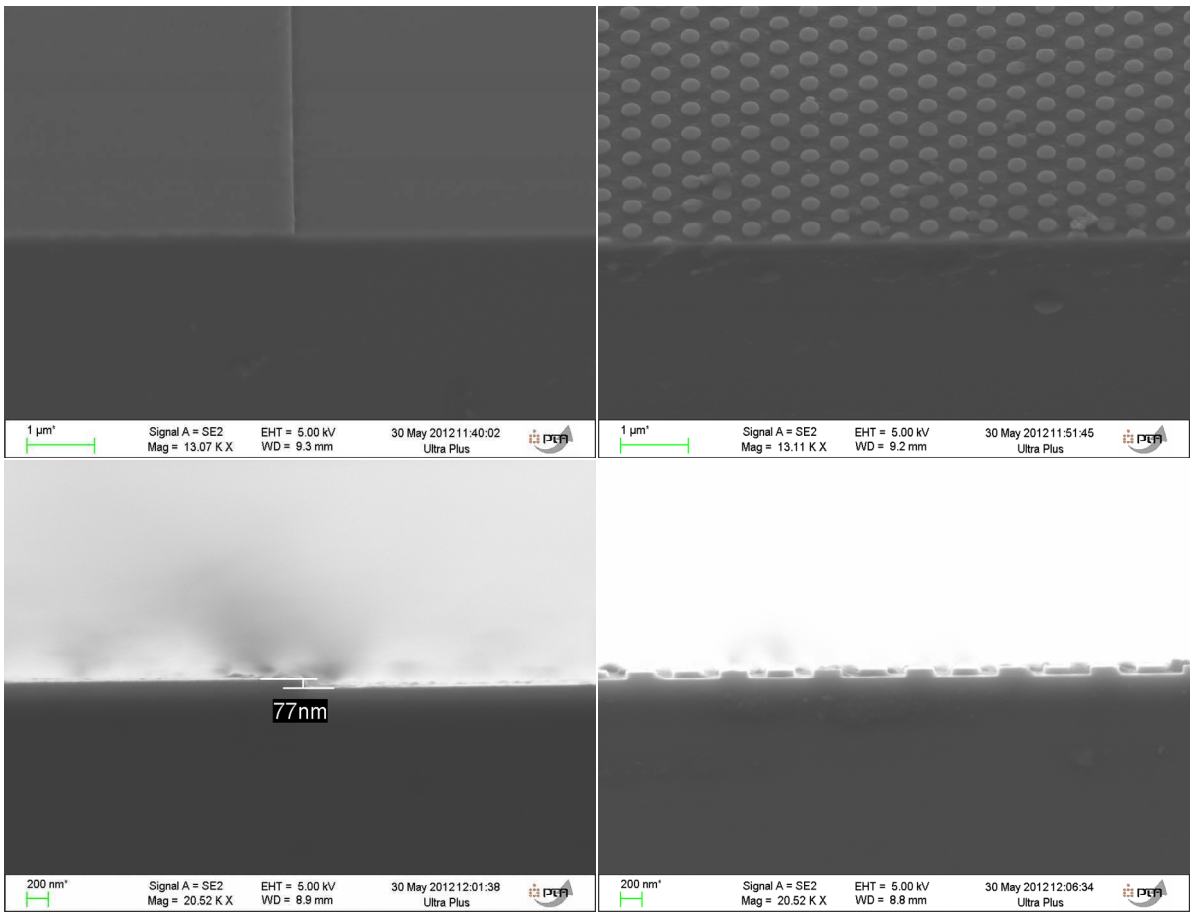


Figure 69 : Images MEB du moule espaceur 80 nm avec le bord de l'espaceur (à gauche) et les plots de 250 nm de diamètre (période 500 nm - à droite).

Nous disposons donc de quatre espaceurs différents pour étudier l'influence de la distance d sur la structuration spontanée du polymère. Les motifs observés pour cette étude sont

principalement ceux correspondants aux plots, car il est plus facile de différencier la duplication positive de la duplication négative pour ce type de motifs.

Par la suite, une autre série de moules espaceurs a été réalisée. La seule variante intervient dans l'étape 3 de la fabrication. Les structures ont été réparties sur toute la surface (18×18) mm² gravée initialement. Les champs de structures (10×10) mm² disponibles pour pouvoir couvrir cette surface étant ceux déjà utilisés précédemment, il a fallu appliquer 4 fois la surface (10×10) mm² autour de la surface (18×18) mm² (Figure 70). Des structures sont donc obtenues sur toute la surface (18×18) mm² et sur une couronne de 1 mm de chaque coté. L'étape 3 bis, correspondant à l'étape 3 pour la première série est donnée Figure 71.

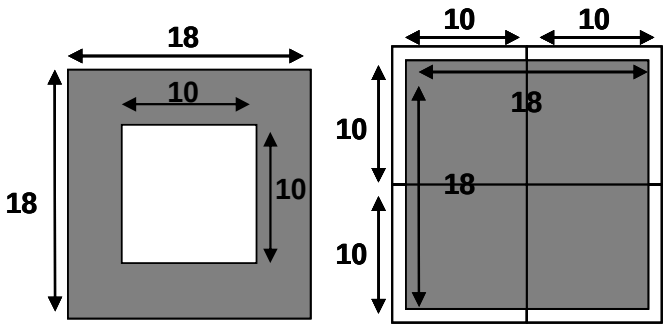


Figure 70 : Vue de dessus de la répartition des structures (10×10) mm² autour de la surface (18×18) mm².

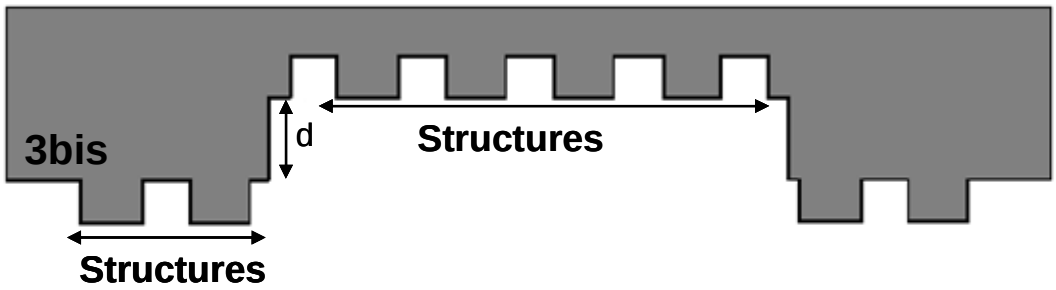


Figure 71 : Visualisation en coupe de la répartition des structures (10×10) mm² autour de la surface (18×18) mm² (contour de 1mm).

5.2 Résultats expérimentaux

Plusieurs essais ont été effectués en faisant varier différents paramètres comme le temps de contact ou la température pour différentes valeurs de *d*. Une structuration complexe a pu être observée au niveau des structures des moules espaceurs et est présentée Figure 72, à l'aide des images MEB et AFM. Cette structure complexe est caractérisée par un état mixte constitué de plots et de trous situés au sommet de surépaisseurs. Les plots et trous réalisés ont un diamètre de 250 nm ou 375 nm. Cette structuration complexe est attribuée à l'apparition de deux états de déstabilisation spontanée : des zones de déstabilisation à l'échelle nanométrique conduisant à des plots, et des zones micrométriques du même type que les ponts capillaires (défauts micrométriques) présentés dans le chapitre 1 qui créent des reliefs dont le sommet est en contact direct avec la surface du moule. Le polymère est alors suffisamment fluide pour remplir les cavités du moule par capillarité, d'où l'apparition de trous, comme présenté schématiquement sur la Figure 73.

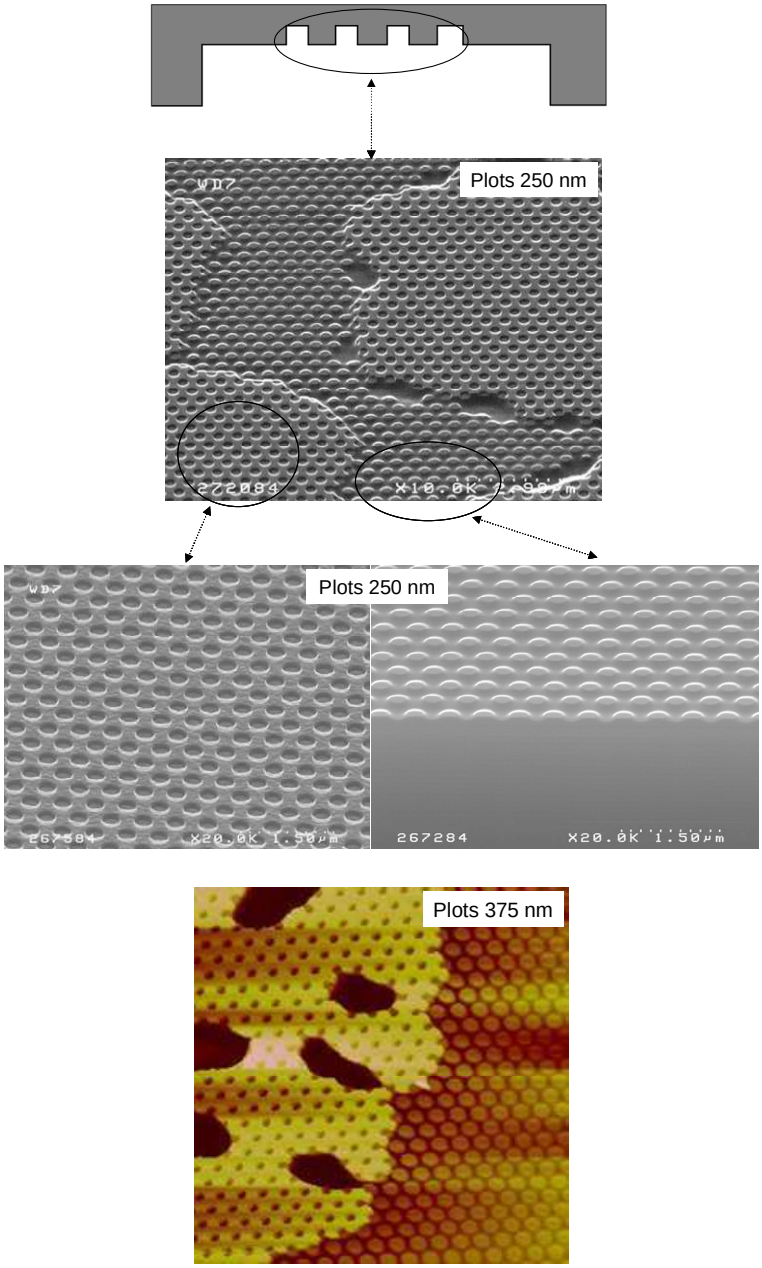


Figure 72 : Images MEB et AFM présentant l'état mixte de déstabilisation spontanée obtenu avec les moules espaceurs.

Trois types de zones structurées sont observés sur la Figure 72 : 1) uniquement des trous, 2) uniquement des plots, 3) état mixte de trous et de plots. Le schéma du profil de cet état mixte (trous dans les défauts micrométriques et plots correspondant à de la nano-impression par déstabilisation spontanée à l'échelle nanométrique) est donné sur la Figure 73. Par contre, il est à noter que la distance polymère - moule d' réellement nécessaire pour avoir une déstabilisation spontanée nanométrique devrait être aux alentours de 80 nm [47]. Ce phénomène est dû à une déformation locale du moule, comme présenté schématiquement sur la Figure 73. Les plots apparaissent là où la distance moule - polymère est favorable. Ce point sera explicité plus en détail dans la suite de cette section. Ceci est en accord avec la littérature [1, 45, 47]. La formation de ces défauts micrométriques pour une distance d'environ 80 nm laisse à penser qu'elle a une origine électrostatique.

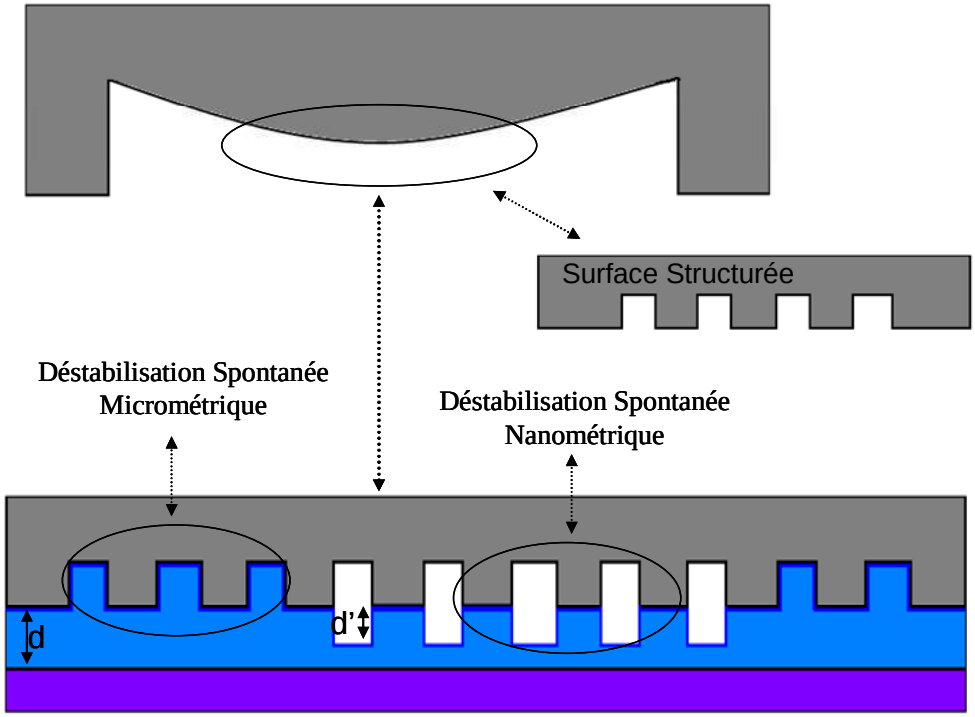


Figure 73 : Schéma représentatif de l'état mixte.

Dans l'étude réalisée par *Lazzarino et al.* [47], la déformation du moule a été révélée par l'observation de la non uniformité de l'épaisseur résiduelle. Cette déformation est observée lorsque les réseaux de structures sont entourés de zones vierges, et dépend de la densité des motifs, une différence importante étant observée entre les motifs denses et les motifs quasi-isolés. Au niveau des zones structurées, la déformation se manifeste sous l'effet de deux forces opposées : la première appliquée sur la face arrière du moule et la seconde, étant la force de réaction induite par le comportement viscoélastique du polymère fondu qui s'oppose à la progression du moule. Cette force de réaction est dépendante de la surface à imprimer. Elle est donc plus importante au niveau des zones denses en motifs que pour les zones moins denses en motifs (c'est-à-dire qu'ils sont isolés). Cette force de réaction induit différentes vitesses de remplissage du moule et ainsi sa déformation. En ce qui concerne l'effet de la déformation du moule au niveau des zones non structurées, elle se traduit par une large surface de contact au centre de la zone. Les contours de cette surface sont caractérisés par la présence de défauts micrométriques, qui se forment quand le moule est situé à quelques dizaines de nanomètres de la surface du polymère. Ce phénomène de déformation a deux conséquences majeures pour la technique de nano-impression : la non-uniformité de l'épaisseur résiduelle selon la dimension des structures qui peut conduire à une perte du contrôle du CD au moment de l'étape de gravure, et la dégradation des structures du moule.

Il est difficile de comprendre l'origine de ce résultat, et les études qui suivent ont pour but de déterminer comment se forme cet état mixte. Des mesures approfondies ont permis de confirmer que les plots ont toujours une hauteur de 80 nm (Figure 74). Cette valeur est en accord avec des travaux antérieurs réalisés au laboratoire [1]. Lors de ces travaux, des cavités de largeur millimétrique avaient été gravées dans du silicium avec des profondeurs de gravure variant de 12 nm à 224 nm. Le nombre de défauts micrométriques a été systématiquement compté en fonction de cette profondeur et les résultats sont présentés sur la Figure 75. Aucune structuration n'apparaît pour une profondeur de moule supérieure à 77 nm. Cette valeur est en accord avec les 80 nm que nous avons mesurés. Cependant, le nombre de ponts augmente pour

des profondeurs plus faibles et l'évolution est significative pour une profondeur inférieure à 40 nm.

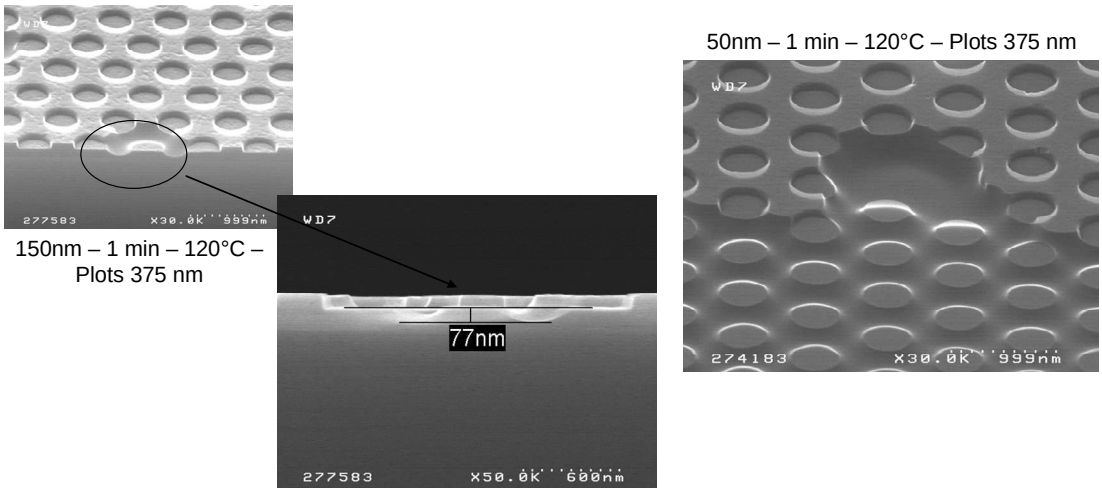


Figure 74 : Mesure de la hauteur des plots obtenus par déstabilisation spontanée et présents au niveau d'un état mixte.

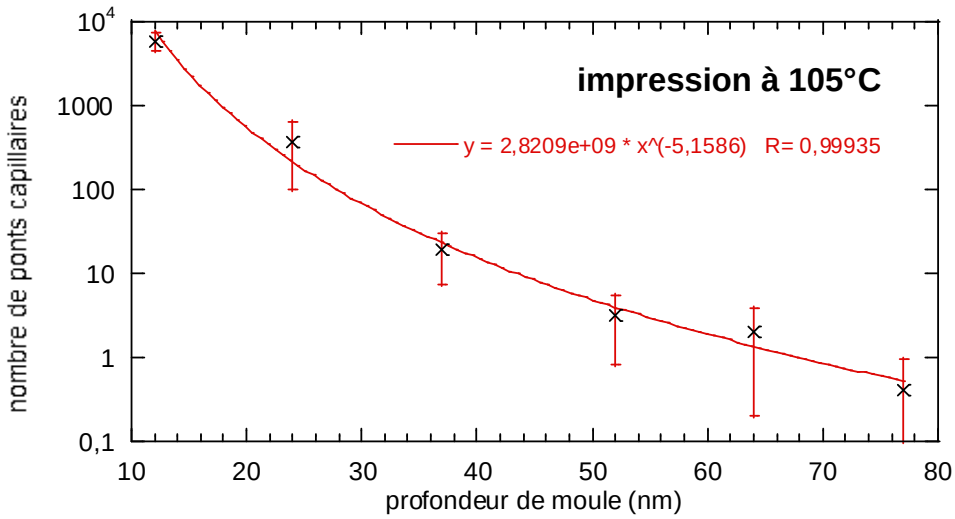


Figure 75 : Nombre de défauts micrométriques en fonction de la profondeur du moule [1].

Le but de cette partie est principalement d'étudier l'influence de la distance d sur la présence respective de plots et de trous issus du remplissage des cavités du moule. L'objectif est de déterminer dans quel ordre sont formés les différents motifs. Les résultats sont présentés sur les images MEB des Figure 76, Figure 77 et Figure 78. Globalement, il est possible de voir que l'augmentation de la distance d permet d'obtenir plus de plots. La Figure 76 présente les images MEB pour une température de 80°C, un temps de contact d'une minute et pour des distances *d* de 50 nm et 150 nm. Celles-ci sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon. Pour une distance de 150 nm, seuls des plots sont observés, certains n'étant même pas encore totalement formés, alors que pour une distance de 50 nm, des réseaux de trous sont également observés. Le même type de comparaison est fait pour une température de 120°C et un temps de contact de 5 minutes sur les Figure 77 et Figure 78. Les plots de 375 nm et de 250 nm sont présentés ici. Pour la distance 50 nm, nous observons principalement des trous et des zones sans structures, où le polymère a démouillé jusqu'au substrat. Pour la distance 150 nm, il est possible de remarquer une déstabilisation micrométrique dans laquelle les motifs ont été imprimés (trous), ainsi qu'une déstabilisation nanométrique (plots) entre les défauts

micrométriques. Ces résultats confirment bien que la distance *d* joue un rôle sur la nature de la déstabilisation spontanée obtenue (nano ou micrométrique). L'augmentation de cette distance favorise l'observation d'une déstabilisation spontanée à l'échelle nanométrique. Néanmoins, une trop grande distance rendrait impossible toute déstabilisation.

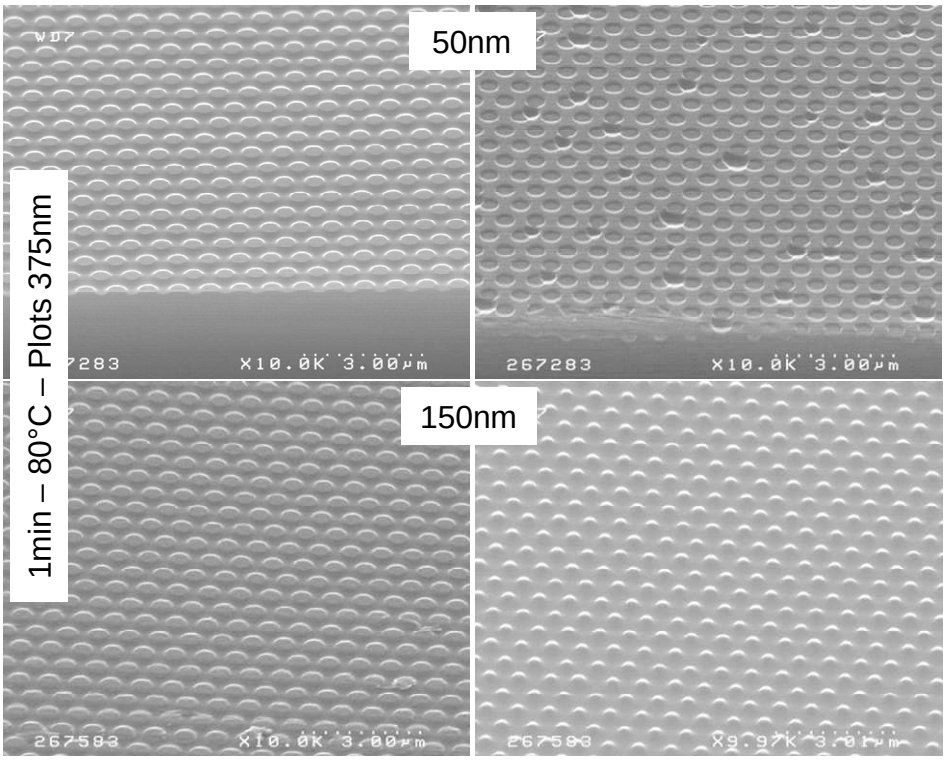


Figure 76 : Images MEB des structures obtenues face aux plots 375 nm pour t = 1 min, T = 80°C, et d = 50 nm ou 150 nm.

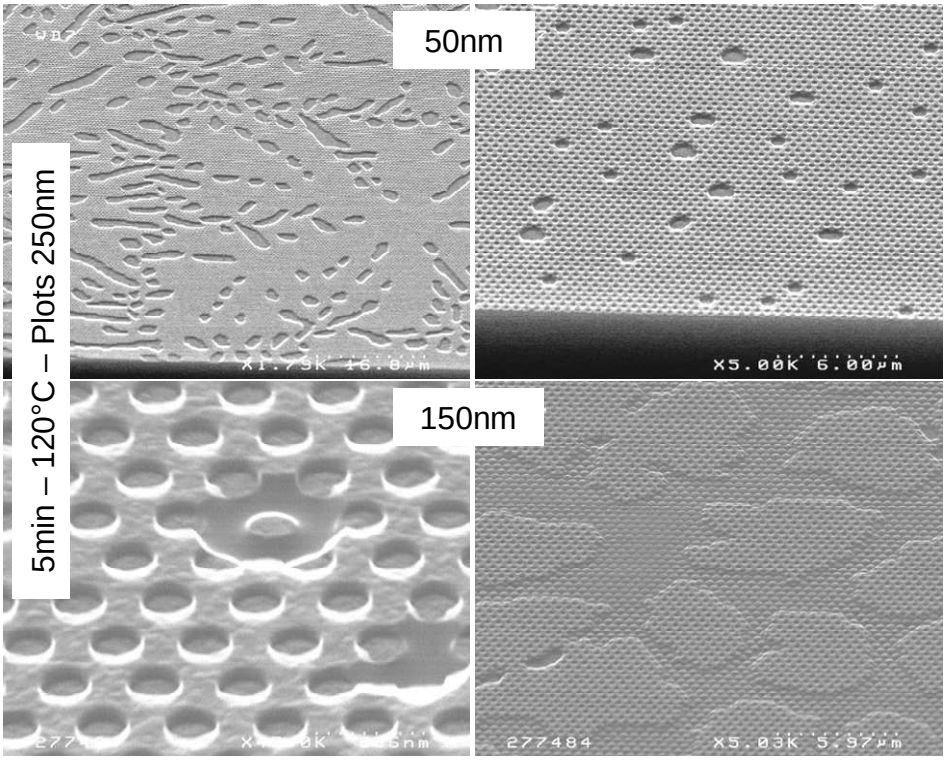


Figure 77 : Images MEB des structures obtenues face aux plots 250 nm pour t = 5 min, T = 120°C, et d = 50 nm ou 150 nm.

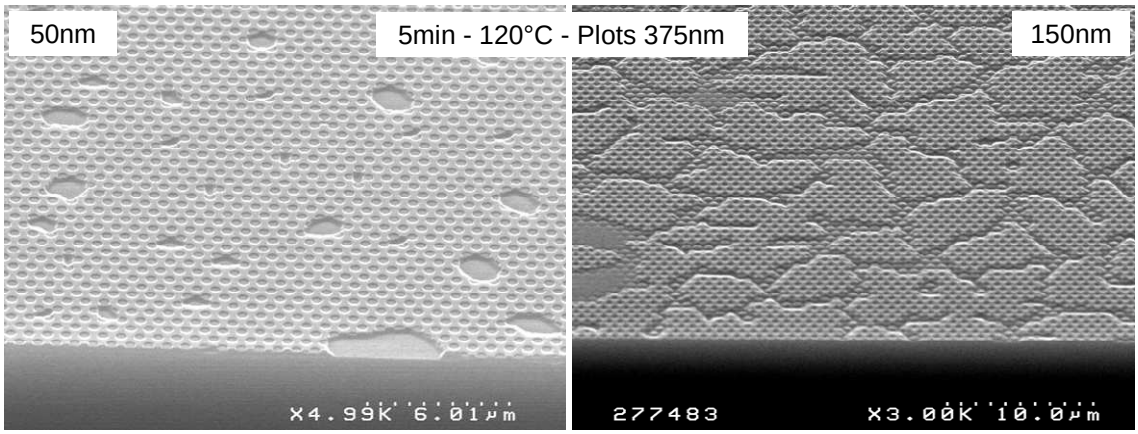


Figure 78 : Images MEB des structures obtenues face aux plots 375 nm pour t = 5 min, T = 120°C, et d = 50 nm ou 150 nm.

Nous pouvons aussi, pour un espaceur donné, étudier l'influence de la température et du temps de contact. La Figure 79 permet de comparer ce qui se passe à 80°C et 120°C. A 80°C apparaissent seulement des plots homogènes, alors qu'un état mixte de plots, trous et zones de démouillage est observé à 120°C. La Figure 80 présente l'effet du temps à 120°C. Des zones de plots sont visibles après un temps de contact de 1 minute. Quand cette durée est augmentée à 5 minutes, n'apparaissent plus que des trous entrecoupés de zones de démouillage.

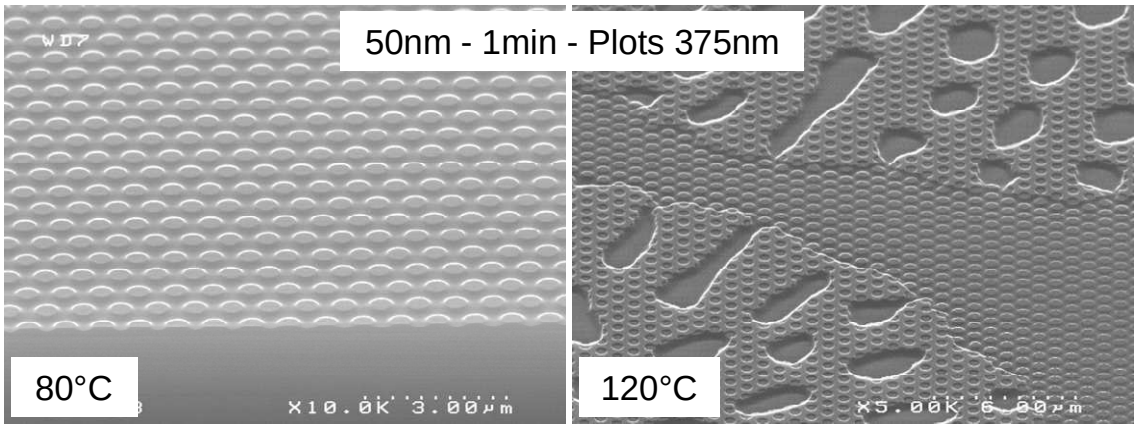


Figure 79 : Images MEB des structures obtenues face aux plots 375 nm pour t = 5 min, d = 50 nm et T = 80°C ou 120°C.

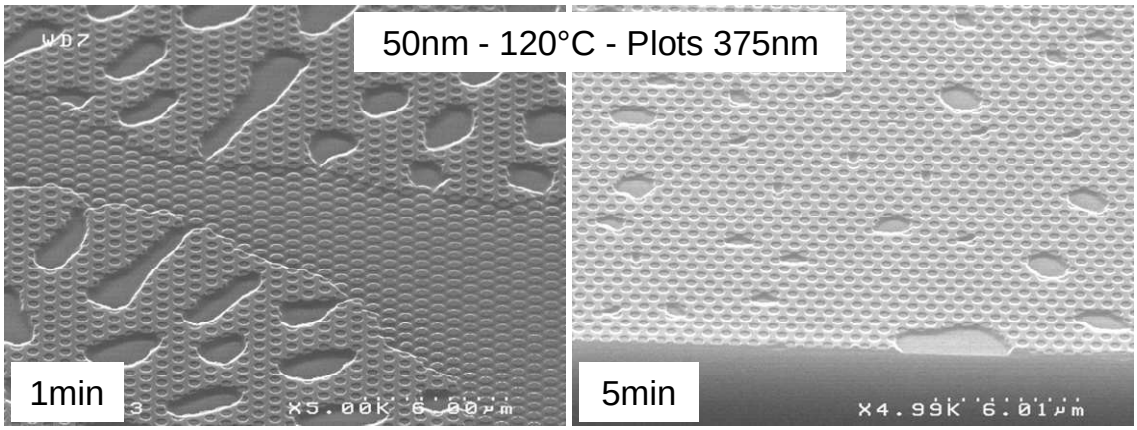


Figure 80 : Images MEB des structures obtenues face aux plots 375 nm pour T = 120°C, d = 50 nm et t = 1 min ou 5 min.

L'ensemble de ces résultats permet de reconstituer le film de l'apparition des motifs et de conduire à la constitution d'un scénario détaillé dans le paragraphe 5.3.

D'autres zones de déstabilisation spontanée correspondant à des défauts micrométriques sont aussi observées dans les régions non structurées des surfaces (18×18) mm² du moule comme présenté Figure 81. Ce type de structuration a déjà été observé au laboratoire [46, 47]. Les défauts micrométriques observés dans les zones non structurées du moule permettent de confirmer l'hypothèse concernant la déformation du moule donnée Figure 73.

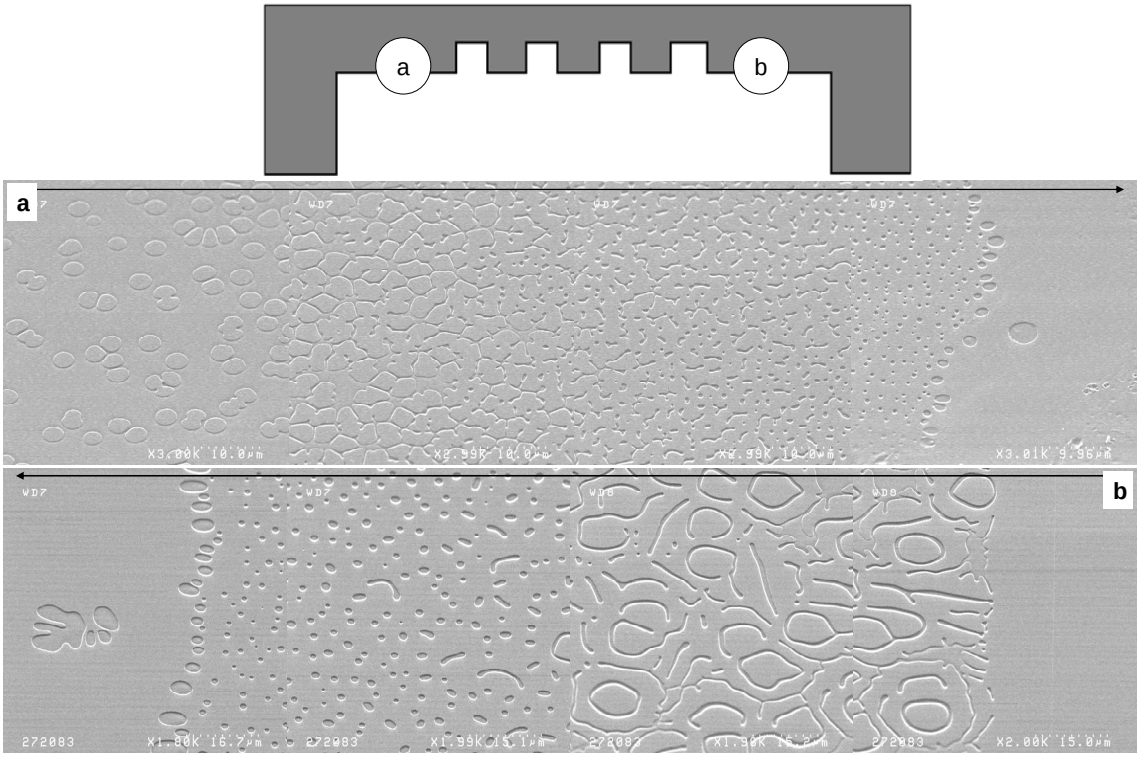


Figure 81 : **Evolution de la déstabilisation spontanée du polymère au niveau des zones non structurées dans la zone profonde des moules espaceurs.**

Que ce soit sous l'effet d'une forte pression dans le cas des études antérieures, ou d'un contact doux (« soft-contact ») dans le cas présent, le moule est déformé localement autour de la zone de motifs. D'après *Chaix et al* [46], les défauts micrométriques se forment d'abord autour des zones structurées, quand l'espace entre le moule et le polymère est suffisamment petit la formation de plots par déstabilisation spontanée est possible. La Figure 82 présente l'évolution des défauts micrométriques autour de la zone structurée avec 3 zones différentes. La Figure 83 représente l'évolution des défauts micrométriques obtenue dans *Lazzarino et al* [47], aussi répartie en 3 zones, ceci accompagné d'une image MEB d'un défaut micrométrique et son mécanisme de formation. Les résultats obtenus dans ces deux cas sont tout à fait comparables aux nôtres. Les trois zones différentes de défauts micrométriques observés résultent du mouvement du moule pendant l'étape de pressage.

La zone 1 ou a, suivant la figure considérée (Figure 82 ou Figure 83), représente la nucléation et la croissance des ponts. L'étape 2 ou b montre un réseau de canaux non uniformes, du à un nombre important de ponts qui ont fusionnés. La dernière étape (3 ou c) permet d'observer la disparition des ponts, là où la surface de contact est plus grande, correspondant à un re-pressage des ponts. Nous avons observé exactement le même phénomène (Figure 81). Il faut néanmoins noter que, dans notre cas, une force de seulement 3000 N (≈ 1 bar) est appliquée, par comparaison avec les 40000 N (> 10 bars) utilisés dans les

deux références citées. Ceci montre que la déformation du moule est due avant tout à la dilatation thermique du silicium. Nous avons cependant observé exactement le même comportement à 120°C et à 80°C. Les défauts de planéité du silicium ont probablement aussi un rôle important dans l'apparition de ces structures.

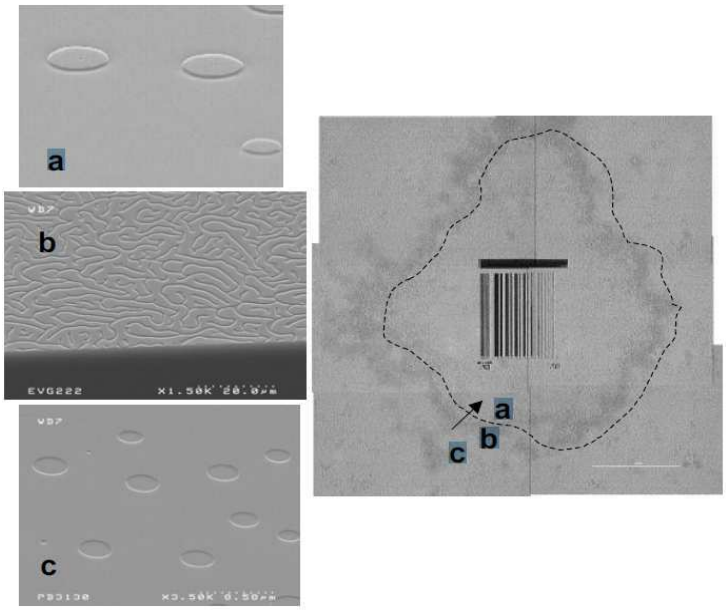


Figure 82 : Images MEB de l'impression du polymère et la frontière de défauts observés avec le détail des 3 zones : (a) formation initiale des ponts, (b) coalescence des ponts, (c) remplissage des canaux résultant de la coalescence des ponts [46].

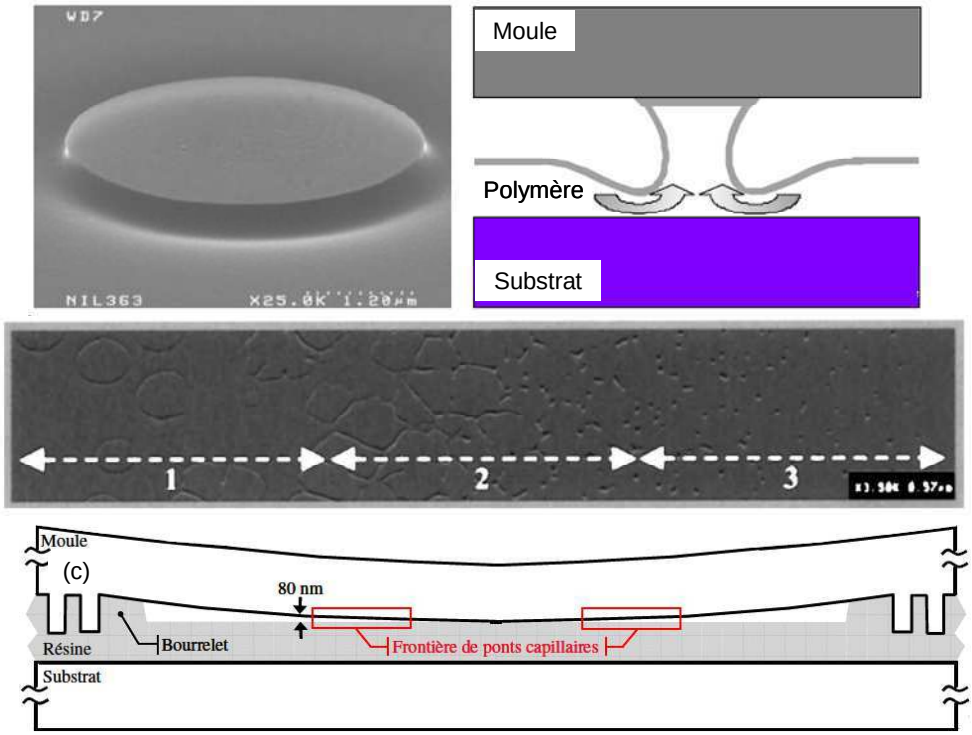


Figure 83 : (a) formation des défauts micrométriques, (b) défauts micrométriques à différents états d'évolution, (c) déformation du moule dans les zones non structurées [47].

Ayant observé ces phénomènes de déstabilisations spontanées au niveau des zones non structurées de la surface (18×18) mm², nous avons réalisé de nouveaux moules dont les

nanostructures recouvrent entièrement cette zone. Par contre, pour des raisons propres à l'équipement de lithographie optique (paragraphe 5.1), le pourtour de la zone a aussi été structuré sur une largeur de 1 mm. La Figure 84 permet de situer les zones du moule au niveau desquelles les images MEB ont pu être réalisées.

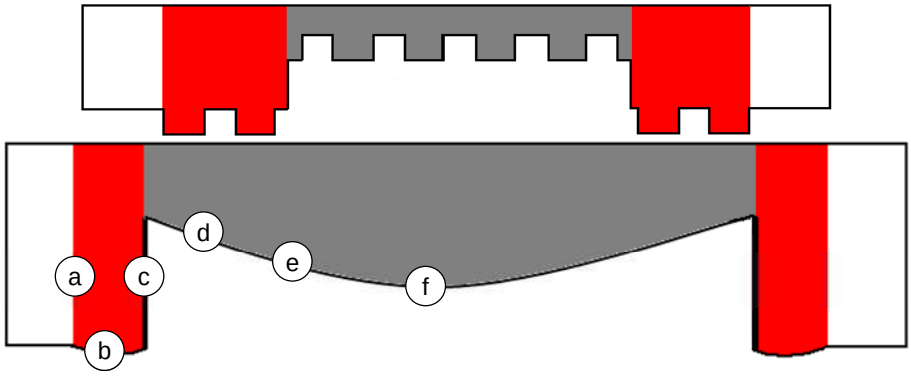


Figure 84 : Représentation schématique des différentes zones structurées et des zones correspondantes aux images MEB pour un nouveau moule espaceur.

Les Figure 85 et Figure 86 présentent les images MEB de la déstabilisation spontanée observée pour cette deuxième série de moules espaceurs. Les images de la Figure 85 sont caractéristiques des structures présentes au niveau des contours de 1 mm de la surface (18×18) mm² présentée en rouge. Celles de la Figure 86 sont attribuées aux structures couvrant la surface (18×18) mm² grisée sur le schéma, ces structures étant donc situées à une distance d du polymère. Les essais ont été faits pour trois distances d (50 nm, 100 nm et 150 nm), pour un temps de contact d'1 minute et une température de 120°C.

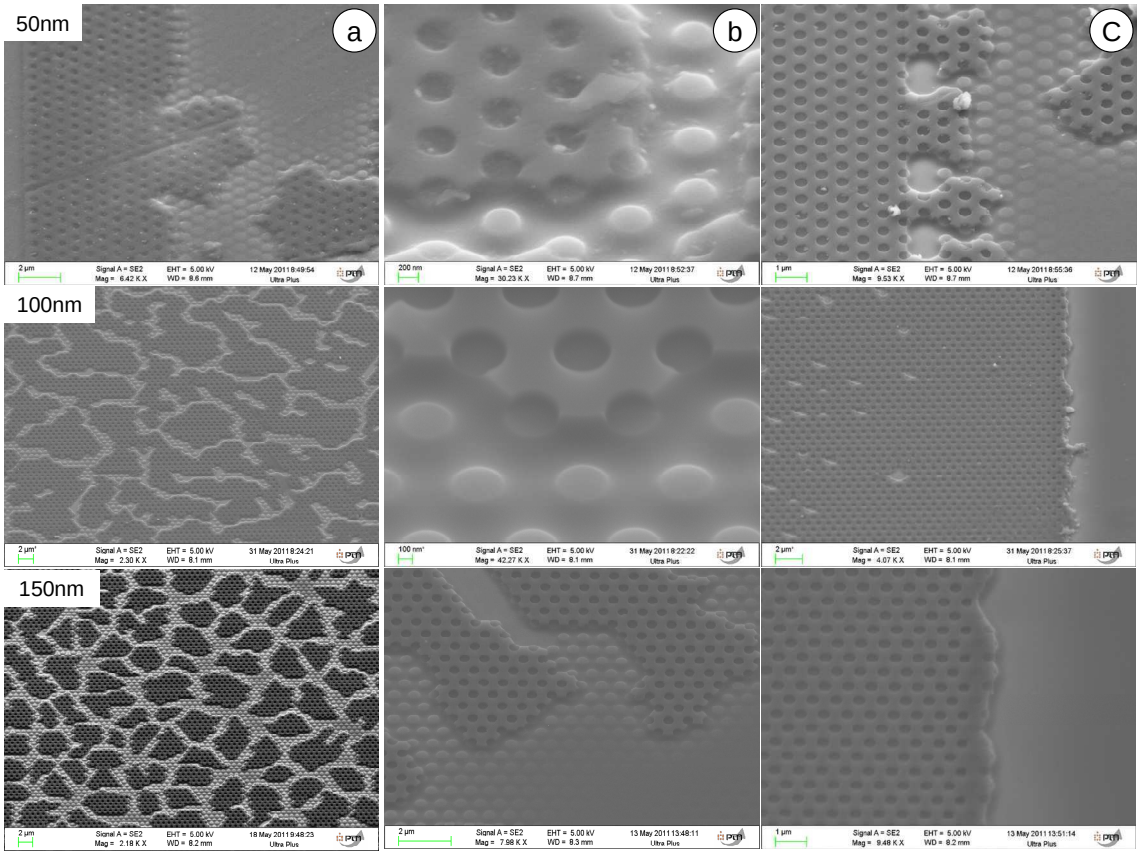


Figure 85 : Images MEB de la déstabilisation spontanée obtenue au niveau de la zone structurée sur les contours de 1 mm autour de la zone (18×18) mm².

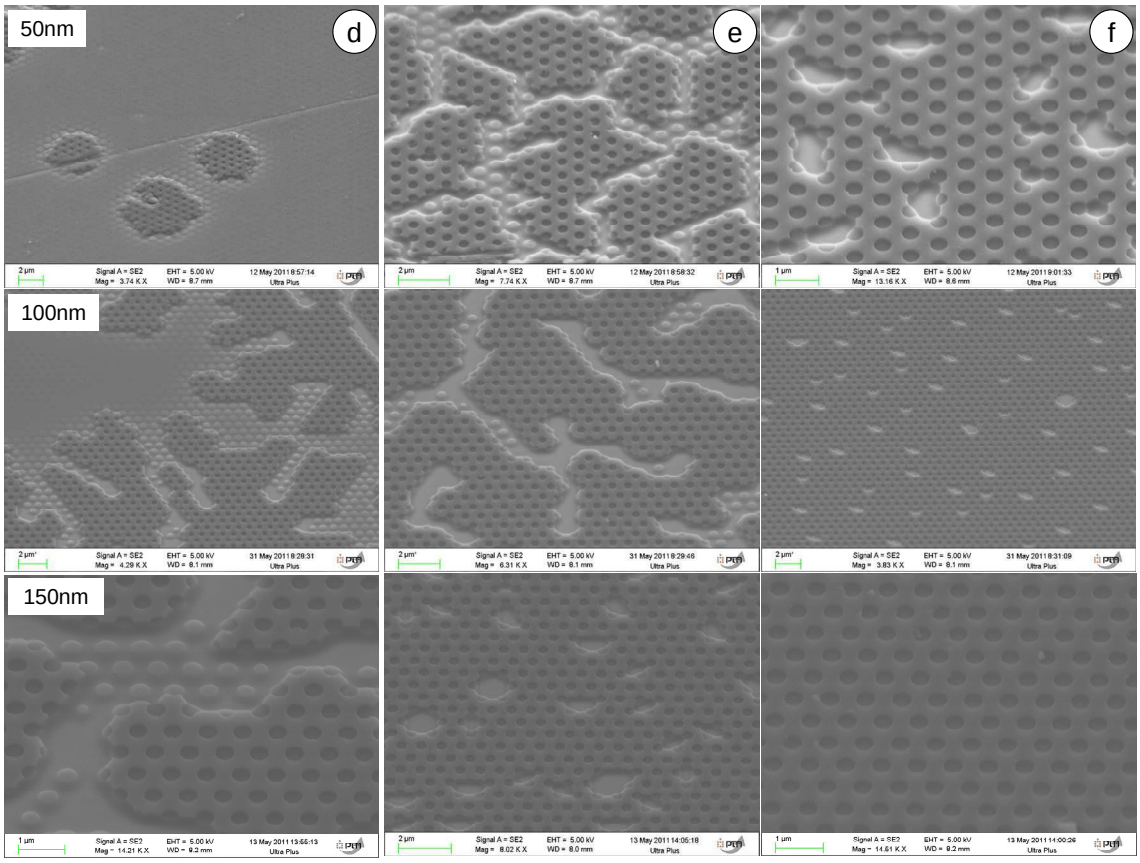


Figure 86 : Images MEB de la déstabilisation spontanée obtenue au niveau des structures situées au niveau de la zone (18×18) mm².

Les images MEB montrent que les même types de structures sont obtenues, indépendamment de la valeur de l'espaceur *d*, et ce quelque soit le positionnement des structures. Un état mixte de plots et de trous est systématiquement observé. La seule différence réside au niveau de l'interface rouge - gris. A cet endroit, plus la distance d augmente, moins il y a de déstabilisation spontanée, autant nano que micrométrique. Il est possible de voir l'effet de la déformation du moule suivant où sont situés les motifs comme présentés Figure 84.

Nous avons pu observer des plots correspondant à une déstabilisation spontanée du polymère dans des zones où les structures sont en contact avec le polymère (zone rouge). Ces résultats permettent de dire que la distance d reste très difficile à contrôler et que ce sont les défauts de planéité du moule qui font varier la distance *d*.

5.3 Scénario de remplissage des cavités des différentes structures du moule

Le remplissage des cavités a été principalement observé pour l'étude de l'influence de la distance *d* sur la déstabilisation spontanée, il a aussi été remarqué avec le moule Faustine. Un scénario de remplissage a pu être établi grâce à ces observations (Figure 88, Figure 89 et Figure 90).

L'ensemble des résultats présentés précédemment (paragraphe 5.2) nous a permis de reconstituer le film de l'apparition des motifs et de conduire à la conclusion suivante : au

départ, des réseaux de plots correspondant à une vraie déstabilisation nanométrique apparaissent. Puis, les plots se déforment et le polymère commence à remplir les cavités du moule sur des zones micrométriques, comparables à ce qui est appelé communément pont capillaire (défaut micrométrique). Le remplissage des cavités se traduit par des réseaux de trous entre lesquels subsistent des plots. Les défauts micrométriques, et donc les zones de trous, s'étendent ensuite par fluage du polymère encore présent au niveau des plots, et ceux-ci finissent par disparaître, ne laissant que des canaux plus ou moins grands dans lesquels le polymère a totalement démouillé. Cette évolution est représentée schématiquement sur la Figure 87 et accompagnée des images MEB Figure 88. Ce scénario est confirmé par des observations faites à partir des moules utilisés dans la première partie de ce chapitre, à l'occasion de l'étude de l'influence des paramètres température, temps, et épaisseur de film. Ces observations sont résumées sur les Figure 89 et Figure 90.

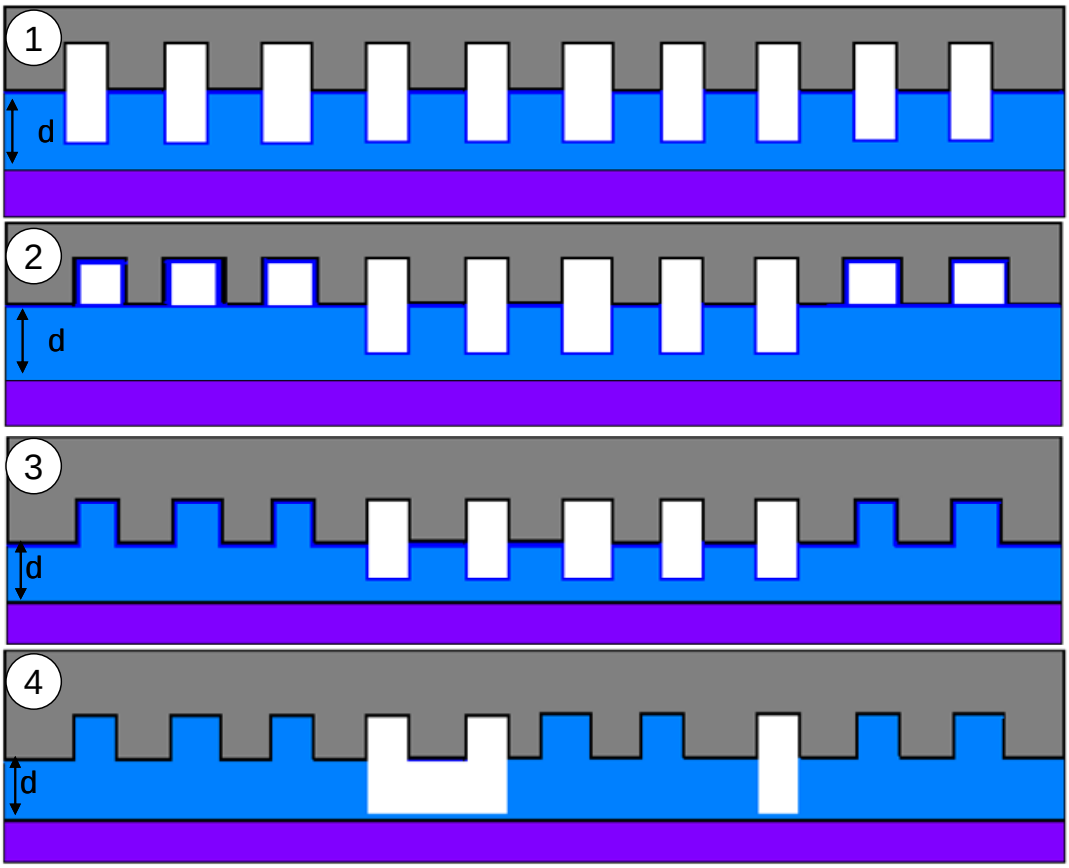


Figure 87 : Représentation schématique du scénario observé avec les moules espaceurs.

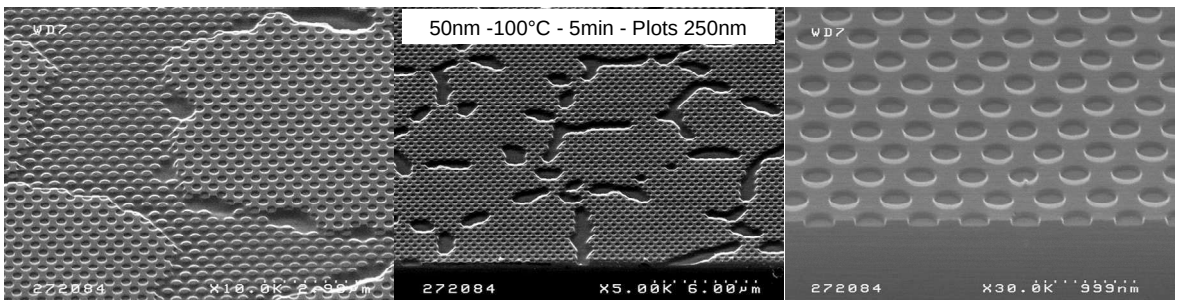


Figure 88 : Images MEB présentant l'évolution de la déstabilisation spontanée du polymère en présence des moules espaceurs.

La Figure 89 présente l'évolution observée dans le cas des structures P0,5-1 et la Figure 90 pour les structures P1-0,5. Pour les structures P0,5-1, il est possible de constater un début de remplissage (2) et d'un remplissage partiel ou complet (3 - 4) des cavités du moule. La photo 4 présente un état mixte de duplications positive et négative beaucoup plus aléatoire que celui observé dans le cas des moules espaceurs. Des zones de duplication positive seule ont aussi été observées (1). Pour les structures P1-0,5, un début de remplissage par un angle de la structure est observé (1) ainsi qu'un état mixte de duplications positive et négative (2). La photo 3 montre un effet plus particulier. Il s'agit d'une zone où un défaut micrométrique est venu à l'encontre des protrusions du moule et à rempli les cavités. Pour remplir complètement une grande majorité des cavités en contact avec le polymère, la matière a été « pompée », ce qui laisse apparaître des zones de démouillage.

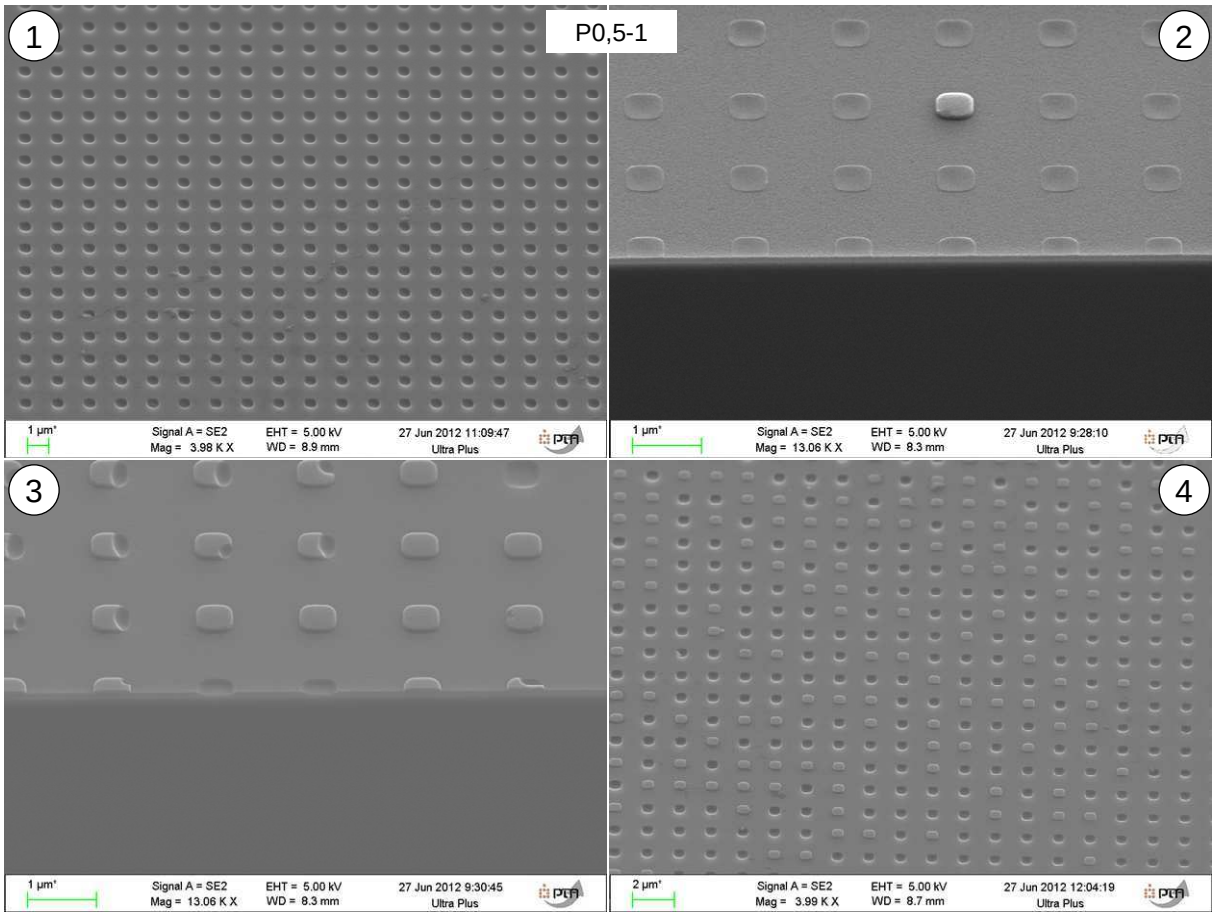


Figure 89 : Images MEB présentant l'évolution de la déstabilisation spontanée du polymère pour les structures P 0,5-1 du moule Faustine.

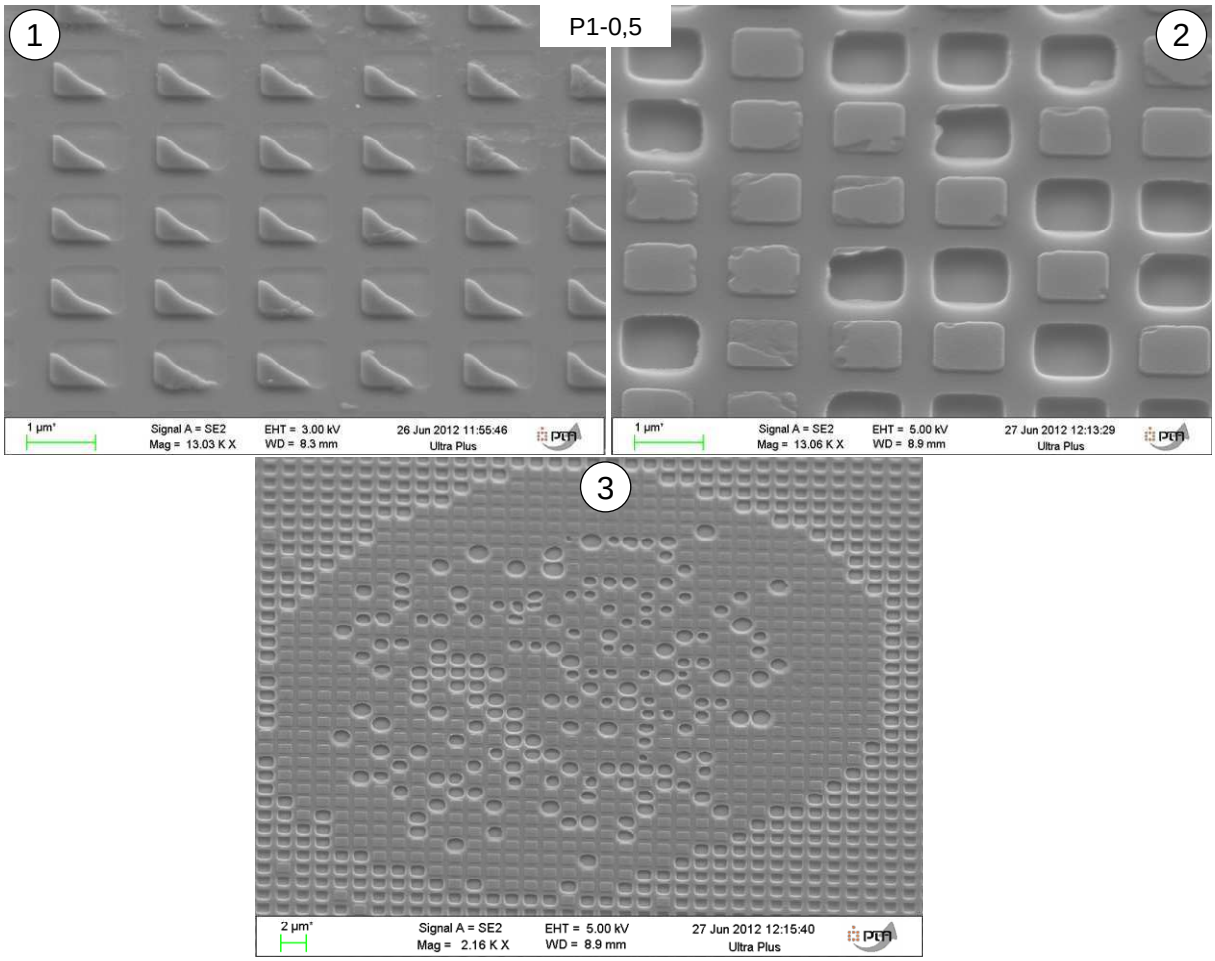


Figure 90 : Images MEB présentant l'évolution de la déstabilisation spontanée du polymère pour les structures P 1-0,5 du moule Faustine.

Les images MEB apparaissant Figure 89 et Figure 90 permettent de confirmer le scénario établi dans le cas des moules espaceurs. Le polymère vient tout d'abord à la rencontre des protrusions du moule, une duplication positive sous forme de grilles est obtenue. Il remplit ensuite les cavités du moule grâce à la mobilité des chaînes, celle-ci étant induite par l'augmentation de la température et du temps de contact. Ce remplissage s'effectue tout d'abord le long des parois des cavités. Cela fait penser aux observations déjà faites par *Deshpande* [10, 51] sur le fait que la structuration spontanée débute par les coins de la structure puis continue le long des parois pour se terminer en allant vers le centre.

Il s'avère que ce scénario est en accord avec des observations réalisées par *Deshpande* [10, 51] et avec un scénario déjà établi lors d'un stage réalisé par A. Lamirand [67] au laboratoire avant ma thèse. Les observations réalisées par *Deshpande* [10, 51] ont été présentées dans le chapitre 1 de ce manuscrit (Figure 24). Le scénario établit par A. Lamirand [67] a été réalisé pour l'observation des structures L1-3 présentent sur le moule « Faustine » et est présenté Figure 91; il a été confirmé pour d'autres motifs sous forme de plots. Ce scénario correspond à celui observé pour les motifs P1-0,5 et P0,5-1 (Figure 89 et Figure 90).

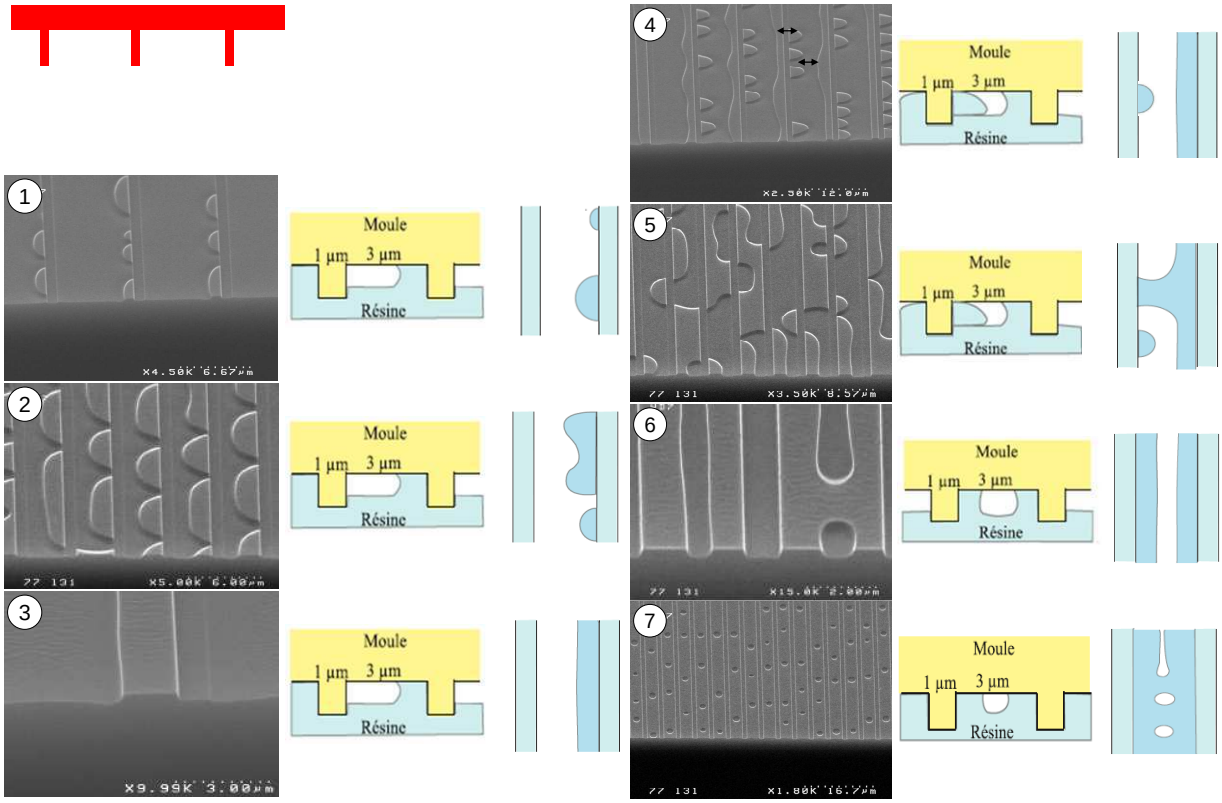


Figure 91 : Scénario de remplissage des motifs L1-3 [67]

Les résultats montrés pour établir le scénario permettent de comprendre les observations concernant l'influence du temps de contact (paragraphe 4). Cette évolution explique pourquoi, dans le cas de temps de contact long, la hauteur des grilles diminue (Figure 63 du paragraphe 4). Pour un temps de contact long (t = 180 min), un remplissage plus ou moins important des cavités a pu être observé (Figure 92) avec la présence de quelques plots au milieu des trous. Le fluage du polymère pour remplir localement ces cavités explique pourquoi la hauteur des grilles diminue.

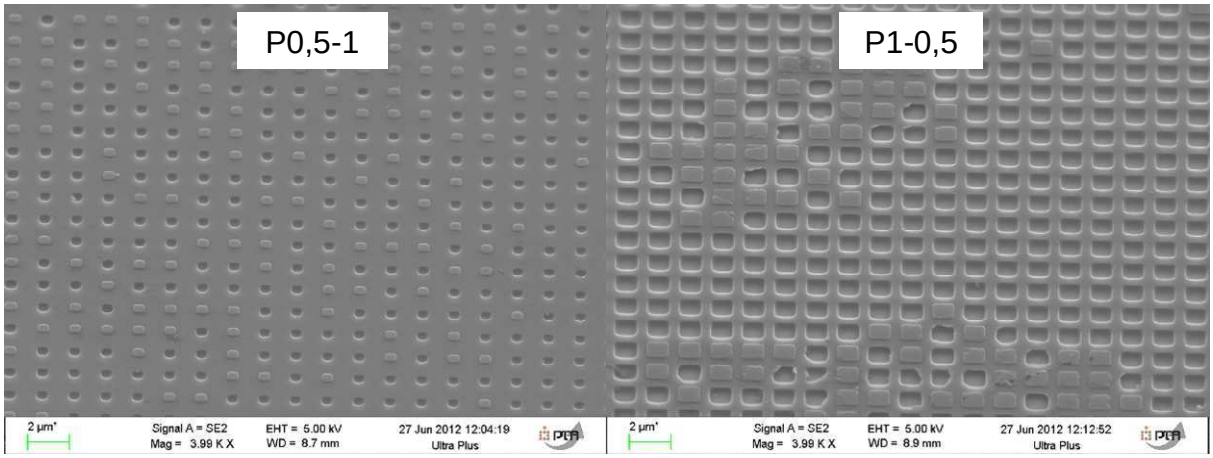


Figure 92 : Remplissage de certaines cavités du moule pour t = 180 min (T = 120°C, e = 225 nm, F = 3000 N).

5.4 Comparaison de nos résultats à ceux de la littérature et conclusion

Les résultats obtenus pour l'étude de l'influence de la distance d entre le moule et le polymère sont complexes. Un état mixte de structurations, c'est-à-dire à la fois des duplications positives (plots) et négatives (trous) du moule (plots) sont obtenues. De plus, la structuration est assez aléatoire sur la partie structurée du moule.

Dans notre cas, la distance *d* n'aurait pas d'influence spécifique sur la structuration spontanée du polymère, étant donné que dans tous les cas, un état mixte de structuration est obtenu (plots et trous). De plus, les problèmes d'uniformité du moule et donc de planéité au niveau des structures n'aident pas dans la compréhension des phénomènes pouvant entrer en jeu dans la déstabilisation spontanée du polymère. D'après *Chaix et al* [45], plus la profondeur de la cavité (donc la distance d) créée dans le moule est faible, plus il y a de défauts micrométriques. Nous n'avons pas vu non plus d'influence de la température sur la structuration spontanée avec les moules espaceurs (80°C - 130°C). L'utilisation d'un autre moule a pu amener au fait que pour une profondeur de cavité supérieure à 40nm, il y avait peu de défauts micrométriques (si la profondeur diminue, le nombre de ponts augmente comme pour la première analyse) et qu'il n'y en avait plus pour une profondeur supérieure à 80 nm. La seconde partie a aussi permis de voir que l'impact de la température de pressage était limité en comparaison de la cavité du moule sur la formation des défauts micrométriques.

Cette distance moule – polymère est, d'après la littérature, le paramètre clé en ce qui concerne les ponts et donc la structuration spontanée. Il a bien été remarqué, autant dans la littérature que dans nos résultats, que ce paramètre est difficile à contrôler.

6 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter l'étude de l'influence des paramètres de procédé sur la déstabilisation spontanée du polymère. Nous avons pu voir que la duplication positive de motifs nano et micrométrique était possible.

Les premiers résultats ont permis de conclure que l'application d'un gradient de température sur la déstabilisation spontanée du polymère n'est pas nécessaire contrairement a ce qui a été reporté dans la littérature. Nous avons pu remarquer que pour un temps de contact assez long, le profil des motifs devient plus vertical. Nous avons pu voir des effets de déstabilisation dès la T_g du polymère ainsi que pour des temps de procédé courts (1 minute et 5 minutes), ce qui n'avait pas été observé dans la littérature jusqu'à présent. Ces paramètres ont une influence sur la hauteur des motifs. Celle-ci augmente avec la température par l'intermédiaire d'une diminution de la viscosité donc une meilleure mobilité des chaînes. Elle diminue quand le temps de contact augmente, ce qui est probablement dû au fluage du polymère vers des zones où les cavités commencent à être remplies. Ces résultats confirment que la déstabilisation n'est pas due uniquement à des phénomènes thermiques et que d'autres possibilités doivent être explorées, comme la distance *d* et l'application d'un champ électrique.

L’étude de la distance *d* par l’intermédiaire des moules espaceurs a montré l’obtention d’un état mixte de déstabilisation spontanée qui a permis de mettre en place le scénario de remplissage des cavités du moule. Il apparaît un état mixte de duplication positive et négative par remplissage du moule dans certaines zones. Ces observations complexes ont été attribuées à la déformation du moule qui empêche alors de contrôler de façon homogène la distance *d*. Ce paramètre est un des points clés pour la réalisation de la structuration mais nous avons pu voir qu’il est difficile à maitriser. La distance est contrôlée par la déformation et la planéité du moule.

Le paramètre influant pour l’observation d’une structuration spontanée serait donc l’application d’un champ électrique externe. Ce paramètre est étudié à l’aide de l’utilisation de matériaux conducteurs et est présenté dans le chapitre suivant.

Chapitre 3 : Influence de l'introduction de charges métalliques

1 Introduction

Les résultats précédents ont montré que la formation des motifs n'est pas due, dans notre cas, à une diffusion de chaleur. Il convient donc d'étudier maintenant l'influence d'un gradient local de charges en utilisant des matériaux conducteurs. Dans la littérature [7, 8, 10, 52], l'effet de charge est étudié en appliquant un champ électrique entre le moule et le substrat comme montré Figure 93. Pour cette étude, ne pouvant pas appliquer un champ électrique au niveau des équipements de nano-impression disponibles au sein du laboratoire, nous avons décidé d'étudier l'influence sur la déstabilisation spontanée d'un champ interne introduit par l'utilisation de matériaux conducteurs. Cet effet de charges a été observé de trois manières : soit par l'ajout d'une couche métallique sur le substrat, soit par la présence de motifs métalliques sur le moule ou soit par l'introduction de nanoparticules métalliques dans le polymère (nanocomposites).

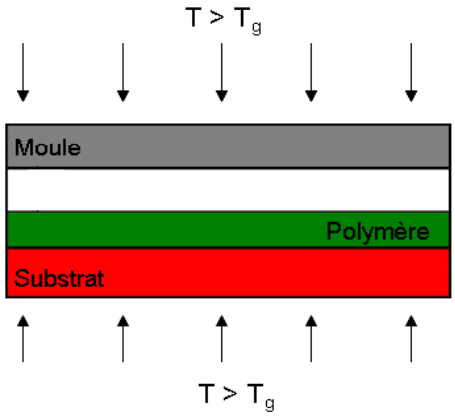


Figure 93 : Schéma de principe de la nano-impression par déstabilisation spontanée avec l'application d'un gradient électrique.

Tous les résultats présentés dans le début de ce chapitre ont été obtenus à partir d'essais effectués avec l'équipement EVG520®HE. Dans le cas de l'étude des nanocomposites en nano-impression thermique, les essais ont été effectués avec l'équipement OBDUCAT-Eitre 6.

2 Influence d'une couche métallique sur le substrat

Cette première partie concerne l'étude de la déstabilisation spontanée en présence d'une couche métallique entre le substrat et le polymère. Nous avons déposé des films de polymère (NEB22) sur un substrat en silicium recouvert d'une couche fine de TiN (43 nm). Le moule utilisé pour cette étude est celui appelé « Faustine », et les motifs D1-0,5 et D0,5-1 déjà observés pour l'étude du gradient de température sur silicium sont étudiés.

Les Figure 94 et Figure 95 présentent les images MEB des résultats pour les 2 types de grilles étudiées. Les paramètres de procédés pour cette étude sont : T = 120°C, t = 5 min, e = 225 nm.

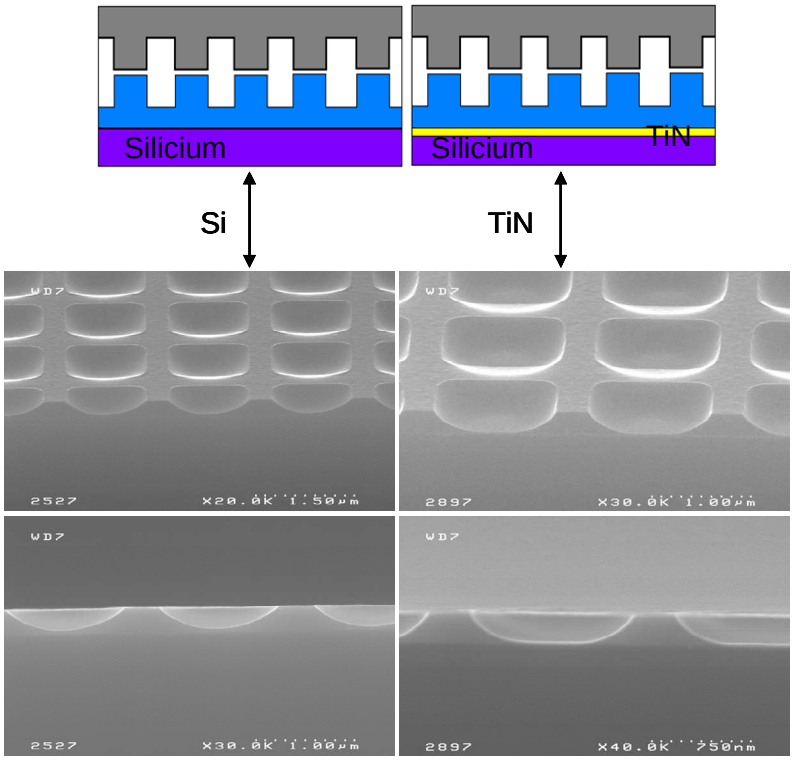


Figure 94 : Images MEB de la duplication positive des motifs P 1-0,5 avec ou sans TiN (T = 120°C, t = 5 min, e = 225nm).

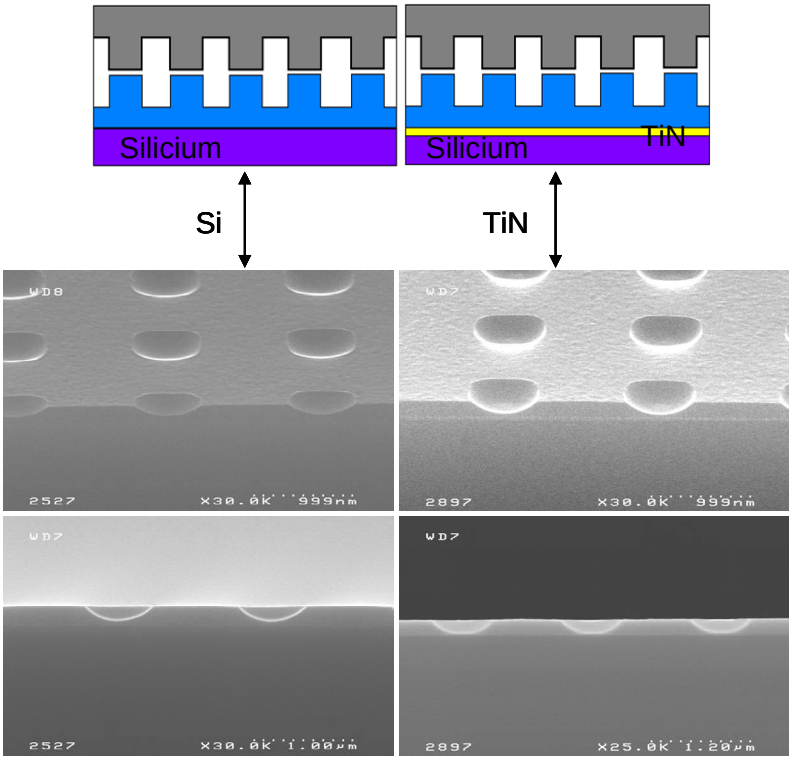


Figure 95 : Images MEB de la duplication positive des motifs P 0,5-1 avec ou sans TiN (T = 120°C, t = 5 min, e = 225nm).

Pour ces structures sous forme de grille, la présence de la couche métallique conduit à des profils plus verticaux et plus profonds. De plus, l'épaisseur résiduelle en fond de motifs est quasi-nulle en présence du métal, celle-ci passe de 50 nm à moins de 10 nm (Tableau 4). Les mesures faites sur les images prises en coupe, en parallèle aux images des profils montrent que nous ne sommes pas exactement au milieu du motif. Les images des profils montrent bien que le silicium est mis à nu. La cinétique de déstabilisation spontanée du polymère est donc augmentée par la présence du métal et par conséquent, par l'augmentation du taux de charges dans l'empilement. Par ailleurs, les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré que, même pour un temps de contact de 180 minutes, il n'est pas possible de mettre à nu le silicium et qu'une couche résiduelle de polymère subsiste systématiquement. Dans le cas présent, la mise à nu du silicium favorise le phénomène de démouillage et améliore la verticalité des parois.

Substrat	p0,5-1			p1-0,5		
	h (nm)	h_r (nm)	**p (nm)**	h (nm)	h_r (nm)	**p (nm)**
Si	244	56	**188**	305	47	**258**
TiN	230	7	**223**	269	9	**260**

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des dimensions caractéristiques des structures : hauteur des motifs (h), épaisseur résiduelle (h_r) et profondeur des structures (p) pour les motifs P0,5-1 et P 1-0,5 pour T = 120°C, t = 5 min (e = 225 nm, F = 3000 N) avec la présence ou non d'une couche métallique de TiN (43 nm).

3 Moules Métalliques

Cette seconde sous-partie concerne l'étude de la déstabilisation spontanée en présence de motifs métalliques sur le moule.

3.1 Fabrication des Moules

La fabrication des moules a été faite par combinaison de lithographie Deep-UV (λ = 248 nm) et lift-off comme expliqué Figure 96. Une résine positive (UV5) est déposée sur une plaque de silicium 100 mm (4'') puis celle-ci est recuite une première fois (ceci permet une évaporation partielle et homogène du solvant par diffusion et un durcissement du réseau). La plaque est ensuite mise en contact avec le masque et insolée. L'appareil utilisé pour effectuer l'insolation est un équipement MJB4 DUV250. Un second recuit est réalisé qui, dans le cas d'une résine à amplification chimique comme l'UV5, permet la propagation par diffusion de chaleur de la réaction initiée lors de l'exposition. Le film insolé et recuit est ensuite développé de manière à révéler les structures. Dans le cas d'une résine positive, utilisée pour la fabrication de nos moules, les parties insolées au moment de l'exposition sont dissoutes dans le développeur. Suite à cette étape de photolithographie, un dépôt métallique de Titane (100 nm) ou de Nickel (100 nm) est réalisé par évaporation à partir d'une cible exposée à un canon d'électrons. L'étape de dépôt est suivie d'un lift-off qui consiste à enlever la résine, et donc le métal déposé sur la résine, à l'aide d'un solvant. Il ne reste donc sur la plaque que les motifs de métal.

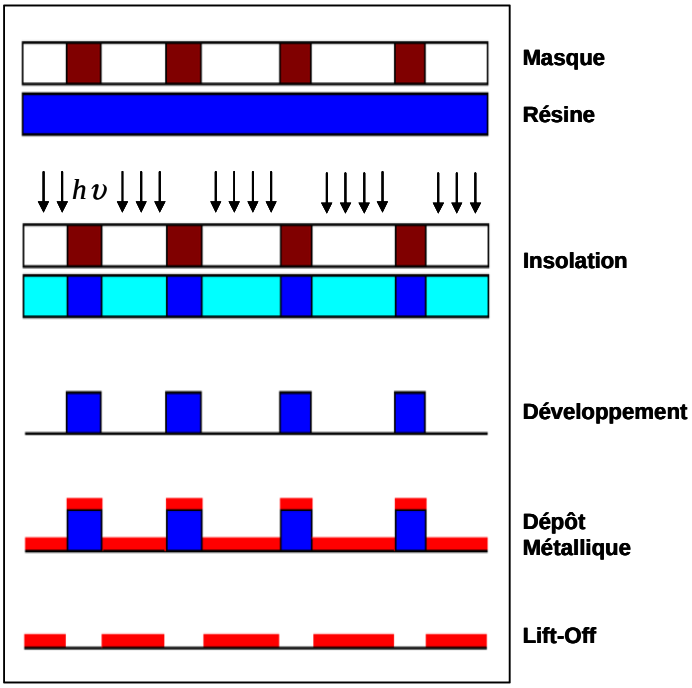


Figure 96 : Principe de fabrication des moules métalliques par lithographie DUV et lift-off.

Les paramètres utilisés pour la partie photolithographie ont été optimisés à partir d'un procédé existant, et ceci suivant la taille des motifs voulus. L'épaisseur du dépôt métallique réalisé est équivalente à un tiers de la hauteur de résine déposée. Tout au long de ce paragraphe concernant les moules métalliques, les moules seront nommés moule Ti et moule Ni (correspondant au métal déposé pour obtenir les motifs métalliques).

3.2 Motifs

La Figure 97 représente la cartographie du second masque. Dans ce cas là les motifs sont micrométriques et submicroniques. Les motifs obtenus sur les moules sont des plots métalliques de diamètre variant entre 300 nm et 1 µm, des lignes métalliques (L300-500 et L500-1) et des lignes micrométriques de période p = 6,4 µm (D1-1 et D1-3).

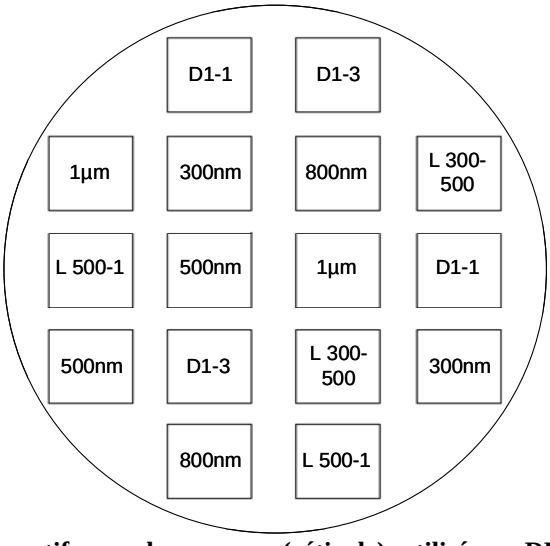


Figure 97 : Répartition des motifs sur le masque (réticule) utilisé en DUV pour obtenir les moules métalliques.

3.3 Résultats Expérimentaux

L'étude s'est focalisée principalement sur les structures correspondant aux plots, ceux-ci ayant des diamètres de 300 nm, 500 nm, 800 nm et 1 µm. Des images MEB des motifs métalliques de 500 nm et 1 µm, ainsi que de la déstabilisation spontanée du polymère (NEB) en présence de ces motifs sont données Figure 98.

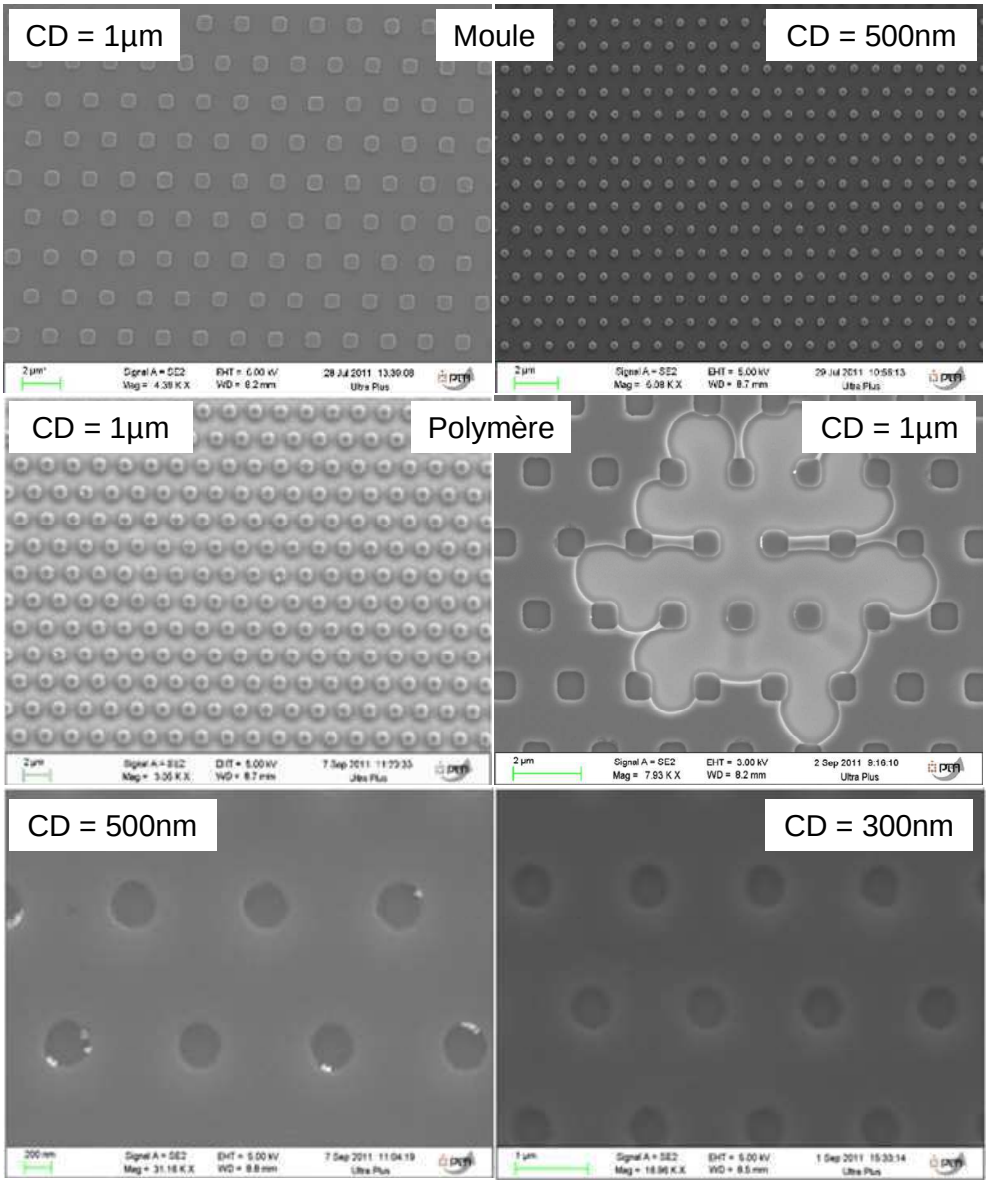


Figure 98 : Images MEB des motifs métalliques (500 nm et 1 µm) sur le moule et de la déstabilisation spontanée obtenue (300 nm, 500 nm et 1 µm).

On peut voir que deux états sont observés : des plots (duplication positive) et des trous correspondants au remplissage des cavités. Cet état mixte est similaire à celui observé dans le cas des moules espaceurs. Un schéma d'explication de cet état mixte est donné Figure 99. Celui-ci est principalement observé pour les motifs de CD = 1 µm. Pour les CD plus petits (i.e.

300 nm et 500 nm), il n'y a que de rares duplications positives et celles-ci sont observées au niveau de zones où du démouillage de type « flower-like » (Figure 100). Pour les CD de 1 µm (Figure 101), des zones de démouillage sont observées sous forme circulaire mais aussi sous forme de fleurs (« flower-like ») et laissent apparaître une duplication positive des motifs métalliques. Seuls les CD de 1 µm présente une duplication positive n'intervenant pas sans les zones de démouillage et à plus grande échelle (Figure 98). Ces observations mettent en avant une influence de la dimension des structures sur la déstabilisation spontanée du polymère.

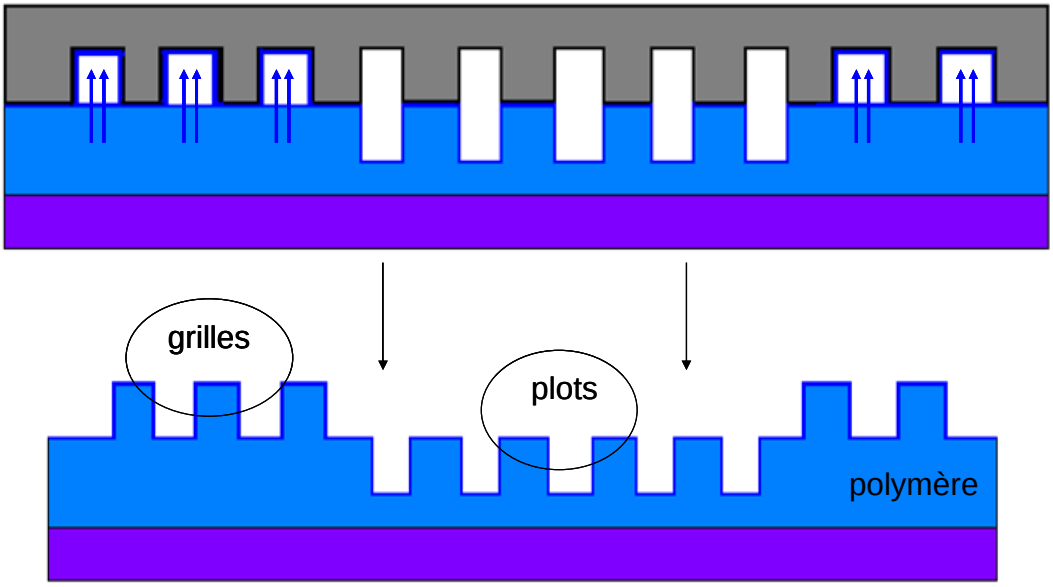


Figure 99 : Schéma représentatif de l'état mixte obtenu.

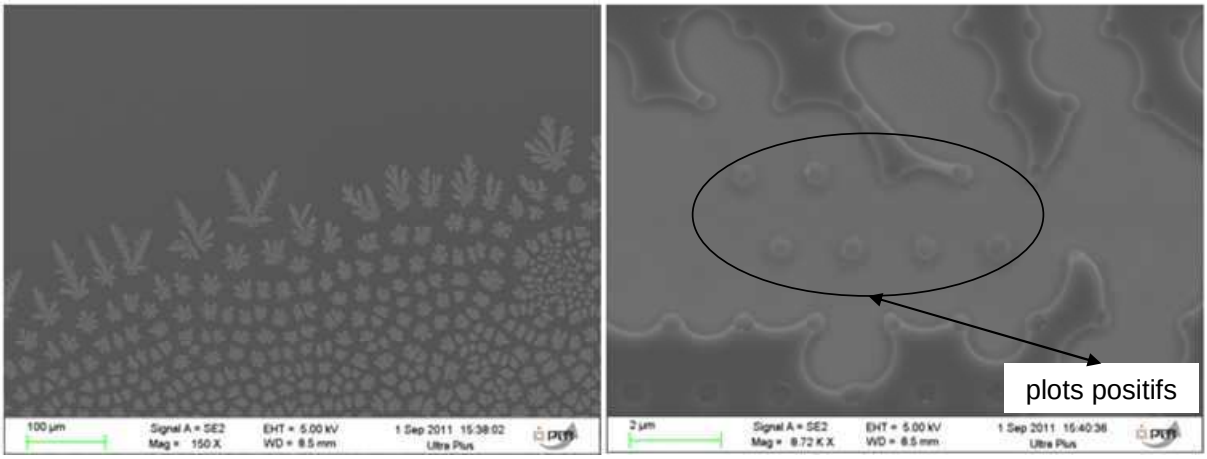


Figure 100 : Images MEB de la déstabilisation spontanée obtenue pour un CD = 300 nm.

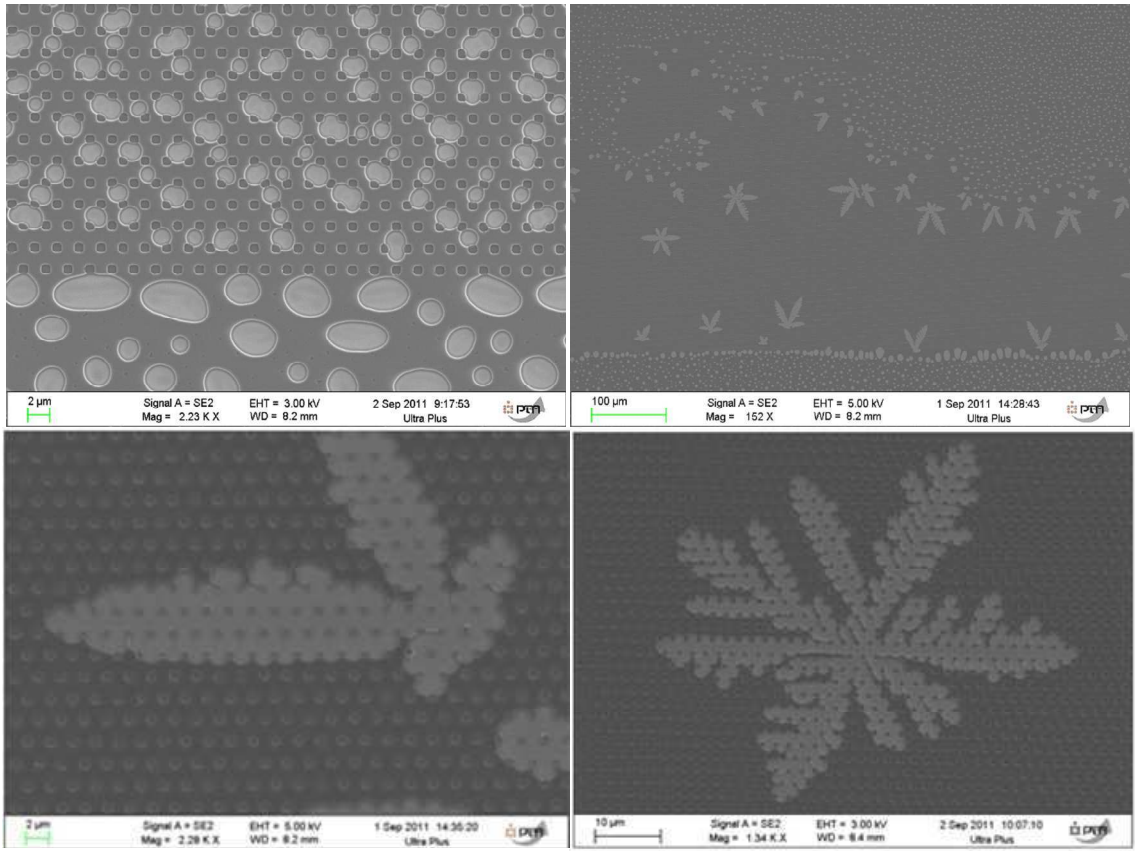


Figure 101 : **Images MEB de la déstabilisation spontanée obtenue pour un CD = 1 µm.**

On peut donc conclure que les motifs métalliques activent la déstabilisation du polymère, et donc la cinétique du scénario conduisant le passage de motifs sous forme de plots positifs à un remplissage complet des cavités du moule. Par ailleurs nous pouvons aussi conclure que le diamètre (et donc la période) des structures a une influence sur la déstabilisation spontanée. Effectivement, une duplication positive est observée principalement dans le cas de plots de période p = 2 µm alors que les périodes plus petites (p = 600 nm et 1 µm) conduisent à l'observation d'un remplissage des cavités. Nous verrons dans le dernier chapitre que cette conclusion est cohérente avec les résultats du modèle théorique présenté.

4 Nanocomposites

L'objectif est maintenant d'introduire des charges conductrices directement dans le polymère, en y incorporant des nanoparticules métalliques.

Un matériau composite est l'association d'au moins deux matériaux non miscibles. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Ce phénomène, qui permet d'améliorer une ou plusieurs propriétés du nouveau matériau (légèreté, rigidité à un effort …), explique l'utilisation croissante des matériaux composites, dans différents secteurs industriels. Plus particulièrement, on appelle nanocomposites un système hétérophasé dont au moins l'un des composants possède une dimension nanométrique.

Dans notre cas, des nanocomposites constitués d'une matrice polymère (PMMA ou PIBMA) associé à des nanoparticules ont été étudiés. Ceux-ci ont été réalisés par Sophie Böhme dans le cadre de son stage en alternance de licence professionnelle, encadré par Jean-

Hervé Tortai [68]. La partie état de l'art concerne l'étude de dispersion des nanoparticules d'or dans le polymère qu'elle a pu réaliser. Un autre type de nanocomposite a été étudié au cours du stage d'Aiva Simaite aussi encadré par Jean-Hervé Tortai [69]. Il s'agit de nanocomposites constitué d'une matrice polymère (polymère conducteur) et de nanoparticules magnétiques.

4.1 Etat de l'art : réalisation des nanocomposites polymère-or et dispersion des nanoparticules

Deux méthodes sont principalement employées pour réaliser des composites associant polymère et nanoparticules métalliques : fabrications *in-situ* et *ex-situ* [70]. La méthode *in-situ* consiste à introduire les ions métalliques dans la solution avant la polymérisation de la matrice polymère. Les ions métalliques sont ensuite réduits chimiquement, thermiquement ou par irradiation UV. La seconde méthode de fabrication nommée *ex-situ* consiste à préparer les nanoparticules métalliques avant de les introduire dans la solution polymère.

Les nanocomposites PMMA-Au et PIBMA-Au ont été réalisés par la méthode *ex-situ*. Les nanoparticules fonctionnalisées avec un ligand (A ou B) en solution dans le toluène sont dispersées sous agitation dans la matrice polymère. La taille des nanoparticules est de l'ordre de 3 nm à 6 nm. Les polymères ont été choisis pour leur transparence et leur solubilité avec le toluène. Une fois le nanocomposite suffisamment dispersé, il est déposé par centrifugation sur une plaque de silicium sous forme de film fin (e = 200 - 500 nm). Les nanoparticules d'or ont été fonctionnalisées avec deux ligands différents pour d'analyser l'influence de celui-ci sur la dispersion.

La Figure 102 présente les images MEB des nanocomposites avec des concentrations de nanoparticules d'or différentes (ajout de 300 µL, 400 µL et 500 µL d'or ; correspondant à des concentrations massiques variant de 0,41 % à 0, 52 %). Les parties les plus claires des images correspondent aux nanoparticules, les plus foncées au polymère. Dans ce manuscrit, nous parlerons toujours du volume de nanoparticules d'or (de la dispersion mère) ajouté à la solution polymère avant dispersion dans celle-ci dépôt et obtention d'un film nanocomposite.

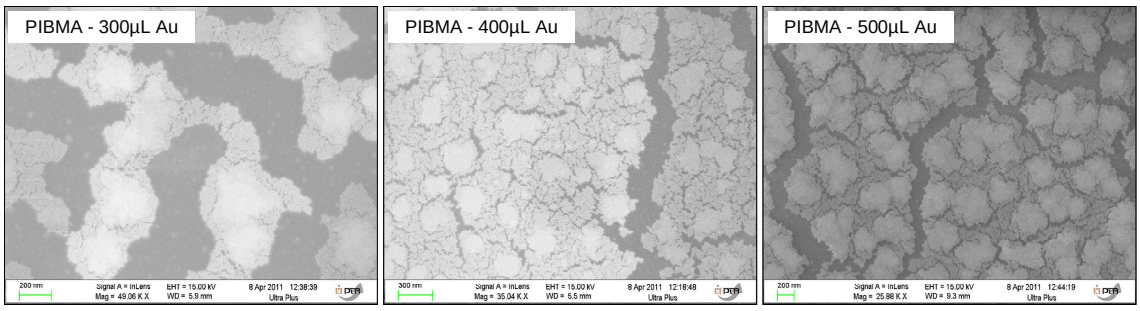


Figure 102 : Images MEB caractérisant la dispersion des nanoparticules d'or en fonction de leurs concentrations dans le nanocomposite PIBMA [68].

L'augmentation de la concentration en nanoparticules dans la matrice permet d'améliorer la couverture de la surface du film par celles-ci. Le composite à matrice PIBMA présente d'importants agrégats d'or quelque soit la concentration de nanoparticules d'or, ce qui n'a été observé que pour la concentration la plus grande pour le PMMA, l'agrégation des nanoparticules étant plus homogène pour les concentrations plus faibles (300 µL et 400 µL). La Figure 103 montre des images MEB en coupe (tilt 70°) du nanocomposite PMMA - 400 µL Au. Ces images mettent en avant l'agrégation des nanoparticules principalement à la surface du

polymère et une dispersion dans le volume très faible (quelques particules sont présentes dans le volume et au fond du film). Ces observations ont permis de montrer que les nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le ligand A n'ont pas beaucoup d'affinités avec le PMMA ou le PIBMA.

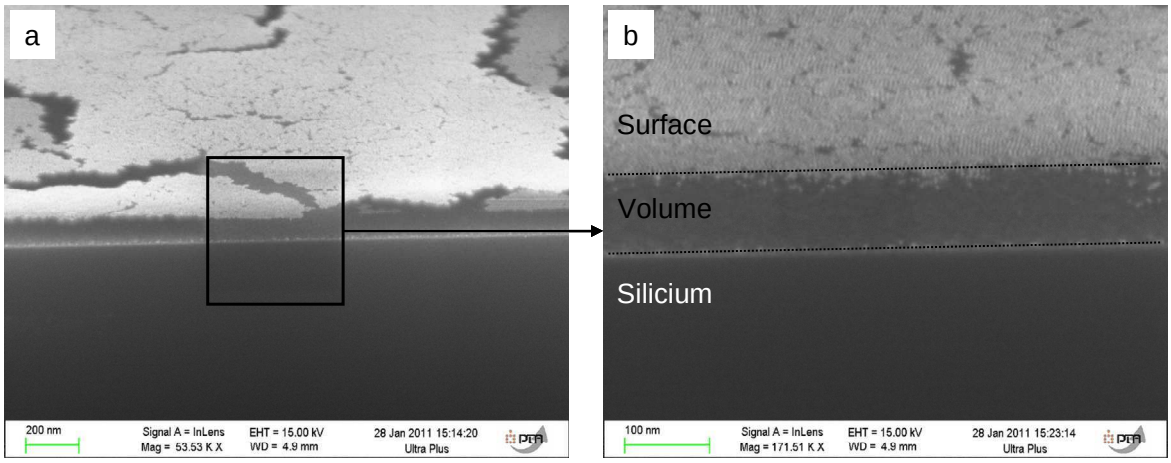


Figure 103 : Images MEB en coupe (tilt 70°) du nanocomposite PMMA - 400 µL Au [68].

L'étude réalisée par S. Böhme [68] a permis de montrer l'obtention d'une meilleure dispersion des nanoparticules dans la matrice PIBMA lorsqu'elles sont fonctionnalisées avec le ligand B (Figure 104). Les résultats présentés dans les parties 4.1, 4.2.1 et 4.2.2 ont été obtenus avec le ligand A c'est-à-dire avec le ca de figure où les nanoparticules sont agrégées à la surface du polymère. Un autre paramètre a été observé au cours ce cette analyse : le temps de recuit du film après dépôt par centrifugation. L'augmentation de celui-ci a permis de constater une meilleure dispersion des nanoparticules dans le polymère

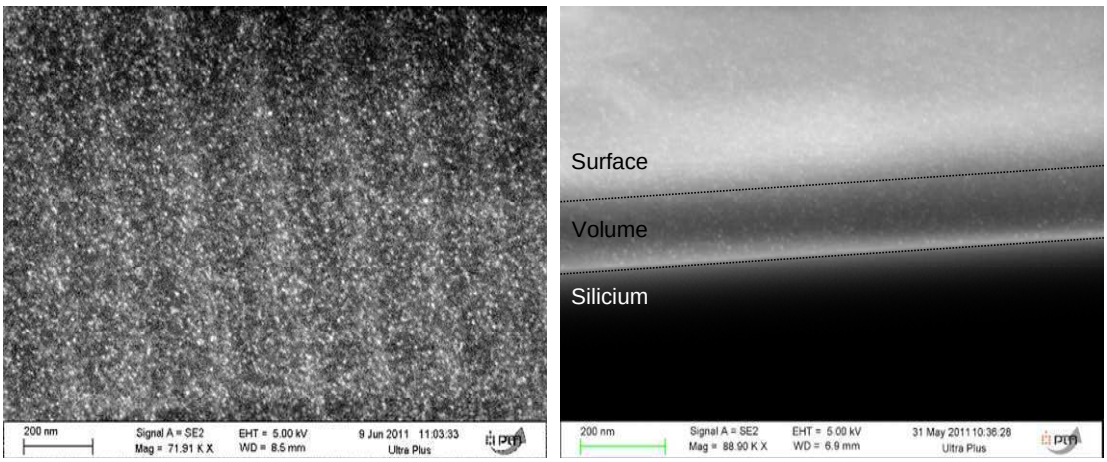


Figure 104 : Images MEB du nanocomposite PIBMA - ligand B - 100 µL Au [68]

Les différents paramètres étudiés dans cette partie seront analysés pour voir s'ils ont une influence sur la déstabilisation spontanée du nanocomposite. Ces essais réalisés en nano-impression (thermique ou par déstabilisation spontanée) permettront peut être d'amener à une organisation potentielle des nanoparticules dans le composite en fonction des motifs réalisés.

4.2 Etude des nanocomposites (nanoparticules d'or) en nano-impression ou en déstabilisation spontanée

Tous les essais ont été réalisés avec un moule « Syno » présentant des plots iso-denses de 375 nm de diamètre soit une période de 750 nm, et une hauteur de 150 nm. Les essais de nano-impression thermique ont été réalisés sur l'EITRE 6. Les essais de nano-impression par déstabilisation spontanée ont été réalisés sur l'EVG®520HE. Les paramètres de procédé des essais réalisés en nano-impression thermique classique et en nano-impression par déstabilisation spontanée sont donnés Tableau 5. Les températures ont été choisies par rapport aux températures de transition vitreuse (T_g) des matrices polymères ($T_{g\ PIBMA}$ = 65°C, $T_{g\ PMMA}$ = 100°C). La force de contact de 1000 N appliquée pour les essais de nano-impression par déstabilisation spontanée correspond à une pression d'environ 1 bar pour une surface de 100 mm de diamètre.

		PMMA	PIBMA
NIL par déstabilisation spontanée	T (°C)	80	120
	t (min)	5	
	F (N)	1000	
NIL thermique	T (°C)	120	170
	t (min)	5	
	P (bar)	20	

Tableau 5 : Paramètres de procédé d'impression et de nano-impression par déstabilisation spontanée pour les nanocomposites.

4.2.1 Concentration des nanoparticules

Dans cette partie, nous allons voir si la présence de nanoparticules dans une matrice polymère a une influence sur la structuration du film en nano-impression par déstabilisation spontanée et si une organisation de celles-ci est possible pour des concentrations de nanoparticules différentes. Les Figure 105 à Figure 107 présentent les images MEB des essais réalisés pour les nanocomposites avec des concentrations en nanoparticules différentes (ajout de 400 µL ou 500 µL de nanoparticules d'or en solution).

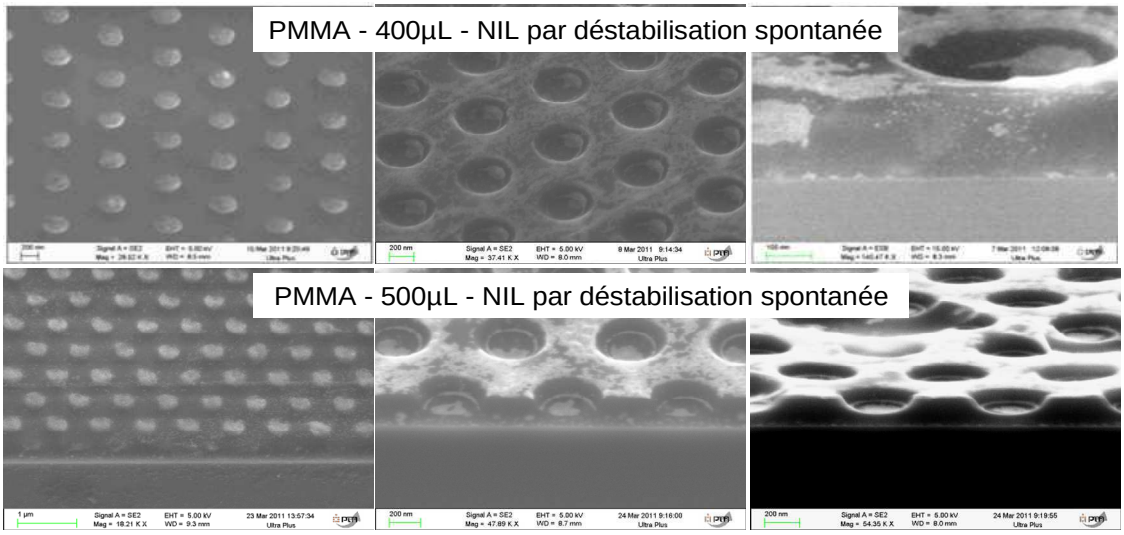


Figure 105 : Images MEB des nanocomposites PMMA - 400 µL Au et PMMA - 500 µL Au en nano-impression par déstabilisation spontanée.

La Figure 105 présente les images des résultats obtenus en nano-impression par déstabilisation spontanée pour le composite PMMA - Au. Pour les deux concentrations de nanoparticules, un état mixte de structuration positive et négative est obtenu. Dans le cas d'une duplication positive les nanoparticules sont situées aux sommets des plots. La duplication négative permet d'observer une organisation des particules en fonction de leurs concentrations. Elles se placent d'abord au sommet et sur les flancs des structures puis ensuite au fond de celles-ci. Le profil des plots et des trous obtenus pour une concentration de nanoparticules d'or semble légèrement amélioré, ce qui montre donc une influence des nanoparticules sur la déstabilisation spontanée. Les images MEB en coupe montrent que les nanoparticules sont toujours sous forme d'agrégats à la surface et non dispersées dans le volume. Nous pouvons penser que ces nanoparticules s'organisent à la surface des structures du polymère et suivent le mouvement du polymère lorsqu'il se déstabilise de façon nanométrique ou micrométrique.

La Figure 106 présente les images de la structuration par nano-impression thermique pour le composite PMMA - Au. Nous pouvons voir que les nanoparticules sont majoritairement positionnées au sommet des structures réalisées, comme pour la nano-impression par déstabilisation spontanée. La structuration négative du polymère obtenu par le principe de nano-impression classique, avec l'application d'une pression importante, permet d'observer la présence de nanoparticules au fond des structures et ceci quelque soit la concentration. Ceci prouve que, sous pression, l'organisation des particules est forcée, et que les résultats de nano-impression par déstabilisation spontanée résultent d'une organisation libre.

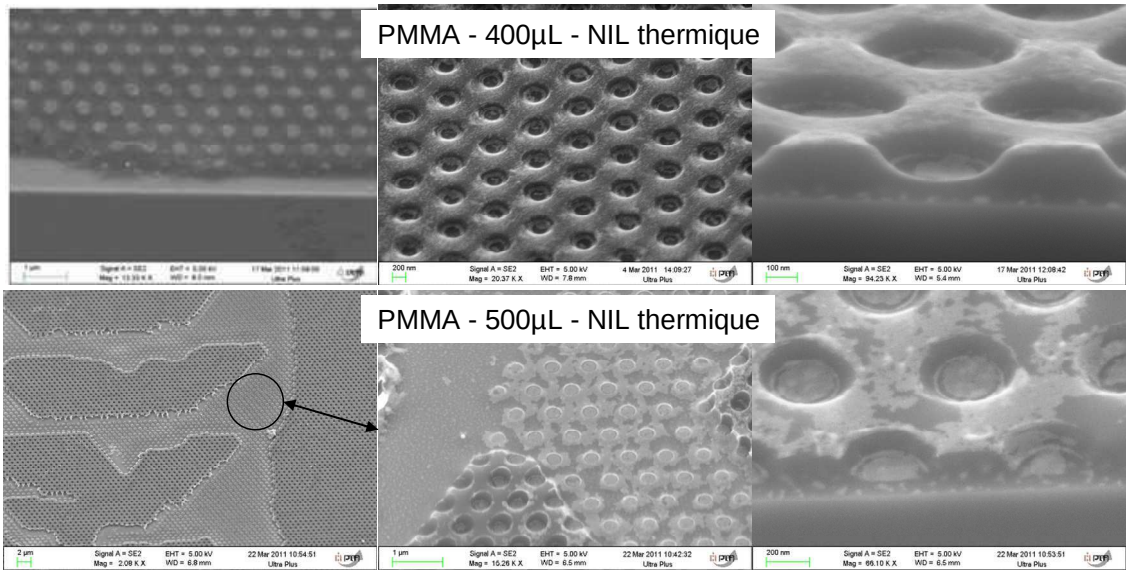


Figure 106 : Images MEB des nanocomposites PMMA - 400 µL Au et PMMA - 500 µL Au en NIL thermique.

Nous pouvons remarquer une duplication positive en NIL thermique, ce qui est surprenant car nous devrions avoir une duplication exclusivement négative. Ceci pourrait être dû à un phénomène de démouillage ou à une inhomogénéité de l'épaisseur du film. La quantité de matière plus faible (démouillage) entrainerait l'apparition d'une structuration positive par endroit.

La Figure 107 présente les images des résultats obtenus en NIL thermique pour le composite PIBMA - Au. Quelque soit la concentration en nanoparticules, celles-ci sont principalement observées au sommet des plots ou des grilles des structures réalisées, mais aussi au niveau de leurs flancs. Nous pouvons noter que les nanoparticules s'accumulent de façon plus importante sur les flancs des structures avec l'augmentation de la concentration. Les

nanoparticules sont toujours situées au niveau de la surface du polymère sous forme d'agrégats et ne sont que très peu dispersées dans le volume.

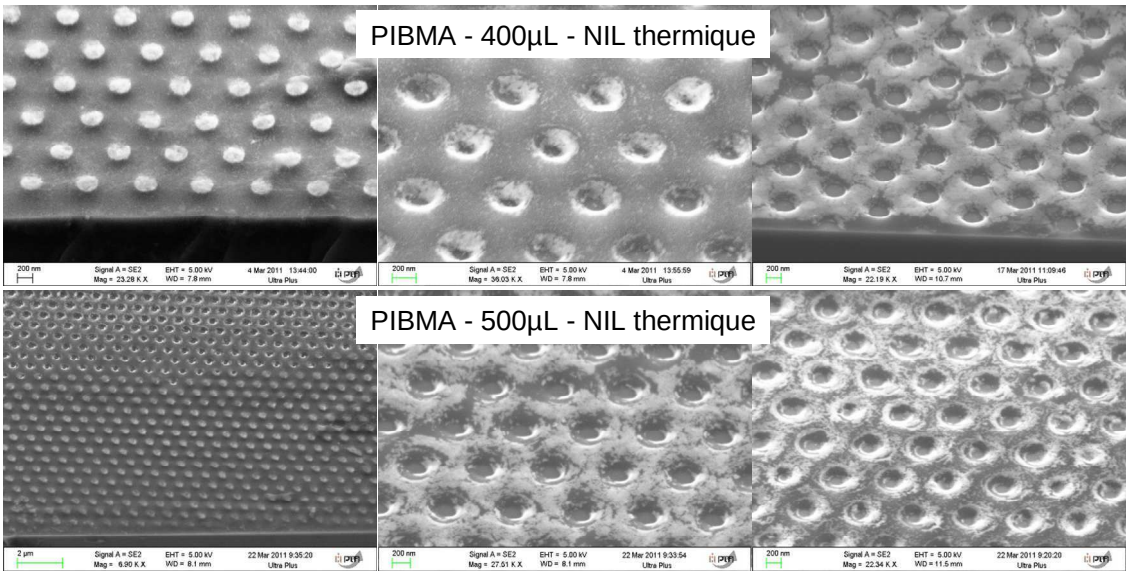


Figure 107 : Images MEB des nanocomposites PIBMA - 400 µL Au et PIBMA - 500 µL Au en NIL thermique.

Une duplication positive du moule est aussi observé pour le composite PIBMA-Au en NIL thermique. Ce polymère n'est pas très bien connu en NIL, ce qui pourrait nous laisser penser que la viscosité du mélange pourrait avoir une influence sur la structuration du polymère, couplé aux effets potentiels de démouillage.

La concentration en nanoparticules à l'échelle étudiée ne semble pas avoir un impact majeur sur la déstabilisation spontanée du polymère ni sur le remplissage des motifs. L'organisation des nanoparticules dans le volume du polymère n'est pas encouragée par la technique de mise en forme mais leur organisation au niveau de la surface semble être affectée par le mouvement du polymère en NIL thermique. Après structuration du polymère sous pression, les nanoparticules du composite PMMA se situent au sommet, sur les flancs et au fond des structures, contrairement au composite PIBMA où elles de situent uniquement au sommet et sur les flancs des structures. Ceci montre qu'avec le PIBMA, les particules migrent néanmoins à la surface du polymère, caractérisant une meilleure mobilité des nanoparticules lié à une meilleure affinité des nanoparticules avec le polymère.

L'obtention d'une duplication positive en NIL thermique est un résultat surprenant. Effectivement, la pression appliquée au cours des essais réalisés (20 bars) est suffisamment importante pour permettre au polymère de remplir les cavités du moule. Le PIBMA n'étant pas bien connu pour une utilisation en NIL thermique, nous pourrions penser que sa viscosité a une influence sur ce phénomène. Quand au PMMA, il est mieux connu et l'effet observé pourrait être dû à la présence des nanoparticules. Ce phénomène est difficile à interpréter, les mécanismes entrant en jeu en présence des nanoparticules étant certainement différents de ceux mis en jeu pour le polymère seul. Il serait possible, que la présence de ces nanoparticules, permette au film nanocomposite d'opposer une résistance à la pression appliquée lors de sa mise en forme et obtenir par endroit une duplication positive.

4.2.2 Temps de recuit des nanocomposites

Cette partie présente la structuration de nanocomposites ayant subit différents temps de recuit. La Figure 108 montre les images MEB des essais réalisés en NIL thermique pour le composite PMMA-Au (500 µL) avec différents temps de recuit après dépôt par centrifugation (2 minutes, 35 minutes et 60 minutes). L'étude réalisée par S. Böhme [68] a montré que l'augmentation du temps de recuit permet d'observer une meilleure dispersion des nanoparticules à la surface du polymère. Les essais de nano-impression thermique ont permis d'observer une meilleure organisation des nanoparticules à la surface du polymère au moment de la structuration, celles-ci étant présentes autant au sommet des grilles qu'au fond des trous.

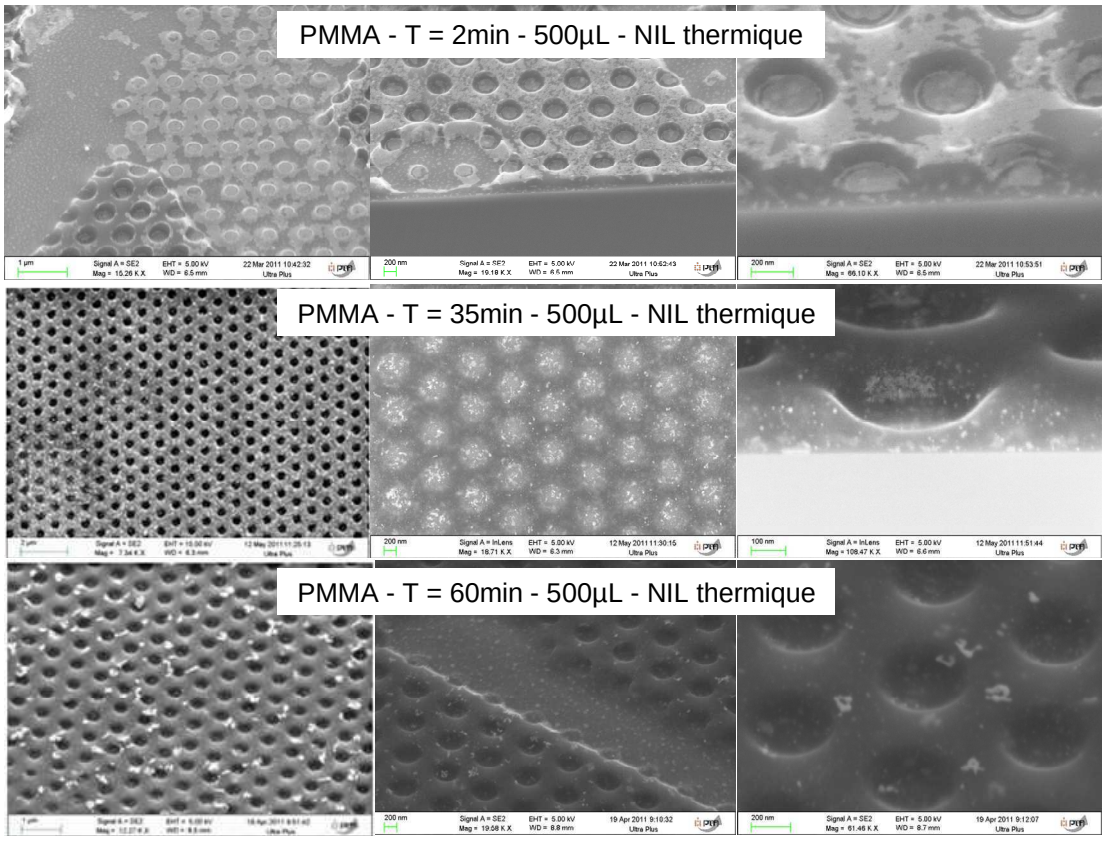


Figure 108 : Images MEB des nanocomposites PMMA - 500µL Au en NIL thermique pour différents temps de recuit du nanocomposite après dépôt par centrifugation.

Le temps de recuit du film nanocomposite a clairement une influence sur la dispersion et sur l'organisation des nanoparticules au moment de la structuration du composite par NIL thermique. Il est vrai que la dispersion et l'organisation des nanoparticules est améliorée, mais l'augmentation du temps de recuit du nanocomposite n'est pas envisageable en vue d'une application potentielle.

4.2.3 Fonctionnalisation des nanoparticules avec le ligand B

Le changement de ligand des nanoparticules a pu montrer l'amélioration de la dispersion des nanoparticules dans le PIBMA [68]. Les Figure 109 et Figure 110 montrent les images MEB des essais réalisés avec le composite PIBMA - Au (ajout de 100 µL, 250µL et 400 µL de nanoparticules d'or en solution) avec des nanoparticules fonctionnalisées avec le ligand B.

La Figure 109 montre les images MEB obtenues pour des nanocomposites réalisés avec des ajouts de 100 µL et 400 µL de nanoparticules et structurés par NIL thermique et nano-impression par déstabilisation spontanée. Dans le cas du NIL thermique, un remplissage incomplet des cavités du moule est observé quelque soit la concentration de nanoparticules, ce qui est un résultat surprenant et difficile à expliquer, comme déjà montré précédemment (paragraphe 4.2.1). Un état mixte est obtenu pour l'essai réalisé en nano-impression par déstabilisation spontanée avec le composite PIBMA - Au - 400µL, et les observations faites sont très proches de celles obtenues en NIL thermique. Cela montre que la déstabilisation spontanée est fortement accentuée par la présence des nanoparticules pour obtenir une structuration similaire à celle obtenue en NIL thermique.

L'image MEB obtenue pour le composite PIBMA - Au - 100 µL à fort grossissement ne laisse pas voir les nanoparticules d'or. Celles-ci étant en faible quantité, il est difficile de les distinguer, et sont certainement bien dispersées dans le volume du polymère. Ceci est confirmé par les images à fort grossissement prise pour le composite PIBMA - Au - 400 µL. Les nanoparticules sont clairement visibles pour ce mélange et elles sont dispersées dans le volume.

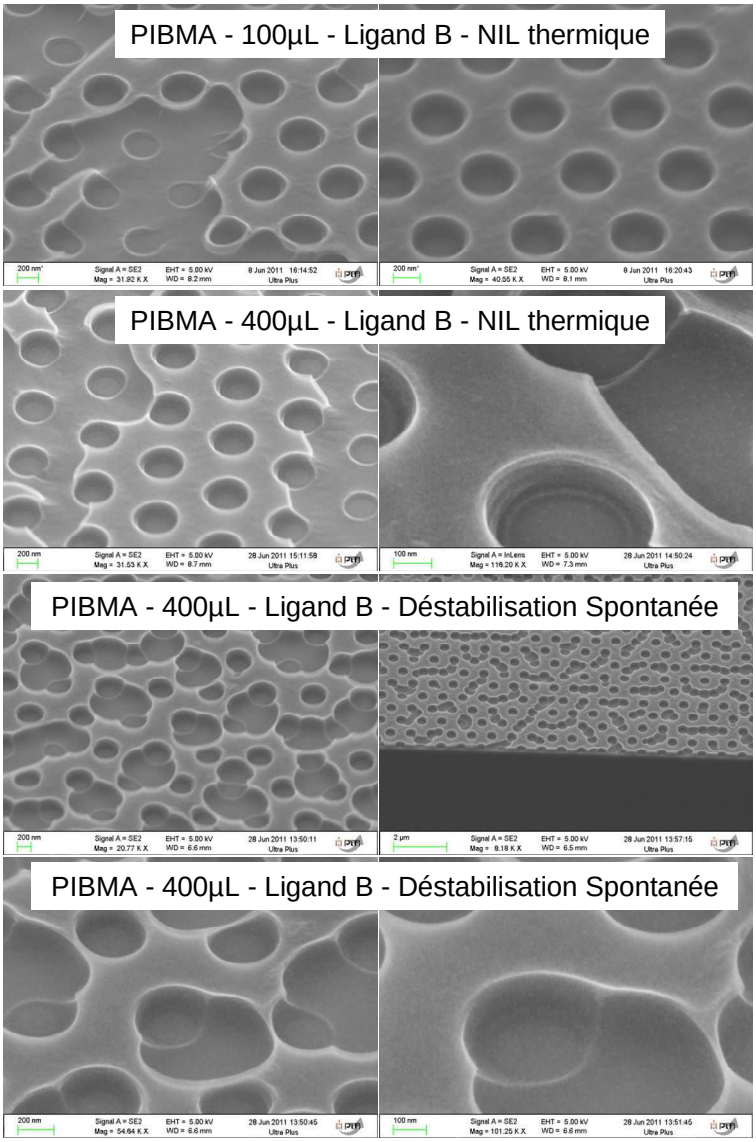


Figure 109 : Images MEB des nanocomposites PIBMA - 100 µL Au et PIBMA - 400µL Au avec le ligand B en NIL thermique et en nano-impression par déstabilisation spontanée.

La Figure 110 montre les images MEB des structurations de lignes iso-denses de période p = 750 nm par nano-impression par déstabilisation spontanée et nano-impression thermique pour des nanocomposites réalisés avec un ajout de 250 µL de nanoparticules fonctionnalisées avec le ligand B. Un remplissage incomplet est obtenu pour la nano-impression thermique et un état mixte est observé pour la nano-impression par déstabilisation spontanée. Le remplissage incomplet en NIL thermique est accompagné de démouillage pouvant être la cause de celui-ci. Les images MEB représentatives de la nano-impression par déstabilisation spontanée montrent bien que le polymère se déstabilise de façon à obtenir en premier lieu une duplication positive du moule, puis comble les cavités du moule.

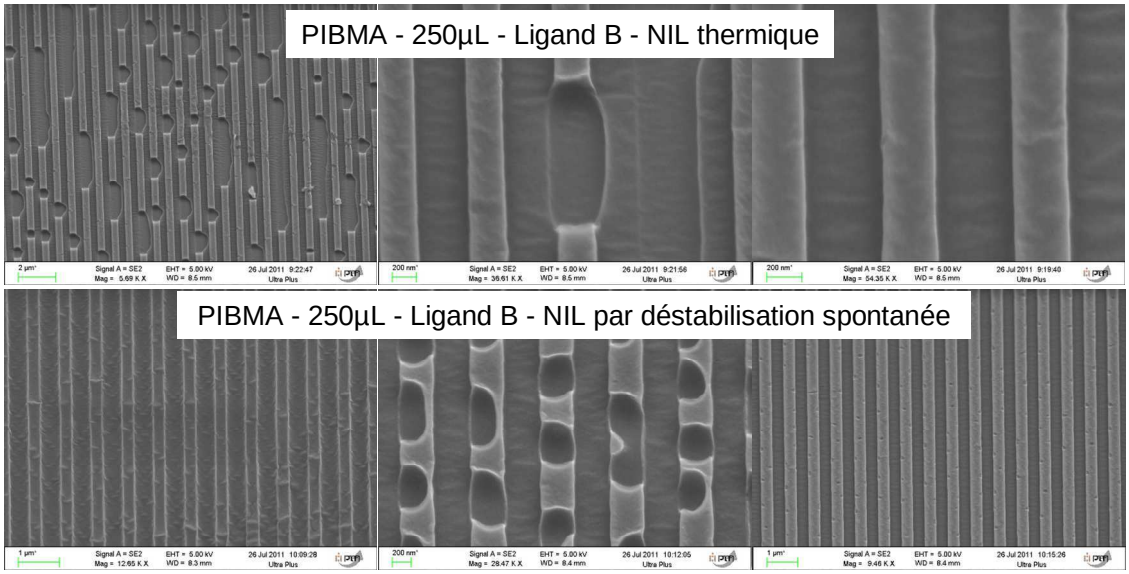


Figure 110 : Images MEB des nanocomposites PIBMA - 250µL Au - ligand B en NIL thermique et en nano-impression par déstabilisation spontanée pour des motifs sous forme de lignes iso-denses de période p = 750 nm.

Les résultats obtenus avec les nanoparticules fonctionnalisées avec le ligand B montrent une très bonne dispersion de celles-ci dans le PIBMA et une influence sur la déstabilisation spontanée du polymère. Un remplissage presque complet est obtenu pour les plots et les lignes en nano-impression par déstabilisation spontanée. Pour le NIL thermique, un remplissage incomplet est aussi obtenu, mais aucune duplication positive n'est observée contrairement aux résultats obtenus avec le ligand A. L'affinité des nanoparticules fonctionnalisées pourrait avoir une influence sur ce phénomène inattendu.

4.2.4 Conclusion

Les différentes études et essais réalisés ont pu montrer plusieurs phénomènes. Tout d'abord, le changement de ligand fonctionnalisant les nanoparticules (A ↔ B) permet d'obtenir une meilleure dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère. Les essais de nano-impression ne permettent pas d'améliorer cette dispersion.

Les observations ont permis de remarquer un remplissage incomplet des cavités du moule, autant en nano-impression par déstabilisation spontanée qu'en NIL thermique. En ce qui concerne la nano-impression par déstabilisation spontanée, ce remplissage incomplet peut s'expliquer par la présence des nanoparticules, celles-ci accentuant la déstabilisation. Si l'on considère que l'introduction de ces nanoparticules peut induire l'augmentation d'un champ

électrique interne, une structuration positive pourrait être obtenue en augmentant ce champ interne. Cette hypothèse sera développée dans le chapitre 5 qui traite du modèle théorique. Par contre il reste difficile de comprendre l'obtention d'une duplication positive et d'un remplissage incomplet en NIL thermique. Ces observations pourraient être dues à des phénomènes de démouillage ou d'inhomogénéité d'épaisseur. La présence des nanoparticules pourraient induire une force s'opposant à la pression appliquée lors de l'essai. De plus, les résultats obtenus avec le ligand B montrent principalement du remplissage incomplet et très peu de duplications positives, ce qui peut laisser penser que l'affinité des nanoparticules avec le polymère joue un rôle dans ce phénomène.

4.3 Nanocomposites à matrice polymère avec des nanoparticules magnétiques de cobalt

Des nanocomposites à matrice polymères chargés en nanoparticules de cobalt ont été réalisés par A. Simaite [69] et étudiés en nano-impression thermique (P = 30 bars). Une dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice n'a pas pu être obtenue et il serait nécessaire d'optimiser la fonctionnalisation des particules. Néanmoins les résultats de NIL thermique sont intéressants pour ce qui nous concerne. Des images MEB de la structuration par nano-impression thermique d'un film nanocomposite sont données Figure 111.

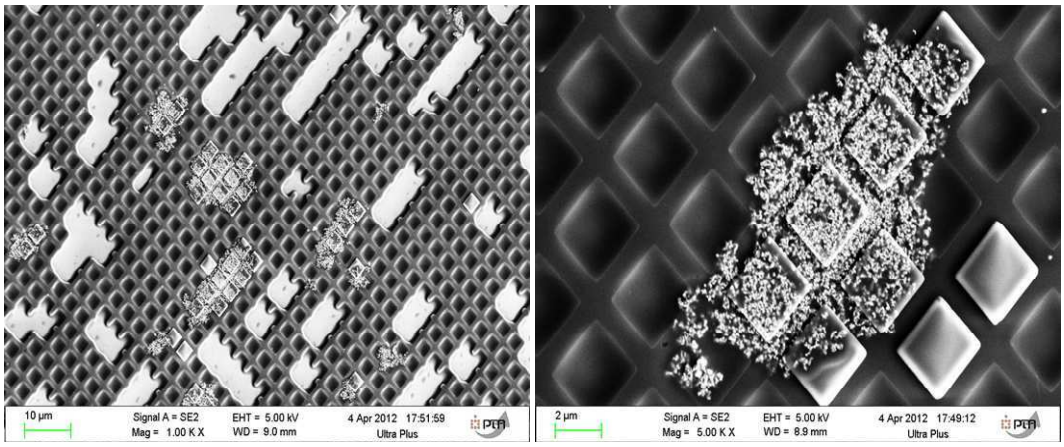


Figure 111 : Structuration obtenue pour un composite polymère – nanoparticules de cobalt [69]

Ces images permettent de constater une duplication positive du moule pour la matrice polymère seule ainsi qu'un remplissage des cavités pour les régions où les agrégats de nanoparticules sont situés. Il est assez inattendu d'observer une duplication positive des structures du moule (« Faustine », P1-0,5) en NIL thermique. Une hypothèse peut être émise quant à l'explication de ce phénomène : la présence de nanoparticules donne certainement naissance à un champ interne suffisamment important face à la pression appliquée (P = 30 bars) et permettant ainsi l'obtention d'une duplication positive du polymère. Un remplissage des cavités est observé au niveau des agrégats de nanoparticules, induit par une surépaisseur par rapport à l'épaisseur du polymère seul. Ces résultats vont dans le sens des résultats obtenus précédemment, c'est-à-dire que la présence de nanoparticules influe sur la déstabilisation du film de polymère. Des zones de démouillage sont aussi observées et peuvent être la conséquence du remplissage des cavités du moule par le polymère.

5 Conclusion

Cette partie sur l'étude de l'effet de charges métalliques nous a permis de voir l'influence de celles-ci sur la déstabilisation spontanée du polymère. La présence d'une fine couche métallique entre le substrat et le polymère a montré une amélioration de la cinétique de déstabilisation. Ceci a conduit à l'observation d'un profil de structures plus vertical et une épaisseur résiduelle quasi-nulle, sans modification du CD. Les résultats obtenus avec les moules métalliques sont plus complexes ; un état mixte est observé, rappelant les résultats obtenus pour l'étude de la distance d avec les moules espaceurs. Des plots et des trous, duplications positive et négative du moule, sont présents simultanément. La duplication négative est due à un remplissage des cavités. La présence de motifs métalliques sur le moule accentuerait l'effet de charges qui induirait cet état mixte.

Des nanocomposites polymère - nanoparticules d'or ont été étudiés pour observer une possible influence de ces nanoparticules sur la déstabilisation spontanée mais aussi leur organisation potentielle au cours des essais de nano-impression par déstabilisation spontanée et de NIL thermique. Dans le cas de l'or fonctionnalisés par le ligand A, l'observation des nanoparticules à la surface des films a montré que celles-ci suivaient le mouvement du polymère au moment de la structuration. Nous avons pu remarquer que celles-ci se positionnent plus au sommet et sur les flancs des structures avec le PIBMA et autant à la surface qu'au fond des structures pour le PMMA. Les nanoparticules fonctionnalisées avec le ligand B dans le PIBMA montrent une bonne dispersion dans le volume et amène à un remplissage incomplet des cavités par le nanocomposite. Ces résultats caractérisent une meilleure mobilité des nanoparticules liée à une meilleure affinité des nanoparticules avec le polymère. La déstabilisation spontanée du polymère est accentuée par la présence de nanoparticules. Un phénomène surprenant a été observé, celui d'obtenir une duplication positive accompagné d'un remplissage incomplet des cavités en NIL thermique. Il est difficile d'émettre des hypothèses quand à l'origine de ce résultat.

Deshpande [10] a montré une nano-structuration de lignes de 200 nm de période dans une couche fine de PMMA en appliquant un champ électrique externe (« bias » de 10 V) entre le substrat et le moule (avec un espaceur de 110 nm). *Schäffer et al.* [7] a présenté la structuration de lignes de 140 nm en appliquant un courant (20 V – 50 V) entre le substrat et le moule (et en utilisant différents espaceurs). La même équipe a aussi montré qu'aucun motif n'était observé en l'absence de champ externe appliqué contrairement aux résultats obtenus par *Chou et al*. [49, 50]. Nos résultats confirment ceux de ces dernières références, à savoir que la présence d'un gradient de charges dans l'empilement suffit à accélérer la déstabilisation du polymère et la création de structures.

Chapitre 4 : Étude de la déstabilisation spontanée sur film flexible

1 Introduction

L'étude des paramètres de procédés, et notamment l'influence de la distance d entre le polymère et le moule, a permis de révéler les problèmes de planéité et de déformations locales des plaques de silicium. Ces problèmes de planéité et de déformations à l'échelle locale des moules ont déjà été observés en nano-impression classique [36, 47]. Il a été conclu que cet effet pouvait être compensé par la disposition des motifs sur le moule et l'application d'une plus forte pression (de 10 bars à 40 bars). Dans notre cas où le but n'est pas de provoquer une impression, la distance d est très difficile à contrôler, et il est quasiment impossible d'obtenir une déstabilisation spontanée homogène à grande échelle, sur toute la surface d'une puce ou d'une plaque de silicium. Les moules à espaceur contrôlé ont été fabriqué dans cet objectif, mais, malgré la pression de 1 bar appliquée, les déformations des plaques induisent une inhomogénéité de la distance polymère - moule.

Afin de pallier à ces problèmes de planéité et de déformations locales dues à la présence de deux plaques rigides, le remplacement d'une des plaques par un film souple (ou flexible) a été envisagé. Nous avons choisi de conserver le moule en silicium et d'imprimer des films plastiques de différente nature. La flexibilité des films est sensée rendre plus homogène l'espace film - moule. Par ailleurs, ayant mis en évidence l'importance de l'effet de charges (matériaux conducteurs) sur le procédé, nous avons utilisé des substrats souples ayant des propriétés résistives différentes qui sont décrits dans le paragraphe 2.1.

2 Matériaux et Méthodes

2.1 Substrats souples étudiés

Quatre substrats souples différents ont été choisis pour cette étude :

- Le PVDF : poly fluorure de vinylidène (ou polyvinylidene fluoride) - $(C_2H_2F_2)_n$
- Le PMMA : poly méthacrylate de méthyle (ou polymethyl methacrylate) - $(C_5H_8O_2)_n$
- Le PC : polycarbonate - $(C_{14}H_{14}O_3)_n$
- Le PE : polyéthylène - $(C_2H_4)_n$

Les formules, les températures caractéristiques de transition vitreuse et de fusion (T_g et T_f) et les résistivités de ces matériaux sont données Figure 112 et Tableau 6. Ces températures, ainsi que les propriétés électriques et permittivité des matériaux sont issues des fiches techniques des fournisseurs.

Le PMMA est un polymère couramment utilisé en NIL sous forme de couche mince, et il a la particularité d'être un polymère amorphe, comme l'ensemble des résines de nano-impression courantes. Le polycarbonate (PC) est aussi un polymère amorphe. Les autres matériaux étudiés (PVDF, PE) sont des polymères semi-cristallins, d'où l'importance de déterminer leur température de fusion. Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une phase amorphe et

d'une phase cristalline. Cette phase, contrairement à la phase amorphe, correspond à une zone où les chaînes polymères sont organisées. La température de fusion correspond à la température à laquelle les chaînes macromoléculaires des cristallites peuvent alors bouger librement. Entre T_g et T_f, seules les parties amorphes ont une certaine mobilité. En théorie, il est nécessaire de dépasser la température de fusion pour pouvoir imprimer un polymère semi-cristallin. Des études réalisées au laboratoire ont néanmoins montré qu'il est possible de nanostructurer un polymère semi-cristallin à une température comprise entre T_g et T_f, sous l'effet de la pression appliquée (40 bars). Les motifs sont alors formés par une combinaison du fluage des zones amorphes et un emboutissage des zones cristallines. Dans le cas de la nano-impression par déstabilisation spontanée, il est indispensable de dépasser la température de fusion pour que toutes les chaînes macromoléculaires aient une mobilité suffisante, nécessaire à la déstabilisation de la surface.

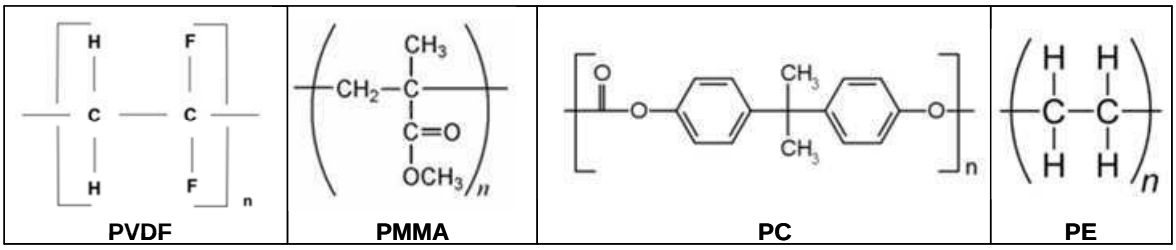


Figure 112 : Formules chimiques des matériaux utilisés comme substrat souple.

Matériaux	T_g (°C)	T_f (°C)	Résistivité (Ω.cm)	Permittivité (ε')	e (µm)
PVDF	- 40 à - 30	155 - 160	1.10^{14}	8 à 10	100 - 120
PMMA OF032	83		$> 1.10^{13}$	3,3 à 3,9	175
PMMA OF016	105				75
PMMA 99524	109				70
PC	150 - 160		1.10^{14} à 1.10^{16}	2,9 à 3,3	127
PE	- 110	120 - 130	1.10^{16} à 1.10^{19}	2,25 à 2,35	152

Tableau 6 : Caractéristiques des matériaux.

Les films utilisés ont une épaisseur comprise entre 70 µm et 150 µm, ce qui garantit une grande flexibilité tout en étant manipulables facilement. Les différences entre les trois films de PMMA sont leur épaisseur et leur T_g.

2.2 Caractérisation des substrats

Cette partie présente la caractérisation des propriétés thermiques et électriques des films.

2.2.1 DSC : mesure de la T_g ou de la T_f

Les analyses DSC ont été effectuées sur l'équipement de DSC modulée du laboratoire et nous ont permis d'avoir accès aux valeurs « expérimentales » des températures caractéristiques des films étudiés. Les essais ont été réalisés à l'aide du mode de DSC conventionnel, c'est-à-dire avec, soit une rampe de chauffe simple (Heat Only), soit une succession chauffe - refroidissement - chauffe. Il s'agit de faire une analyse en trois étapes, avec une première étape de chauffe permettant d'éliminer les caractéristiques éventuellement attribuées au matériau par le mode de mise en œuvre utilisé. Suite à cette étape de chauffe, un refroidissement est réalisé

avant d'effectuer la seconde étape de chauffe qui nous permet d'accéder aux températures caractéristiques des polymères. Celui-ci a été utilisé uniquement pour deux polymères dont l'essai effectué avec une rampe de chauffe simple ne permettait pas d'analyser correctement la courbe DSC obtenue. Les paramètres des programmes DSC qui ont permis d'accéder aux valeurs de T_g ou T_f sont donnés dans le Tableau 7. Ces paramètres sont les températures de départ et de fin de la, ou des étapes de la séquence réalisée ($T_{initiale}$ et T_{finale}) et de la vitesse de la rampe appliquée.

Matériaux	Etape	$T_{initiale}$ (°C)	T_{finale} (°C)	Vitesse (°C/min)
PVDF	Chauffage	-60	300	10
	Refroidissement	300	-60	50
	Chauffage	-60	300	10
PMMAOF032	Chauffage	20	160	5
PMMAOF016	Chauffage	40	190	5
PMMA99524	Chauffage	-60	240	10
	Refroidissement	240	-60	50
	Chauffage	-60	240	10
PC	Chauffage	-60	300	5
PE	Chauffage	-60	250	5

Tableau 7 : Programmes DSC réalisés pour la caractérisation des substrats souples.

Les thermogrammes DSC des matériaux sont donnés Figure 113 et les valeurs de T_g et T_f Tableau 8. Les deux températures caractéristiques observées (T_g et T_f) sont des réactions de type endothermique (i.e. une réaction où le processus est accompagné d'une absorption de chaleur). La T_g caractérise la phase amorphe du polymère et la température à partir de laquelle le mouvement des chaînes macromoléculaires devient possible. La température de transition vitreuse est parfois difficile à mesurer du fait que la mise en mouvement des chaînes ne se fait pas instantanément et met en jeu une faible quantité de chaleur.

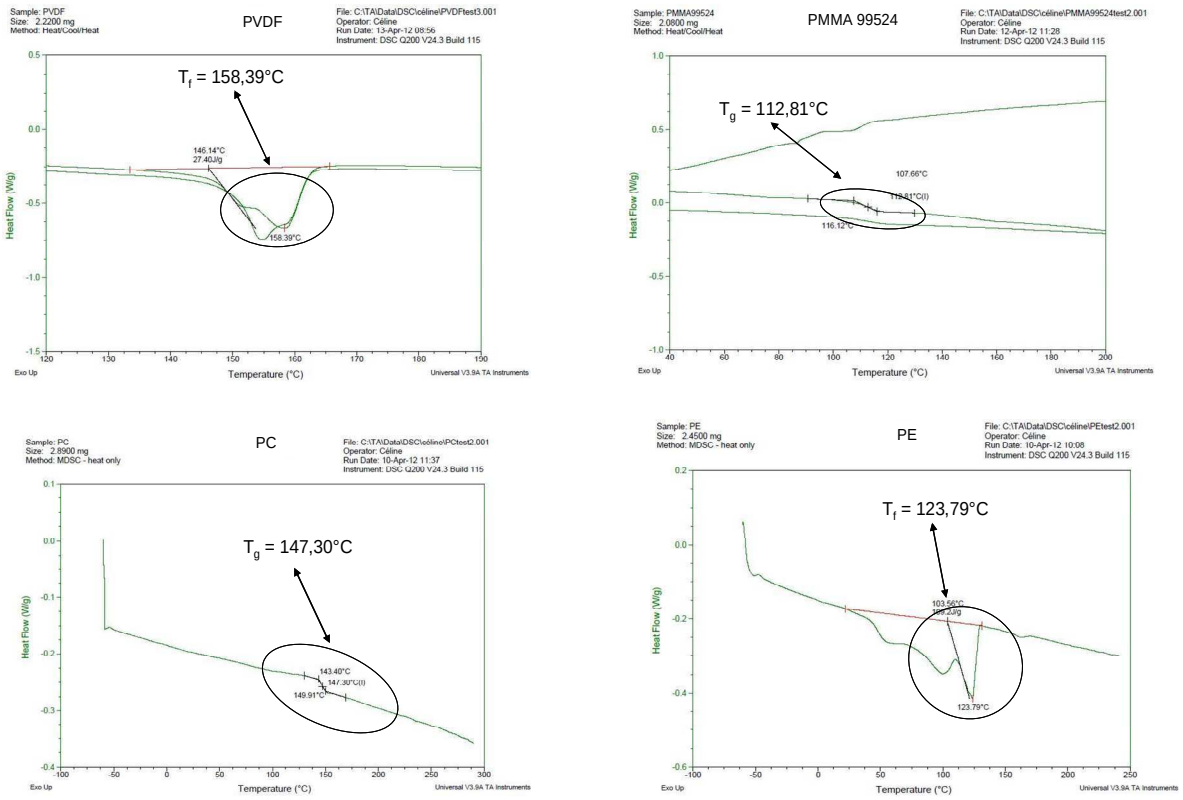


Figure 113 : Thermogrammes DSC des matériaux utilisés.

Matériaux	T_g (°C)	T_f (°C)
PVDF		158,39
PMMA OF032	108,65	
PMMA OF016	107,54	
PMMA 99524	112,81	
PC	147,30	
PE		123,79

Tableau 8 : Températures caractéristiques mesurées par DSC.

Le Tableau 8 regroupe les valeurs de T_g et T_f mesurées par DSC. Les valeurs mesurées sont proches des données fournisseur. Dans le cas du PVDF et de PE, nous n'avons pas pu mesurer la T_g car notre équipement de permet pas de mesurer des températures négatives. Dans le cas du PE et du PVDF, plusieurs pics caractérisent la fusion. Ils correspondent à des phases cristallines différentes. Par exemple pour le PVDF, les phases α, β, et γ font référence à des agencements différents des atomes de fluor et d'hydrogène autour du squelette de carbone, comme indiqué schématiquement Figure 114. Nos procédés de nano-impression par déstabilisation spontanée ont généralement été effectués à T_g + 20°C pour le PMMA et à une température supérieure à T_f pour les polymères semi-cristallins. La T_g du PMMA OF032 mesurée par DSC est différente de celle donnée par le fournisseur. Cette différence peut venir du fait que nous n'avons pas réalisé une analyse en trois étapes permettant d'effacer l'histoire thermique du film. Le film polymère étant utilisé tel quel pour les essais de nano-impression par déstabilisation spontanée, la température prise en compte est celle donnée par le fournisseur.

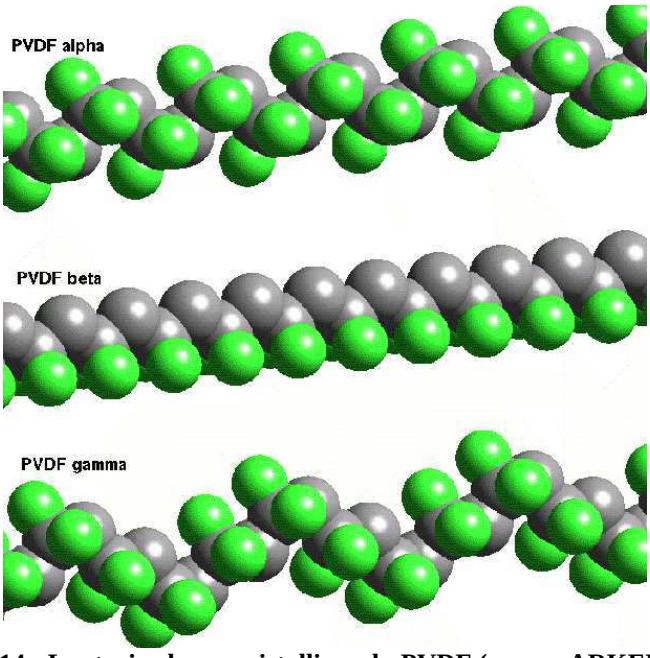


Figure 114 : Les trois phases cristallines du PVDF (source ARKEMA)

2.2.2 Spectromètre Diélectrique : mesure de la résistivité et de la permittivité électrique

Les résistivités et permittivités électriques des films ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre diélectrique qui nous permet d'avoir accès à la conductivité du film. Les mesures

sont faites par l'intermédiaire des mesures de capacitance du matériau en fonction de la fréquence. La conductivité σ correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1m de longueur et de 1m² de section. Elle s'exprime en $S.m^{-1}$, $S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.m^{-1}$. La résistivité ρ correspond à la résistance d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section. Elle s'exprime en Ω.m ou en Ω.cm. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Cédric Mannequin et Jean-Hervé Tortai du laboratoire.

Des échantillons de chaque matériau, d'une surface de 1 cm², ont été métallisés de chaque côté par évaporation ou par pulvérisation d'une couche d'or de 40 nm (évaporation - films de PVDF, PC, PMMA99524) ou 200 nm (pulvérisation - films de PE, PMMAOF016, PMMAOF032) afin d'établir un contact métallique entre les deux surfaces. Les échantillons sont ensuite caractérisés au spectromètre diélectrique. La mesure de conductivité en fonction de la fréquence se fait par l'intermédiaire de deux pointes, une en contact avec le support sur lequel l'échantillon est déposé et l'autre avec la surface métallisée supérieure du polymère. Les courbes présentant la conductivité en fonction de la fréquence, σ = f (freq), sont tracées en échelle logarithmique et permettent d'avoir accès à la résistivité. La valeur de conductivité est prise au plateau situé aux plus basses fréquences. Deux exemples de courbes sont donnés Figure 115 et Figure 116, il s'agit des résultats du PMMA99524 et du PVDF. La permittivité ε' est mesurée en même temps que la conductivité du matériau. Les valeurs de résistivité calculées sont données Tableau 9 accompagnées des valeurs de permittivité mesurées.

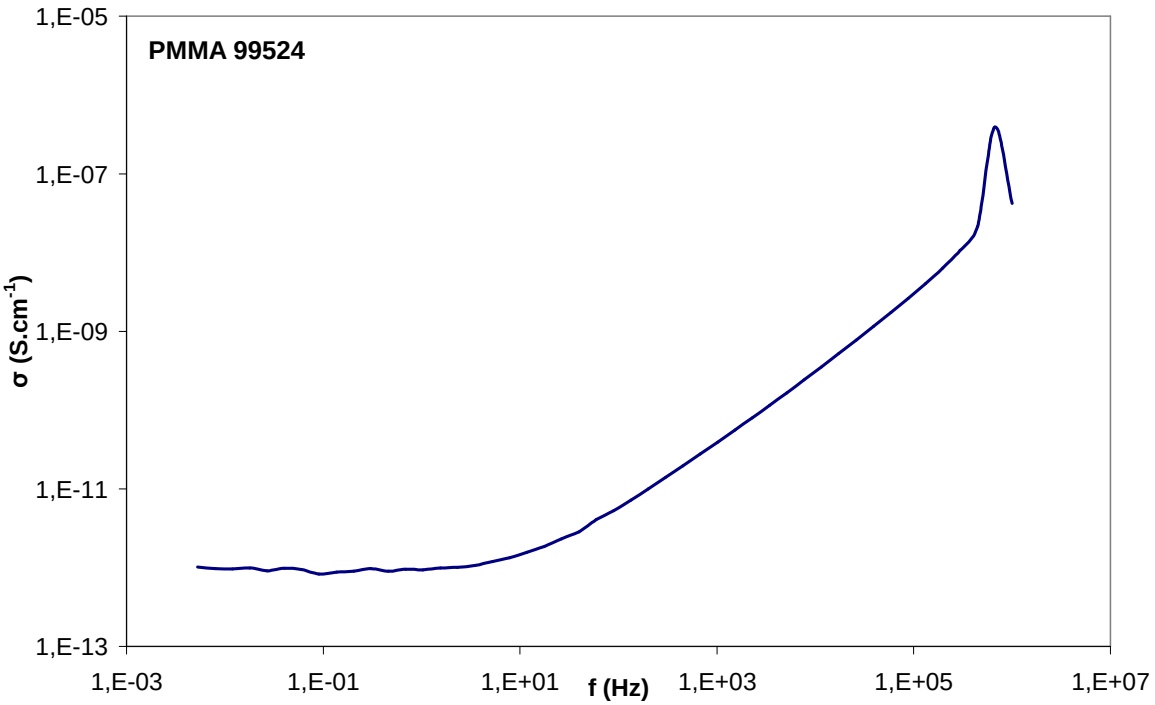


Figure 115 : Courbe présentant la conductivité du PMMA9952 en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).

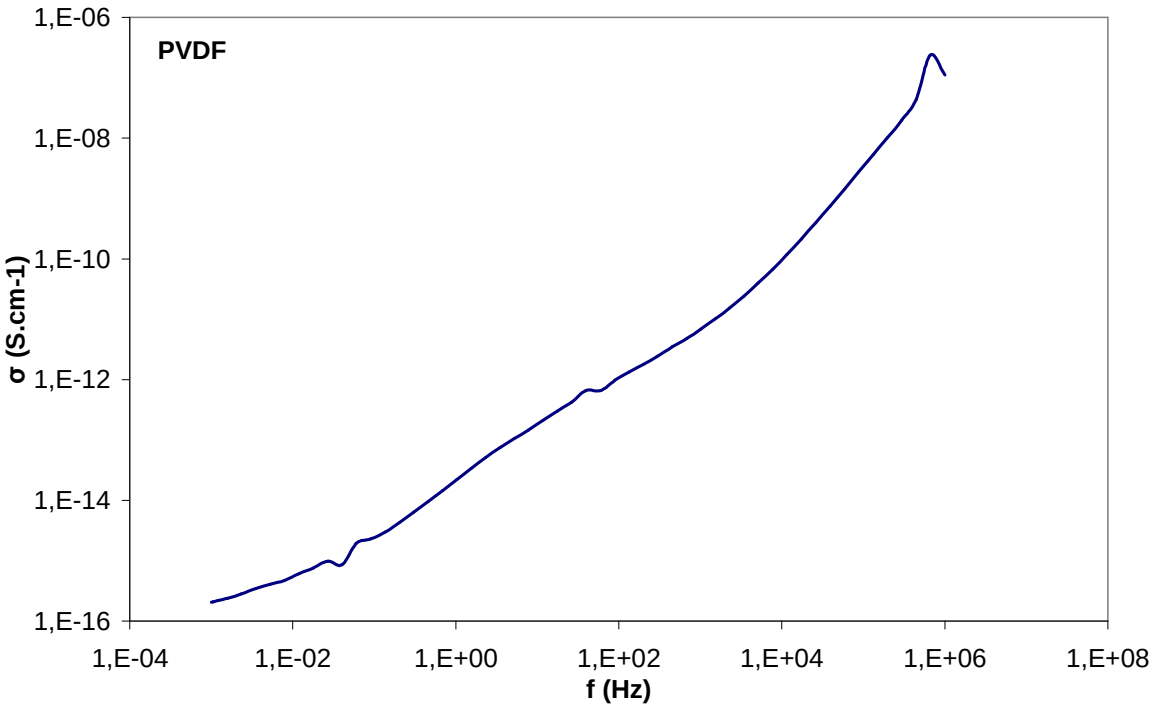


Figure 116 : Courbe présentant la conductivité du PVDF en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).

Matériaux	Résistivité (Ω.cm)		Permittivité (ε')	
	Théorique	Expérimentale	Théorique	Expérimentale
PVDF	1.10^{14}	1.10^{15}	8 à 10	///
PMMA OF032	> 1.10^{13}	////	3,3 à 3,9	///
PMMA OF016		4.10^{15}		1,84
PMMA 99524		1.10^{12}		3
PC	1.10^{14} à 1.10^{16}	5.10^{14}	2,9 à 3,3	3,06
PE	1.10^{16} à 1.10^{19}	1.10^{17}	2,25 à 2,35	1,5

Tableau 9 : Valeurs de résistivité et permittivité relative théoriques et expérimentales.

Pour le PMMAOF032, la mesure de résistivité et de permittivité n'a pas pu être réalisée du fait d'un souci technique au niveau de la métallisation. La courbe de conductivité en fonction de la fréquence du PMMA99524 est la seule qui présente un plateau aussi net, les courbes obtenues pour les autres films sont de type similaire à la courbe obtenue pour le PVDF. Le plateau n'est pas encore totalement atteint, et par conséquent les valeurs obtenues sont inférieures aux valeurs théoriques. Un souci technique ne nous a pas permis d'obtenir la valeur expérimentale de la permittivité du film de PVDF.

Nous verrons dans le chapitre suivant que la permittivité influence le procédé de déstabilisation du polymère. La nature des films a été choisie en fonction de ce paramètre pour en étudier l'influence. En effet, si le PMMA, le PC et le PE ont une permittivité dans la gamme 2 - 3, le PVDF présente la particularité d'avoir une permittivité de l'ordre de 8.

2.3 Moules et presses utilisés

Cette étude a été réalisée avec des moules déjà présentés au cours de cette thèse (« Faustine », « Syno » et « Espaceurs »), ainsi qu'une nouvelle série de moules appelée « moules à profondeur variable ». Ces derniers sont fabriqués de la même façon que les moules métalliques (chapitre 2, paragraphe 5.1.), la seule différence résidant dans l'étape finale, qui n'est plus une étape de lift-off mais une étape de gravure plasma comme expliqué Figure 117. Le contrôle de la vitesse de gravure permet de réaliser des moules avec des profondeurs différentes. La Figure 118 présente les dimensions caractéristiques des moules, à savoir la dimension critique (CD) et la profondeur des motifs gravés h_m qui est de 100 nm, 300 nm et 500 nm. Les motifs présents sur ces moules profonds sont des trous circulaires de diamètre 300 nm, 500 nm, 800 nm et 1 µm.

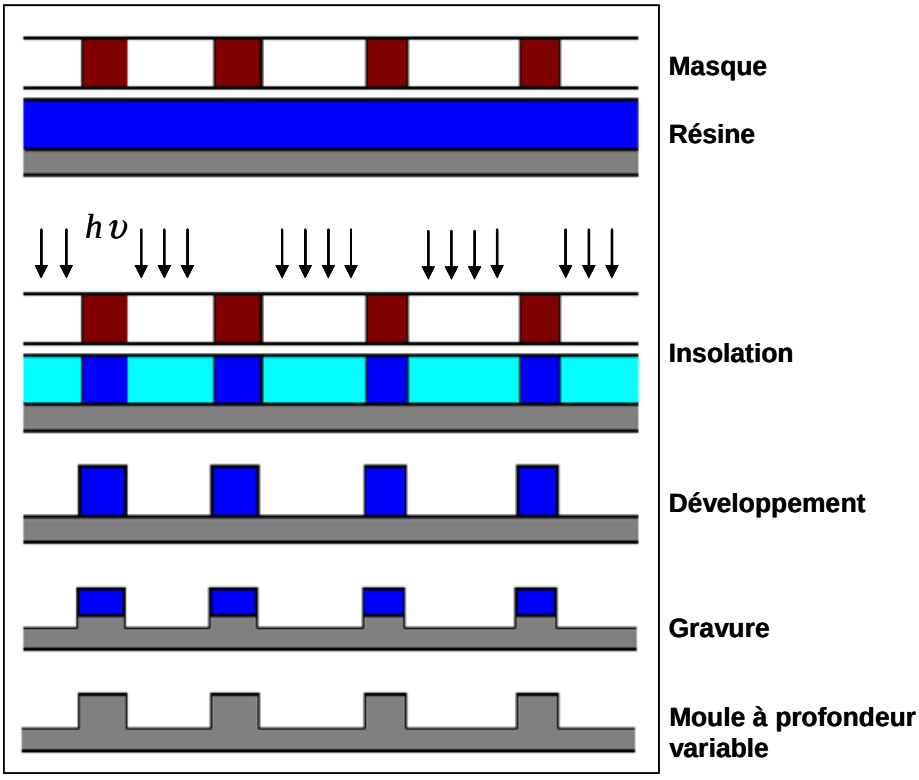


Figure 117 : Principe de fabrication des moules à profondeur variable par lithographie DUV et gravure plasma.

Figure 118 : Présentation en coupe avec les dimensions caractéristiques d'une zone de motifs.

3 Étude de la déstabilisation spontanée des substrats souples

3.1 PVDF

Le premier substrat souple étudié est le PVDF. Les tests ont été réalisés à 160°C, soit juste au-dessus de la température de fusion. Des tests ont aussi été réalisés en dessous de T_f (à 100°C, 120°C et 150°C), mais, comme prévu, aucune déstabilisation spontanée n'a été observée. Les images MEB données Figure 119 et Figure 120 présentent la structuration du PVDF. Le temps de contact est de 5 minutes et aucune pression n'a été appliquée. En effet, dans le cas des substrats rigides en Si une pression de 1 bar était utilisée dans le but d'uniformiser la distance polymère moule, mais la flexibilité des films dans le cas présent rend cette pression inutile.

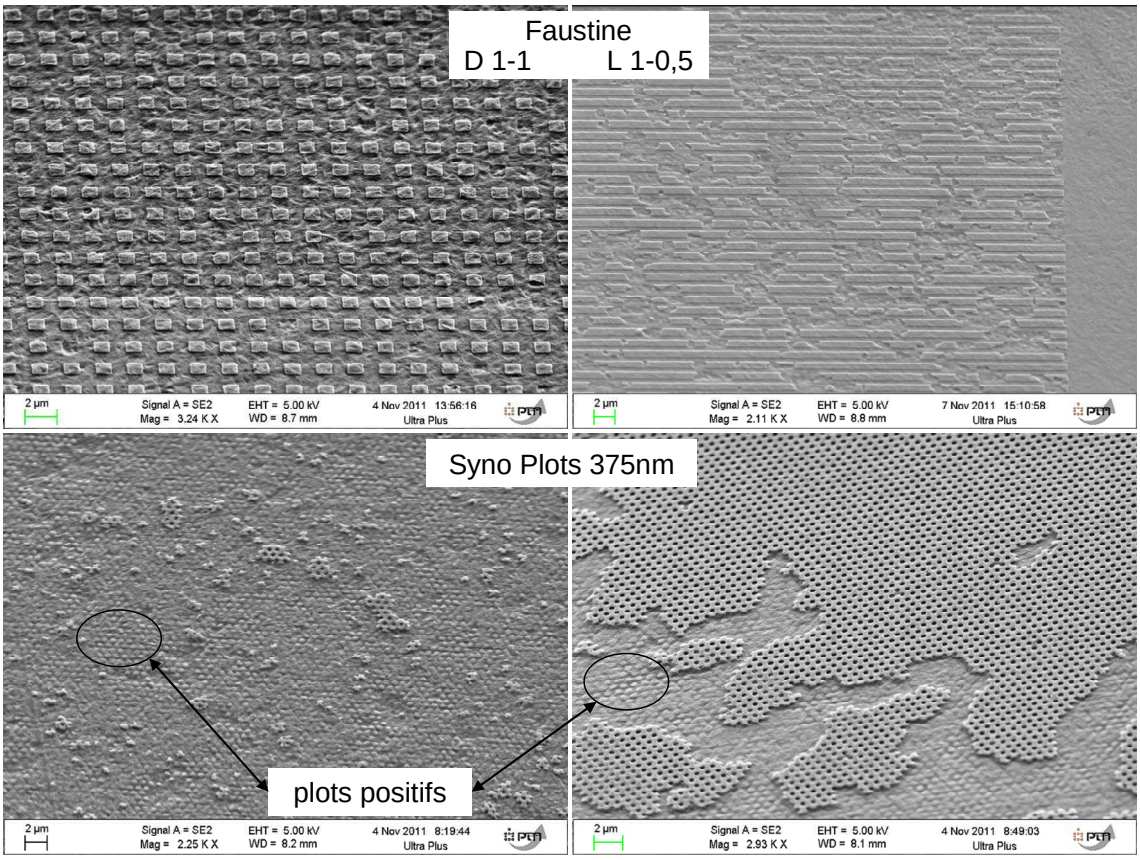


Figure 119 : Images MEB des résultats obtenus avec différents moules (T = 160°C, t = 5 min). Faustine : motifs D 1-1 et L 1-0,5, correspondant à des trous de 1 µm avec une période de 2 µm et des lignes de 1 µm avec une période de 1,5 µm ; Syno : plots de 375 nm.

Rappelons tout d'abord que dans le cas d'une duplication positive, le moule « Faustine » doit conduire à l'apparition d'une grille, alors que les moules « Syno » et espaceur doivent permettre de réaliser des plots. Les photos MEB permettent de mettre en évidence quelques zones de structuration positive sous forme de plots dans le cas des moules « Syno », mais globalement, nous observons majoritairement de larges zones où la duplication est négative, correspondant à un remplissage des cavités du moule. Premièrement, nous pouvons penser qu'une première phase de déstabilisation spontanée a eu lieu puis que le polymère a flué pour

remplir les cavités, conformément au scénario présenté dans le chapitre 2. Néanmoins, la température étant très proche de la température de fusion, le premier stade de création de structures positives est visible en quelques rares endroits. La seconde hypothèse est liée à la nature semi-cristalline du PVDF. En effet, lors du cycle de température, le polymère peut subir une dilatation de l'ordre de 20% lié à un changement de phase. Cette dilatation peut en théorie suffire à remplir les cavités du moules. Cependant, dans le cas de la première hypothèse, un temps de contact un peu plus long ou une température plus élevée aurait conduit à un remplissage complet des cavités et aurait rendu l'observation de structures positives impossible. Au contraire, un temps plus court aurait peut-être permis de limiter le remplissage. Ceci est confirmé par les essais effectués à 170°C dont les résultats sont présentés sur la Figure 120.

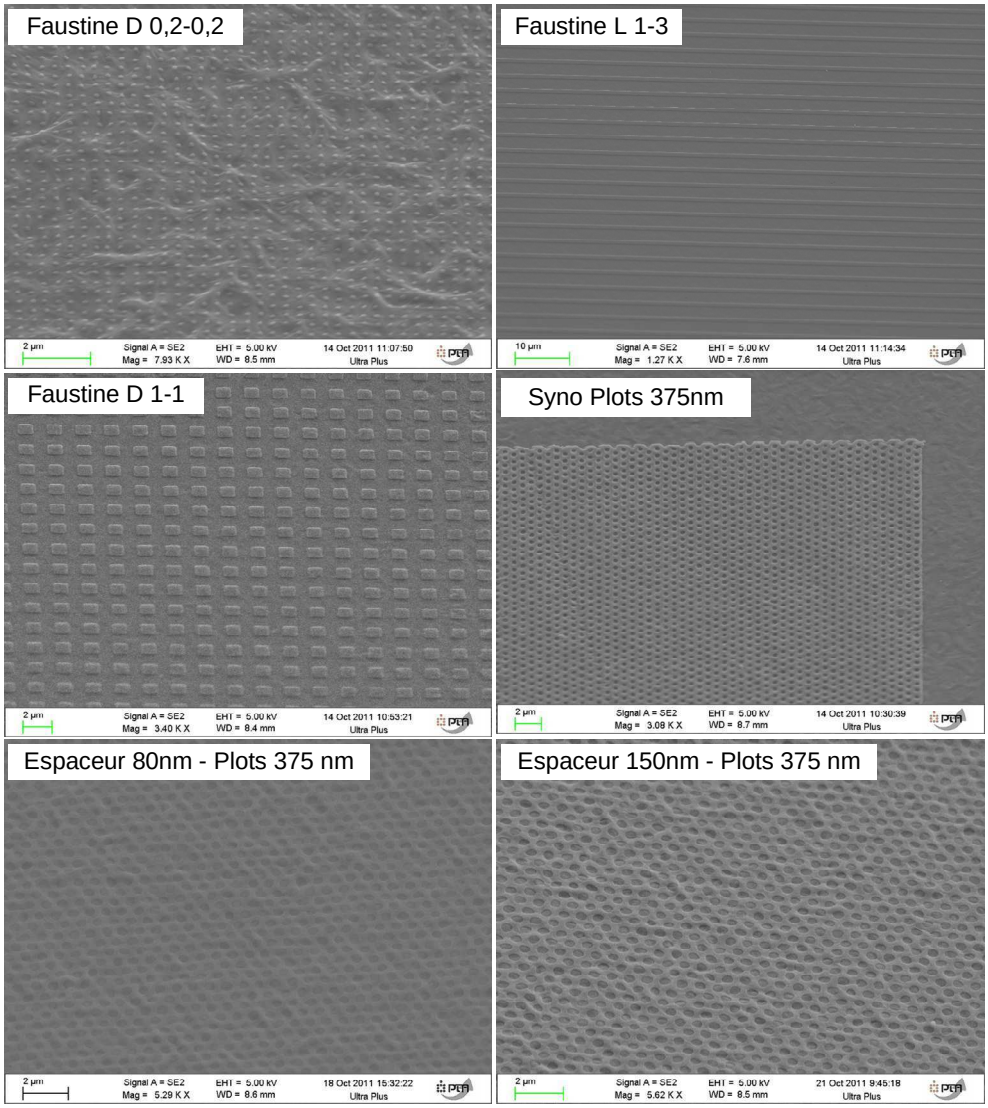


Figure 120 : Images MEB des résultats obtenus avec différents moules (T = 170°C, t = 5 min). Faustine : motifs D 0,2-0,2, D 1-1 et L 1-3, correspondant à des trous de 0,2 µm ou 1 µm avec une période de 0,2 µm ou 1 µm et des lignes de 1 µm avec une période de 3 µm; Syno : plots de 375 nm ; Espaceurs 80 nm et 150 nm : plots de 375 nm.

Quelque soit le moule, le film PVDF est répliqué de façon négative et pratiquement aucun motif positif n'a été observé. Le phénomène assez surprenant est que l'on obtienne un remplissage complet avec les moules espaceurs, et notamment avec l'espaceur maximum de 150 nm. Le film de PVDF a donc pu être déstabilisé à une distance de 150 nm, ceci étant aussi

observé à 160°C. Ces résultats vont dans le sens de ceux obtenus pour l'étude de la distance d avec les films fins sur silicium. L'augmentation de la température, pour un temps de contact identique (5 minutes) augmente le taux de remplissage des cavités du moule par le film polymère. Cependant, la différence est que pour un film fin de NEB22 et un espaceur de 150 nm, un état mixte était observé, alors que dans le cas du film de PVDF, les cavités du moules sont totalement remplies.

Nous allons maintenant présenter le comportement du film souple de PVDF face aux moules à profondeur variable. Les paramètres de procédé sont les mêmes que pour les autres moules : une température de chauffe de 160°C ou 170°C, un temps de contact de 5 minutes et aucune pression appliquée. Ces essais ont été effectués sur la presse EVG®520HE. Les images MEB présentées sur la Figure 121 montrent la déstabilisation spontanée pour les trous de 1 µm. Dans tous les cas, il est clair que les cavités du moule ont été totalement remplies, ceci quelle que soit la profondeur du moule. Il faut bien rappeler qu'aucune pression n'est appliquée au cours de l'essai. Ceci montre que, dès que le polymère est en fusion, le matériau monte par capillarité spontanément, même sur une hauteur de 500 nm. Ce résultat nous prouve qu'il est totalement inutile d'imprimer ce matériau sous forte pression comme cela est traditionnellement fait en nano-impression classique.

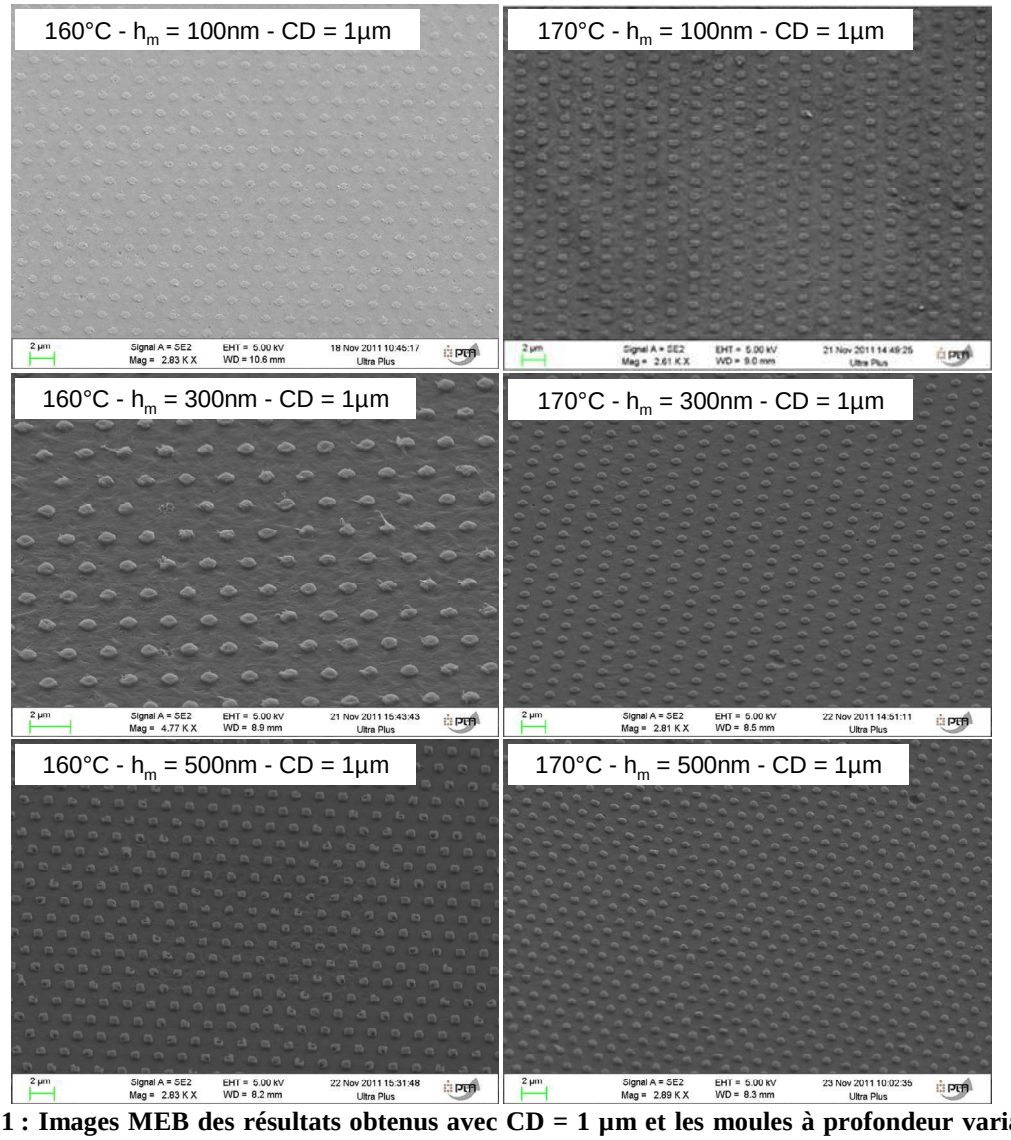


Figure 121 : Images MEB des résultats obtenus avec CD = 1 µm et les moules à profondeur variable (T = 160°C ou T = 170°C, t = 5 min).

Les photos précédentes ne présentent que les plots de 1 µm. Nous avons aussi caractérisé les plots de diamètre plus petit par AFM. Il est à noter que la caractérisation des films souples par MEB est délicate car il n'est pas possible de cliver le film et il est donc impossible de regarder la section des structures. Par ailleurs, le PVDF est très rapidement endommagé par des effets de charge. De ce fait, l'analyse MEB ne peut être que très qualitative, sans utiliser de fort grossissement.

Les images de la Figure 122, accompagnées des mesures obtenues (Tableau 10) résument les résultats de l'essai réalisé avec le moule de profondeur h_m = 300 nm, pour un temps de contact de 5 minutes et une température de 170°C. Les quatre CD des plots ronds ont été analysés (300 nm à 1 µm). Pour le CD = 300 nm, des fils allongés sont obtenus, la hauteur mesurée n'est pas la hauteur réelle mais plutôt l'épaisseur du fil à sa base. En réalité, les plots sont déformés par étirage et sont beaucoup plus longs que la profondeur du moule. Nous pouvons remarquer que la hauteur des plots augmente avec le CD des structures. Celle-ci devient même supérieure à la profondeur du moule pour les CD de 800 nm et 1 µm puisque les piliers font environ 700 nm de haut alors que les cavités du moule ne sont profondes que de 300 nm. Ce phénomène peut être dû, soit à la dilatation thermique du polymère semi-cristallin évoquée plus haut, soit à une déformation du matériau pendant l'étape de refroidissement. Nous savons, de part les résultats habituels de nano-impression que le polymère et le moule sont soumis à des champs de contraintes importants pendant cette phase, et que cela peut conduire à la déformation de motifs. Ceci a déjà été observé aussi bien sur les films de PVDF que sur d'autres plastiques ou sur des films minces de polymère sur silicium. Nous pensons donc que le moule s'est localement soulevé, conduisant à un étirement des plots. Cette hypothèse est confirmée par l'aspect des plots de 300 nm.

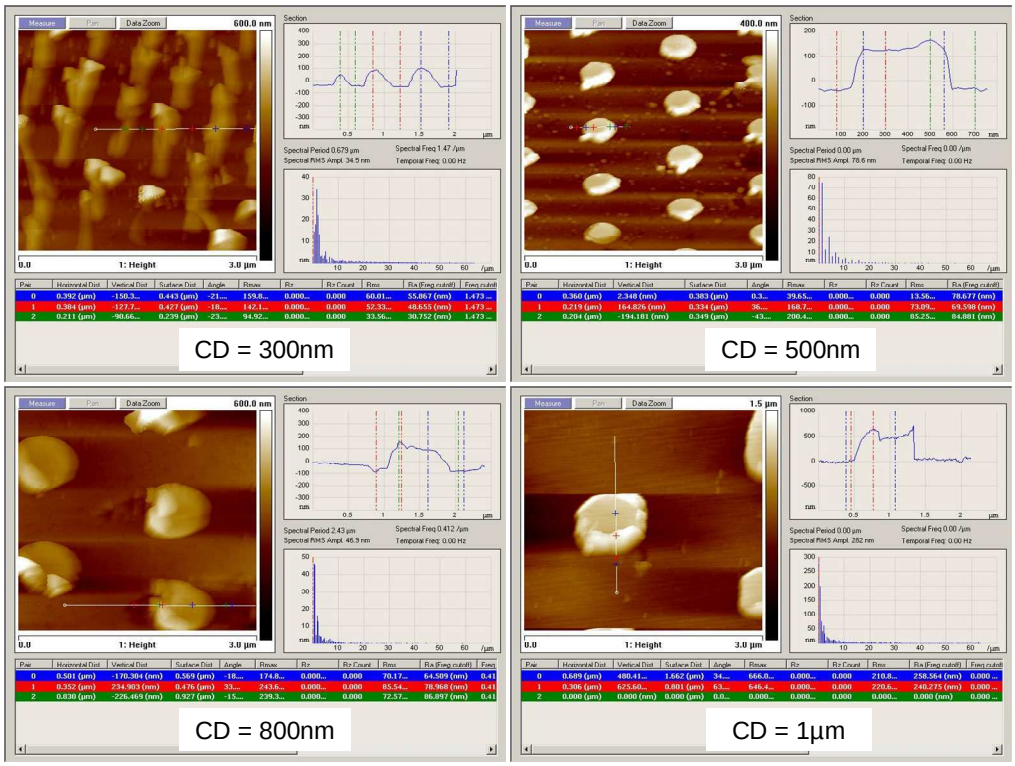


Figure 122 : Images AFM des différents CD pour le moule à profondeur variable h_m = 300nm, T = 170°C, t = 5 min.

CD (nm)	h_m (nm)	$h_{mesurée}$ (nm)
300	300	129
500		292
800		701
1000		775

Tableau 10 : Hauteurs des plots pour les différents CD pour le moule à profondeur variable h_m = 300 nm, T = 170°C, t = 5 min.

La Figure 123 présente des photos MEB de plots de 300 nm et 500 nm de diamètre obtenus avec le moule de profondeur 500 nm. Les piliers sont transformés en fils dont la longueur peut atteindre 1.5 µm. Ce résultat illustre les hypothèses précédentes d'un étirement par dilatation thermique ou déformation pendant le refroidissement.

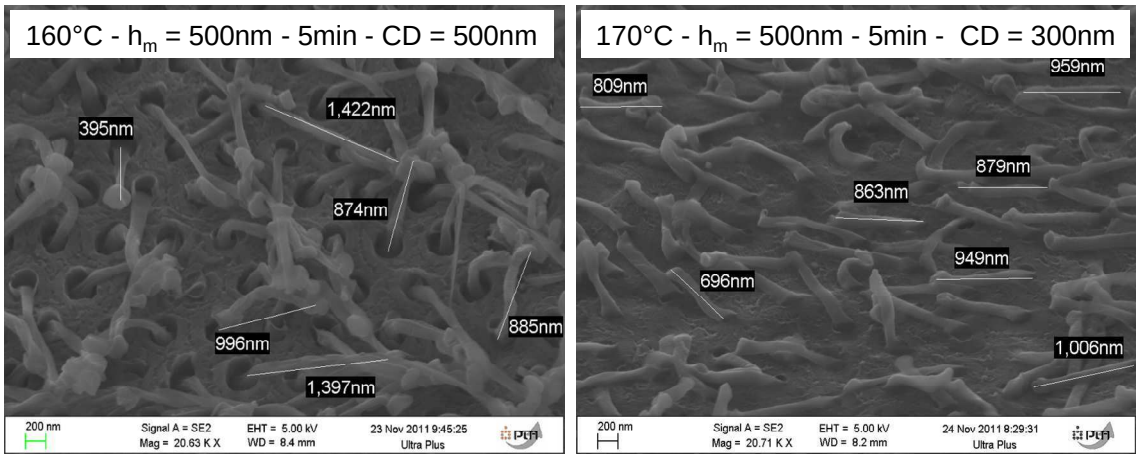


Figure 123 : Images MEB des résultats obtenus avec CD = 300 nm et 500 nm avec les moules à profondeur variable h_m = 300 et 500 nm (T = 160°C ou T = 170°C, t = 5 min).

Tous les résultats précédents ont été obtenus sur la presse EVG520®HE. Nous avons voulu voir si l'équipement utilisé avait un impact sur les résultats. Les images MEB présentées Figure 124 et Figure 125 montrent les résultats obtenus avec les moules profonds et réalisés sur la presse EITTRE 6. Les essais présentés ont été réalisés pour des temps de contact de 1 minute et 5 minutes et des températures de 160°C et 170°C. L'ensemble des structures obtenues montre que le comportement du polymère est indépendant de l'équipement utilisé et donc des petites variantes de procédé. Dans tous les cas nous avons de nouveau observé systématiquement une duplication négative par remplissage des cavités du moule. Il faut bien noter que ce remplissage est tout à fait complet et homogène même à une température très proche de la température de fusion et pour un temps de contact de 1 minute seulement. Par contre la Figure 125 permet de contredire l'hypothèse selon laquelle les piliers de petite taille seraient étirés pendant l'étape de refroidissement. En effet, les photos montrent clairement que les plots sont moins étirés pour un temps de contact de 1 minute. Si le temps de contact a une influence, le refroidissement ne peut pas être mis en cause. Ce résultat reste inexpliqué pour l'instant. Cette hypothèse est que le moule se déforme par dilatation thermique pendant le temps de contact, entraînant le polymère.

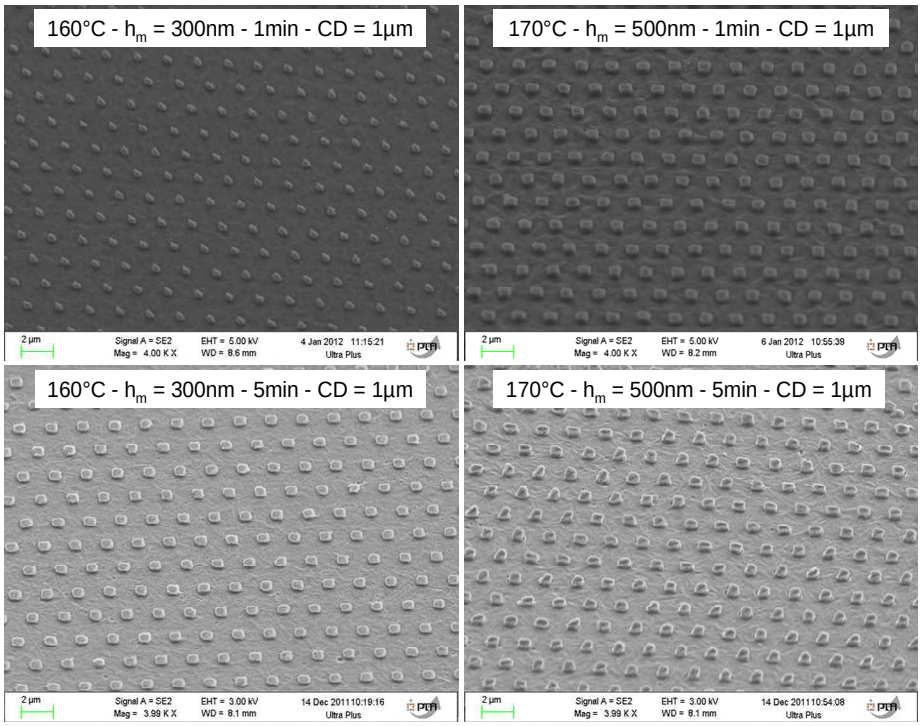


Figure 124 : Images MEB des résultats obtenus avec CD = 1 µm et les moules à profondeur variable h_m = 300 nm et 500 nm (T = 160°C ou T = 170°C, t = 1 min ou t = 5 min) - Equipement EITRE 6.

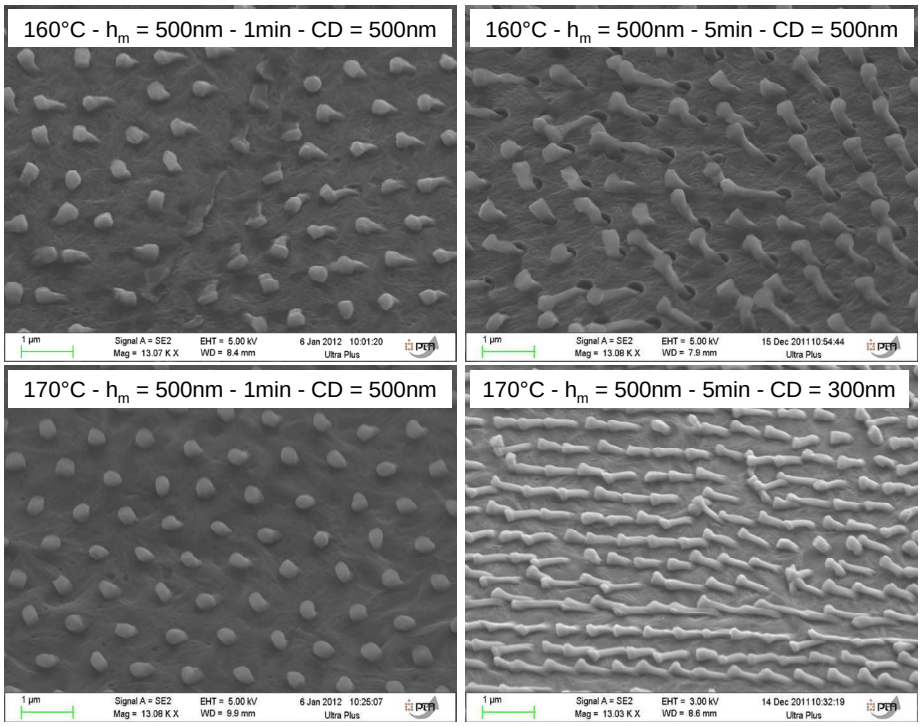


Figure 125 : Images MEB des résultats obtenus avec CD = 300 et 500 nm et le moule à profondeur variable h_m = 500 nm (T = 160°C ou T = 170°C, t = 1 min ou t = 5 min) - Equipement EITRE 6.

La principale conclusion de cette étude des films de PVDF est qu'il est impossible d'obtenir une déstabilisation nanométrique positive et que le procédé conduit systématiquement à un remplissage homogène des cavités du moule, même dans le cas de moules profonds, et ce sans appliquer aucune pression.

3.2 PMMA

La Figure 126 présente les résultats de la structuration des films avec les « moules espaceurs ». Les essais ont été réalisés sur la presse EVG520®HE, avec les moules espaceurs 80 nm et 150 nm, à une température T = T_g + 20°C, pour un temps de contact de 5 minutes et l'application d'une force de 3000 N. Il faut noter que cette pression appliquée s'est révélée indispensable car, contrairement au cas du PVDF, les essais sans pression appliquée n'ont donné aucun résultat.

Dans le cas des films OF016 et 99524, un remplissage des cavités est obtenu systématiquement sur toute la surface des réseaux, et ceci quel que soit la valeur de l'espaceur. Dans le cas du film OF032, aucun motif n'a été observé dans le cas d'un espaceur de 150 nm, une distance de 80 nm conduit à l'apparition de quelques plots entre des zones de remplissage. Cette différence vient du fait que dans ce dernier cas, la température appliquée était supérieure de 20°C à la température de transition vitreuse indiquée par la fiche fournisseur, mais que cette température était en fait très proche de la T_g mesurée par DSC. Il s'agit de la T_g du polymère dans son état actuel et qui n'est pas la T_g intrinsèque.

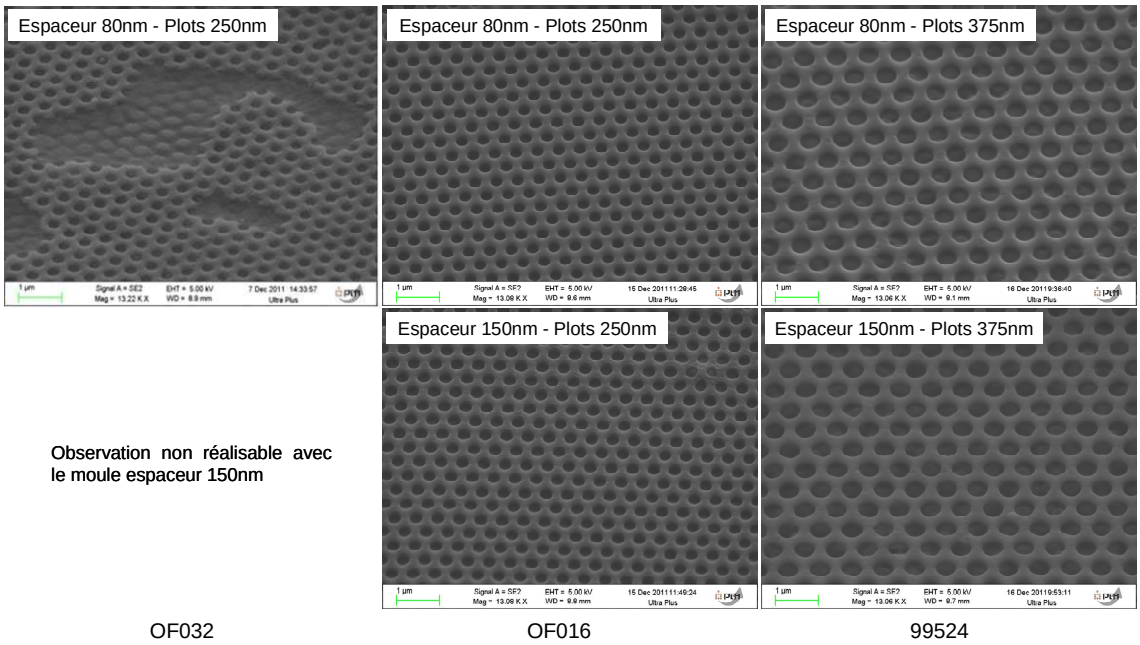


Figure 126 : Images MEB des résultats obtenus avec les moules espaceurs (T = T_g + 20°C, t = 5 min, F = 3000 N).

Le fait d'obtenir une duplication négative du film avec l'espaceur maximum de 150 nm est un résultat surprenant mais cohérent avec le comportement du PVDF déjà présenté. Ceci montre de nouveau que le fluage du polymère peut se produire sous très faible pression sur une hauteur conséquente supérieure à 150 nm.

La Figure 127 présente les résultats dans le cas du moule « Faustine ». Les essais ont été réalisés sur la presse EVG520®HE, à une température T = T_g + 20°C, pour un temps de contact de 5 minutes et l'application d'une force de 3000 N (« soft-contact »).

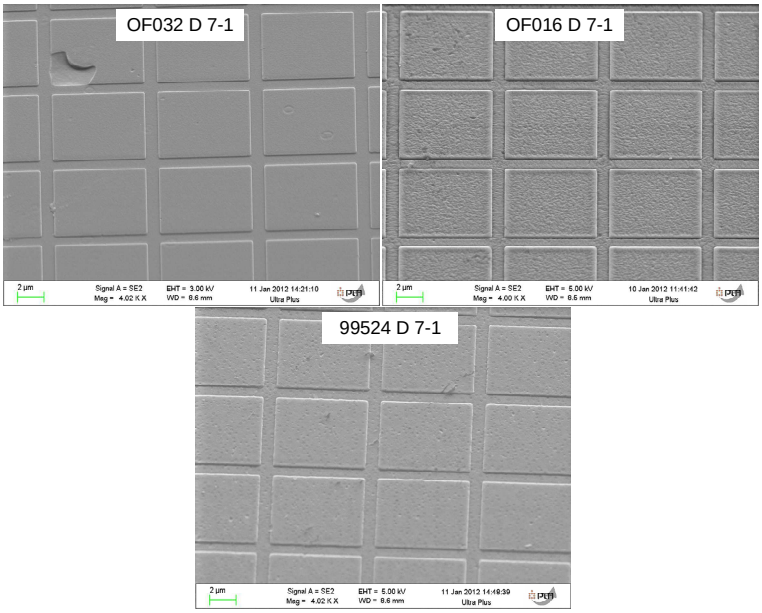


Figure 127 : Images MEB des résultats obtenus avec le moule « Faustine » et la structure D7-1 (T = T_g + 20°C, t = 5 min, F = 3000 N).

Les images MEB Figure 127 montrent les motifs D7-1. Pour les trois films, une duplication négative est obtenue, quel que soit le type de motifs (plots ou lignes). Il est à remarquer la duplication négative partielle dans le cas du film OF032 pour les lignes 1-0,5. Ces observations ont aussi été faites pour les autres motifs de type lignes de CD différents. Cet effet est de nouveau la conséquence d'une température qui est en fait proche de Tg, ce qui limite le mouvement des chaines macromoléculaires. Cependant dans le cas des autres films mis en contact à une température plus élevée, il est possible de constater que certains plots ne sont pas complètement formés (Figure 128). Ce phénomène n'est observable que dans le cas de motifs micrométriques.

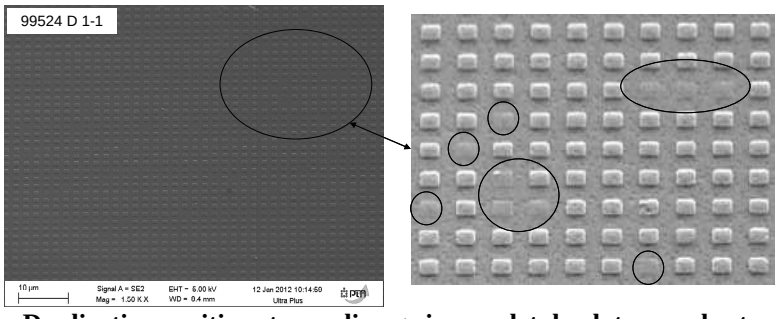


Figure 128 : Duplication positive et remplissage incomplet de plots pour la structure D1-1.

La Figure 129 présente les résultats obtenus avec les moules à profondeur variable. Les essais ont été réalisés sur la presse EITRE 6, pour une température T = Tg + 20°C, un temps de contact t = 5 min et une consigne de 0 bar mais la pression réelle est comprise entre 0,5 bars et 0,9 bars. Les images MEB permettent d'observer l'obtention majoritaire de duplication négative dans les films de PMMA, soit une fois encore un remplissage des cavités du moule. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des plots de 1 µm. Cependant, les lignes présentées correspondent à une duplication positive. Ceci veut dire que dans ce cas, le remplissage des cavités qui suit la création des motifs en positif n'a pas eu lieu. La différence principale est la période des motifs qui est de 2 µm dans le cas des piliers et de 6,4 µm dans le cas des lignes. L'importance de la période sur le scénario sera commentée par la suite. Par ailleurs il est possible de constater que les plots ne sont pas totalement formés dans le cas d'un moule de 500

nm de hauteur. Le comportement du PMMA est donc différent de celui du PVDF puisque dans ce cas, le remplissage était total même pour le moule le plus profond. Nous verrons dans le chapitre suivant que cette différence est liée à la différence de permittivité des matériaux. Nous n'avons pas observé de structures dans le cas de réseaux de trous de plus petite largeur.

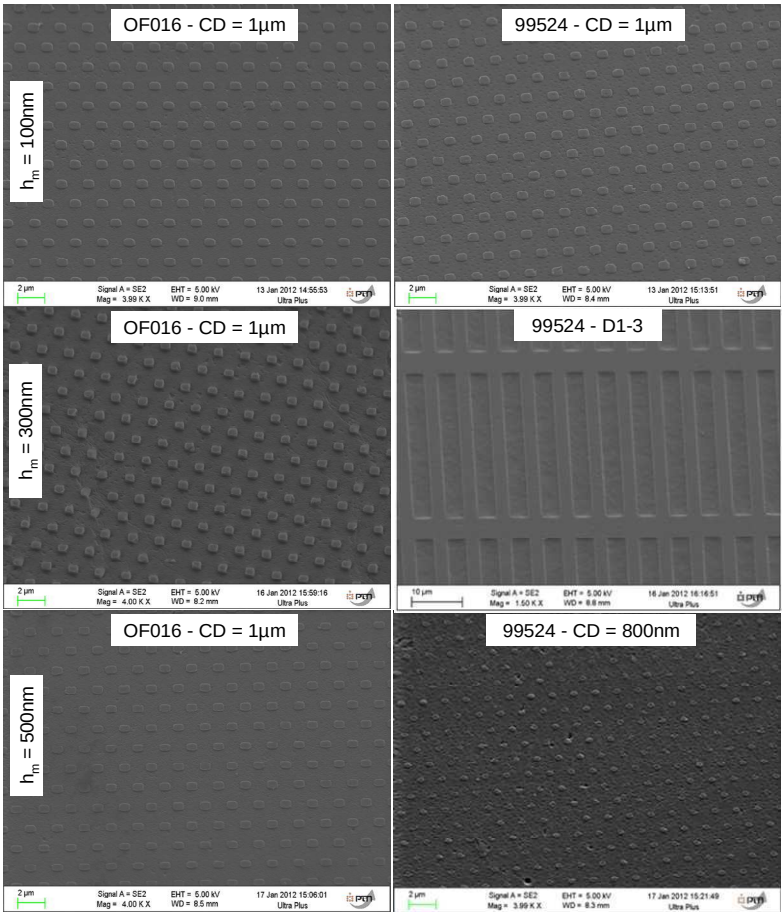


Figure 129 : Images MEB des résultats obtenus avec les moules à profondeur variable (T = T_g + 20°C, t = 5 min, P = 0,5 - 0,9 bar) - Equipement EITRE 6.

Les essais réalisés avec le substrat souple de PMMA ont montré globalement l'obtention de duplication négative des différents moules, un remplissage incomplet de certains motifs a aussi pu être mis en avant, voire une duplication positive dans le cas de lignes de 5µm de période. Ceci a permis de confirmer le scénario de remplissage des motifs par déstabilisation spontanée en deux étapes : tout d'abord le polymère vient au contact des protrusions du moule, puis remplit les cavités en commençant le long des parois par capillarité. Ce scénario se rapproche des résultats obtenus par *Deshpande* [10, 51] concernant l'ordre d'apparition de piliers obtenus par déstabilisation spontanée d'un polymère (en premier par les coins du carré, puis les bords et en allant vers le centre). Des duplications positives ont pu être observées dans le cas des piliers, mais souvent incluses dans un état mixte sur des zones assez restreintes. L'observation de remplissage des structures pour le PMMA, qui est un polymère amorphe et qui ne subirait donc qu'une dilatation faible, vont à l'encontre de l'hypothèse émise dans le cas du PVDF. Nous avions mis en avant que l'effet de dilation, dû à la température de chauffe supérieure à la température de fusion du polymère semi-cristallin, pourrait favoriser le remplissage des cavités par le polymère. L'observation de ce remplissage pour un polymère amorphe permet de penser que cette hypothèse ne permet pas d'expliquer le phénomène de remplissage des cavités du moule par le polymère.

3.3 PC / PE

Ce paragraphe présente la structuration des films souples de polycarbonate et de polyéthylène. Pour ces films, seuls les moules profonds ont été utilisés. Les essais ont été effectués sur l'EITRE-6, à une température T = T_g + 20°C (PC) ou T = T_f + 20°C (PE). Le temps de contact étant toujours de 5 minutes avec une pression de consigne de 0 bar mais la pression réelle appliquée est comprise entre 0,5 bars et 0,9 bars. La Figure 130 présente les images MEB des plots de 1µm et des lignes de 6,4 µm de période obtenus pour les différentes profondeurs des moules. Comme pour le PVDF nous avons obtenu systématiquement un remplissage complet des cavités et n'avons jamais observé de duplication positive.

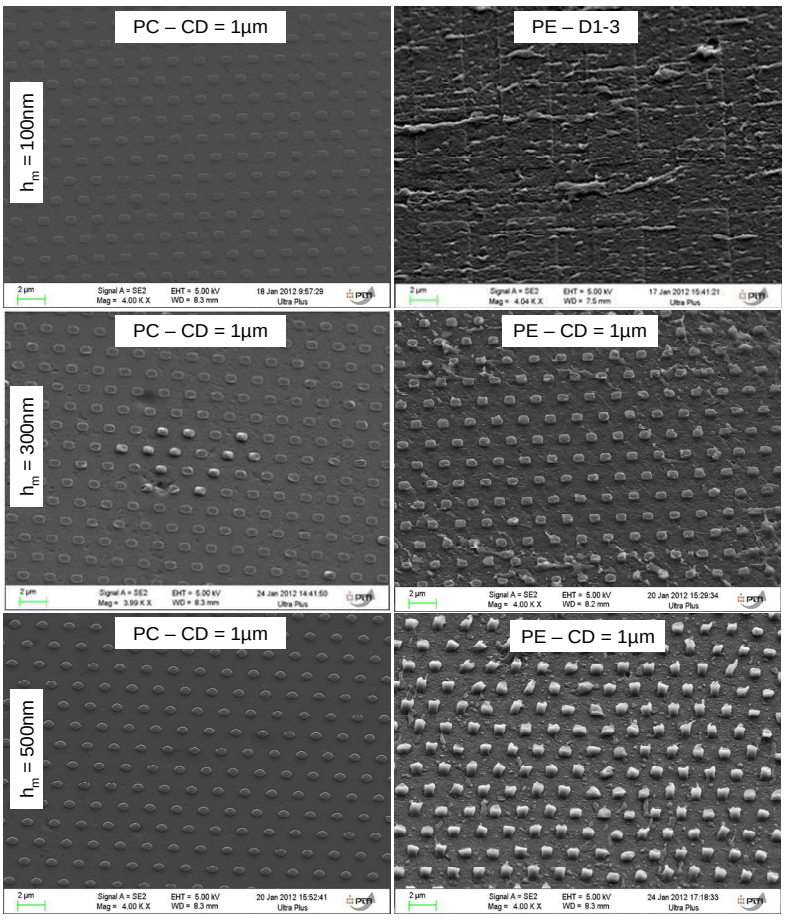


Figure 130 : Images MEB des résultats obtenus avec les moules à profondeur variable (T = T_g + 20°C ou T = T_f + 20°C, t = 5 min, P = 0,5 - 0,9 bar).

Cependant les images MEB à plus fort grossissement (Figure 131) montrent que le remplissage est plus homogène dans le cas du PE, et que les cavités ne sont pas totalement remplies dans le cas du PC. Cette duplication négative qui est représentée par des remplissages plus ou moins complet va dans le sens du scénario émis pour les résultats obtenus précédemment, à savoir un contact créant des structures positives, puis un remplissage par montée capillaire dans les cavités.

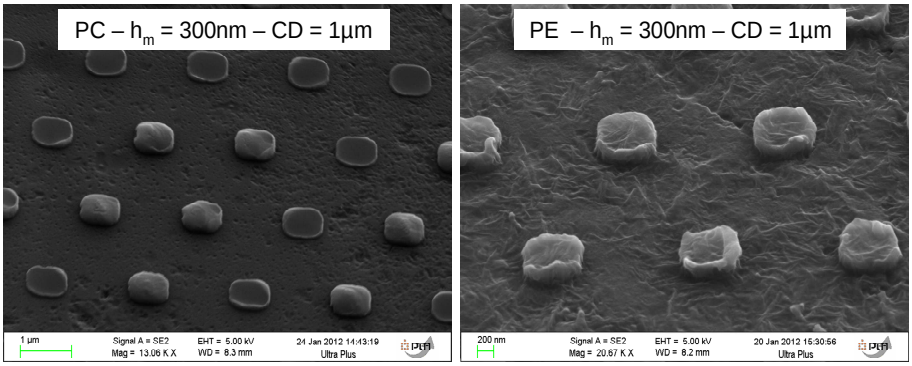


Figure 131 : Grossissement des motifs CD = 1 µm pour les résultats obtenus avec le moule de profondeur variable h_m = 300 nm (T = T_g + 20°C ou T = T_f + 20°C, t = 5 min, P = 0,5-0,9 bar).

La Figure 132 présente les images MEB des plots de 300 nm et 500 nm en fonction de la profondeur du moule. Dans le cas du PC, les plots sont similaires aux cavités du moule alors que pour le PE, nous obtenons des fils étirés et totalement déformés, qui se couchent à la surface. Ce phénomène est d'autant plus important que la profondeur du moule est grande. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur le PVDF. Ils laissent penser que le polymère subit des déformations ce qui conduit à un étirement des structures.

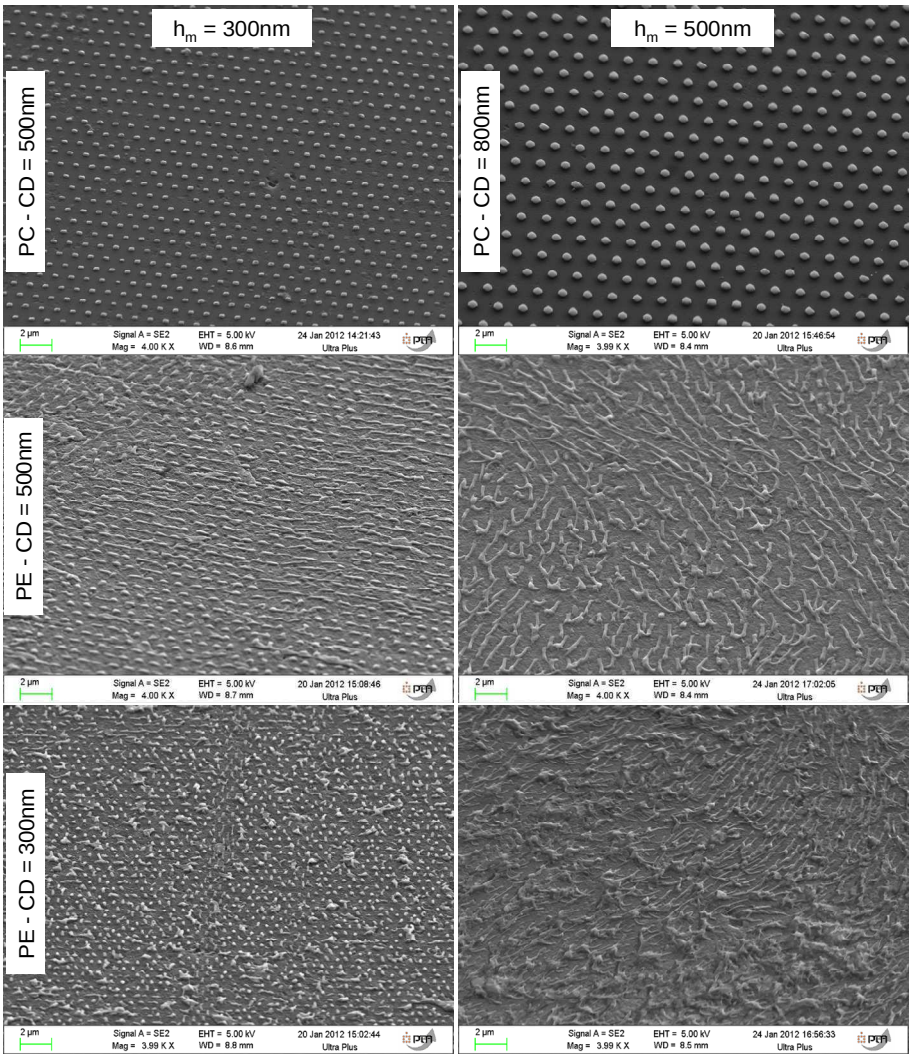


Figure 132 : Images MEB des résultats obtenus avec les moules à profondeur variable h_m = 300 et 500 nm (T = T_g + 20°C ou T = T_f + 20°C, t = 5 min, P = 0,5 - 0,9 bar) pour les CD = 300 nm, 500 nm et 800 nm.

Les résultats obtenus avec le PC (polymère amorphe) et le PE (polymère semi-cristallin) confirment ceux obtenus avec le PVDF (semi-cristallin) et le PMMA (amorphe). Ils permettent de conclure que le remplissage des cavités est de même nature que celui présenté dans le chapitre 2, et qui sera par ailleurs étudié à partir d'un modèle théorique dans le chapitre 5. Cependant, les motifs plus hauts que la profondeur du moule et les petits piliers étirés observés dans le PC rappellent les résultats obtenus avec le PVDF. Dans ce cas, il est probable que la dilatation du polymère semi-cristallin influence la structuration.

4 Conclusion

Il était supposé que l'utilisation de films flexibles permettrait de s'affranchir des déformations liées aux substrats rigides et d'uniformiser la distance polymère/moule. Cela a probablement été le cas, mais l'importance du remplissage des cavités a totalement masqué cet effet. Dans le cas des quatre matériaux étudiés, nous avons systématiquement observé une duplication négative liée à un remplissage des cavités. Le cas le plus extrême est celui du PVDF pour lequel les zones remplies sont particulièrement homogènes à grande échelle. Ceci veut dire que selon le scénario établi dans le chapitre 2, la déstabilisation du polymère n'est jamais restée bloquée au stade de la duplication positive et qu'à l'issu de cette étape, une déstabilisation à plus grande échelle a systématiquement eu lieu. A l'inverse, le PMMA nous a permis d'observer une duplication positive, mais uniquement dans les lignes de période 6,4 µm. Le polycarbonate présente un comportement intermédiaire puisque, bien qu'aucune déstabilisation positive n'ait été observée, le remplissage des cavités n'est pas toujours complet avec certains plots qui ne sont pas complètement formés.

Il est évidemment décevant de ne pas avoir obtenu les résultats escomptés, à savoir une nano-structuration positive contrôlée, mais cette étude a permis de montrer que sur ces substrats souples il n'est pas nécessaire d'appliquer une forte pression pour imprimer le polymère. Le PVDF s'imprime même très bien sans appliquer aucune pression et ce à une température proche de la fusion. Ce résultat a permis d'adapter les procédés d'impression utilisés au laboratoire dans le cas de projets applicatifs.

Chapitre 5 : Modélisation de la déstabilisation spontanée

1 Introduction

L'étude bibliographique menée dans le premier chapitre de ce manuscrit fait état d'une déstabilisation spontanée d'un film fin par l'application d'un champ externe, qu'il soit électrique [7, 8, 10, 42, 60, 61] ou thermique [4, 5, 6, 57, 58, 59] et amenant à une structuration ce celui-ci. Des études théoriques ont pu accompagner certains résultats expérimentaux [4, 5, 6, 7, 8, 10, 42, 49, 61] et ont fait état de l'observation d'une longueur d'onde caractéristique de l'instabilité observée. Établir un modèle qui nous permettait de calculer cette longueur d'onde nous aiderait à comprendre les résultats observés au cours des chapitres précédents. Cette longueur d'onde caractéristique de la déstabilisation spontanée du polymère est généralement appelée longueur d'onde du mode de croissance le plus favorable. Elle est caractéristique de l'ordre de grandeur de la déstabilisation spontanée et permettrait de définir l'obtention d'une duplication positive du moule ou le remplissage des cavités.

Ce chapitre présente le modèle utilisé pour déterminer cette longueur d'onde, l'étude des paramètres pouvant influencer celle-ci ainsi que la comparaison avec nos résultats et certains de la littérature. Un récapitulatif des résultats présentés au cours de cette thèse sera aussi réalisé dans la seconde partie de ce chapitre.

2 Etude théorique de la déstabilisation spontanée : détermination de la longueur d'onde du mode de croissance le plus favorable

2.1 Modèle théorique

Un modèle, permettant d'avoir une expression théorique de cette longueur d'onde, a été présenté par *R. Mukherjee, A. Sharma et U. Steiner* [71]. Pour établir leur modèle concernant plus précisément la structuration par l'application d'un champ électrique, ils ont fait référence à plusieurs modèles déjà existants comme celui de *Schäff*er [4, 5, 6, 7, 42]. Ce modèle a été repris par *F. Lazzarino* [25] pour établir les mécanismes de formation des défauts micrométriques lors d'essais de nano-impression classique. Nous allons présenter ce modèle et déterminer si nos résultats expérimentaux sont en accord avec ses prédictions quant à la longueur d'onde caractéristique de la déstabilisation spontanée (longueur d'onde du mode de croissance le plus rapide, λ)

Ce modèle se base sur la considération des forces intervenant à l'interface polymère – air. Un champ électrique polarise le polymère et entraine une densité de charges de surface. Une pression électrostatique p_{EL} à l'interface polymère liquide – air résulte de cette polarisation. Le moule et le substrat peuvent être considérés comme deux électrodes aux bornes desquelles une

différence de potentiel U existe. Ce système, présenté Figure 133, peut être décrit comme l'association en série de deux condensateurs, l'un correspondant au film et l'autre à l'air avec des constantes diélectriques ε_p et ε_{air} (~ 1).

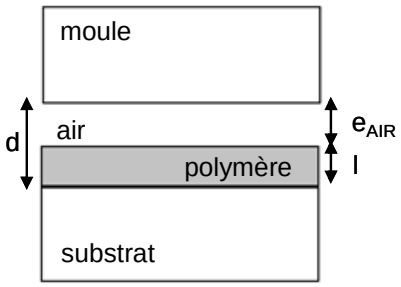


Figure 133 : Schéma du système substrat-polymère-air-moule avec l l'épaisseur du film polymère, e_{AIR} la distance moule-polymère et d la distance moule-substrat.

Dans le cas de deux condensateurs en série ($\frac{1}{C} = \frac{1}{C_P} + \frac{1}{C_{AIR}}$), la capacité équivalente est donnée par :

$$\frac{1}{C} = \frac{\varepsilon_P d - (\varepsilon_P - 1)l}{\varepsilon_P \varepsilon_O A} \leftrightarrow C = \frac{\varepsilon_P \varepsilon_O A}{\varepsilon_P d - (\varepsilon_P - 1)l} \quad \textbf{(1)}$$

Où *l* est l'épaisseur de la couche polymère, *d* la distance entre les deux électrodes (moule et substrat), et *A* l'aire du condensateur.

Le déplacement diélectrique, D, est constant à travers les couches et peut être utilisé pour calculer le champ électrique dans le polymère :

$$D = \varepsilon_O \varepsilon_P E_P = \varepsilon_O \varepsilon_{AIR} E_{AIR} \leftrightarrow E_{AIR} = \varepsilon_P E_P \quad \textbf{(2)}$$

Où ε_O est la constante diélectrique du vide et E_{AIR} le champ électrique dans la couche d'air.

En considérant que la tension appliquée est la somme des tensions dans les deux couches [$U = E_P l + E_{AIR} (d-l)$] et en remplaçant E_{AIR} par l'expression précédente, on obtient :

$$E_P = \frac{U}{(\varepsilon_P d - (\varepsilon_P - 1)l)} \quad \textbf{(3)}$$

La pression électrostatique p_{EL} qui engendre la déstabilisation du film s'oppose à la force de Laplace, celle-ci étant liée à la tension de surface γ. Les observations réalisées par *Mukherjee et al* [71] ont pu mettre en avant que la tension de surface γ minimise l'aire de cette interface et permet ainsi la stabilisation du film. La pression électrostatique totale du film est donnée par :

$$p_{EL} = -\frac{U^2}{A}\frac{\partial C}{\partial l} \quad \textbf{(4)}$$

Avec $\frac{\partial C}{\partial l} = \frac{\varepsilon_O \varepsilon_P (\varepsilon_P - 1)}{(\varepsilon_P d - (\varepsilon_P - 1) l)^2}$ **(5)**

$$p_{EL} = -\frac{\varepsilon_O \varepsilon_P (\varepsilon_P - 1) U^2}{(\varepsilon_P d - (\varepsilon_P - 1) l)^2} \quad \textbf{(6)}$$

$$p_{EL} = -\varepsilon_O \varepsilon_P (\varepsilon_P - 1)\, E_P^2 \quad \textbf{(6)}$$

La relation de dispersion pour un système dominé par les forces électrostatiques est donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = -\left(\frac{l_O^3}{3\eta}\right) \cdot \left(\gamma \cdot q^4 + \frac{\partial p_{EL}}{\partial l} q^2\right) \quad \textbf{(7)}$$

Où η est la viscosité du polymère et q ($q = \frac{2\pi}{\lambda}$) le vecteur d'onde caractérisant la déstabilisation (déformation sinusoïdale).

La condition nécessaire pour permettre l'amplification de la fluctuation est $\tau > 0$. De ce fait, avec $\frac{\partial p_{EL}}{\partial l} < 0$, tous les modes avec $q \leq q_M$ (vecteur d'onde du mode de croissance le plus rapide) sont instables et spontanément amplifiés. Le vecteur d'onde q_M s'obtient à partir de la maximisation de l'équation $\left(\frac{1}{\tau}\right)$:

$$\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{1}{\tau}\right) = \left(\frac{4 q l_O^3}{3\eta}\right) \cdot \left(\gamma \cdot q^2 + \frac{1}{2}\frac{\partial p_{EL}}{\partial l}\right) \quad \textbf{(8)}$$

Et pour la condition $\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{1}{\tau}\right) = 0$

$$q = \sqrt{-\frac{1}{2\gamma} \cdot \frac{\partial p_{EL}}{\partial l}} \quad \textbf{(9)}$$

$$\text{Avec } \frac{\partial p_{EL}}{\partial l} = \frac{2\varepsilon_O \varepsilon_P (\varepsilon_P - 1)^2 U^2}{[\varepsilon_P d - (\varepsilon_P - 1) l]^3} \quad \textbf{(10)}$$

La longueur d'onde du mode de croissance le plus rapide (λ) à s'établir, avec $\lambda = \frac{2\pi}{q}$ et l'équation 9, s'écrit donc :

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma [\varepsilon_P d - (\varepsilon_P - 1) l]^3}{\varepsilon_O \varepsilon_P (\varepsilon_P - 1)^2 U^2}} \quad \textbf{(11)}$$

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma U}{\varepsilon_O \varepsilon_P (\varepsilon_P - 1)^2}} E_P^{-\frac{3}{2}} \quad \textbf{(12)}$$

L'analyse de l'étude réalisée par *Verma et al* [60] a fait ressortir que, dans le cas de l'utilisation d'un moule présentant une structuration, les structures sont reproduites uniquement quand la périodicité des structures L_P est supérieure à la longueur d'onde de l'instabilité calculée pour la distance inter-électrode la plus faible. Ainsi, pour reproduire de façon stable un réseau de nanostructures, il faut que la longueur d'onde d'instabilité λ soit inférieure à la période du réseau.

Le paramètre U correspond à une différence de potentiel qui peut être externe ou interne. Dans notre cas, nous n'avons pas pu appliquer de potentiel externe. Nous avons considéré qu'une différence de potentiel interne existe dans le polymère. Ceci est confirmé par le fait que l'équipe de *Chou* a également observé une déstabilisation spontanée sans appliquer aucun champ électrique externe. Par ailleurs, *F. Lazzarino* [25] a comparé ce modèle à des observations expérimentales « ponts capillaires ». Au cours de cette étude sur la longueur d'onde caractéristique du mode de croissance le plus rapide, il était nécessaire de se placer à un potentiel supérieur à 10V pour que les calculs théoriques de la longueur d'onde soit en accord avec les résultats expérimentaux. La longueur d'onde obtenue était comprise entre 2 µm et 8 µm, ce qui correspondait à la période des défauts observés pour une distance moule - résine comprise entre 50 nm et 80 nm. De ce fait nous avons choisi arbitrairement de confronter ce modèle à nos résultats expérimentaux en utilisant un U interne de 10 V également. Cette valeur sera néanmoins discutée par la suite.

2.2 Applications aux substrats épais souples

Nous allons appliquer ce modèle à notre étude des substrats souples en utilisant, sous une forme modifiée, l'équation 12 de la longueur d'onde du mode de croissance le plus rapide suivante. Cette équation modifiée est présentée ci-dessous :

$$\lambda = \frac{2\pi}{U(\varepsilon_P - 1)} \sqrt{\frac{\gamma [\varepsilon_P (d - l) + l]^3}{\varepsilon_O \varepsilon_P}} \quad \textbf{(13)}$$

Où l est l'épaisseur du film souple, d la distance entre les deux plaques de silicium ($d = l + e_{AIR}$), γ la tension de surface du film, ε_P la permittivité du film, ε_O la permittivité du vide ($\varepsilon_O = 8{,}8.10^{-12}$ F.m^{-1}) et U la tension électrique résultant d'un champ électrique externe appliqué et d'un éventuel champ électrique interne.

Pour les films souples, on estime que d ≈ l, puisque leur épaisseur est de l'ordre de la centaine de microns, et nous pouvons donc simplifier l'expression de l'équation 12:

$$\lambda = \frac{2\pi}{U(\varepsilon_P - 1)} \sqrt{\frac{\gamma \cdot l^3}{\varepsilon_O \varepsilon_P}} \quad \textbf{(14)}$$

Nous pouvons définir une constante K_{film}, qui est spécifique à chaque matériau, comme ceci :

$$\lambda = \frac{K_{film}}{U}\text{, avec } K_{film} = \frac{2\pi}{(\varepsilon_P - 1)}\sqrt{\frac{\gamma \cdot l^3}{\varepsilon_O \varepsilon_P}} \quad \textbf{(15)}$$

Les calculs de longueurs d'ondes ont été réalisés pour les films souples de PMMA et de PVDF d'épaisseurs l = 100 µm. Les caractéristiques des matériaux nécessaires au calcul sont données dans le Tableau 11, ainsi que la constante K_{film} définie équation 15, et la valeur de la longueur d'onde pour U = 10 V.

	PMMA	PVDF
l (µm)	100	
ε_P	3	8
γ (mN.m^{-1})	41	30
K_{film}	12,3.10^{-2}	1,85.10^{-2}
λ (U = 10 V)	12,34 mm	1,85 mm

Tableau 11 : Caractéristiques des matériaux permettant le calcul de *λ*.

Pour l'application d'une tension U = 10 V, nous obtenons des longueurs d'ondes de l'ordre du millimètre : **λ_{PMMA} = 12,34 mm** et **λ_{PVDF} = 1,85 mm**. Les longueurs d'ondes obtenues étant de plusieurs ordres de grandeur supérieures aux périodes des structures présentes sur les moules, les films polymères remplissent spontanément les cavités à une échelle millimétrique. Ceci explique pourquoi nous avons presque systématiquement observé un remplissage complet des cavités dans le cas des substrats souples. Pour une même épaisseur, la tension de surface ou la permittivité, qui sont intrinsèques à chaque polymère, n'ont pas d'influence sur l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Toutefois une diminution de celle-ci est constatée soit avec la diminution de la tension de surface soit avec l'augmentation de la permittivité. On peut constater qu'une différence d'un ordre de grandeur est obtenue entre le PMMA et le PVDF qui est un des polymères à « haute » permittivité.

La diminution de la tension entrainerait une augmentation de cette longueur d'onde et donc le remplissage spontané des cavités du moule à grande échelle. Pour parvenir à une déstabilisation spontanée à l'échelle micrométrique ou sub-micrométrique (centaines de nanomètres), et ainsi ne pas remplir les cavités du moule, il faudrait appliquer une tension beaucoup trop élevée (de l'ordre de 10000V).

Dans le cas du PMMA, trois films d'épaisseurs différentes ont été étudiés (e = 70 µm, 75 µm, 175 µm). Pour le PVDF, nous n'avons pu avoir qu'une gamme d'épaisseur du film (100 µm ≤ e ≤ 120 µm). Le Tableau 12 présente les valeurs de longueurs d'ondes obtenues dans le cas des films étudiés.

	PMMA			PVDF	
l (µm)	70	75	175	100	120
K_{film}	7,23.10-2	8,02.10-2	28,6.10-2	1,85.10^{-2}	2,43.E-2
λ (U = 10 V)	7,23 mm	8,02 mm	28,6 mm	1,85 mm	2, 43 mm

Tableau 12 : Calcul de la longueur d'onde pour les films épais étudiés.

Les longueurs d'ondes obtenues sont toujours de l'ordre du millimètre mais une augmentation avec l'épaisseur du film est notée. Il s'avère donc que l'épaisseur a une influence sur cette longueur d'onde, ce qui avait déjà été observé par *F. Lazzarino* [25]. Nous allons maintenant appliquer notre modèle aux films fins.

2.3 Application aux films fins

Pour l'application du modèle aux films fins, nous ne pouvons pas simplifier l'équation de la longueur d'onde comme nous l'avons fait pour les films souples. L'expression de la longueur d'onde du mode de croissance le plus rapide utilisée est donc celle donnée équation 12. Nous pouvons ici aussi définir une constante K_{film}, qui est spécifique à chaque matériau :

$$\lambda = \frac{K_{film}}{U}, \text{ avec } K_{film} = \frac{2\pi}{\varepsilon_P - 1}\sqrt{\frac{\gamma[\varepsilon_P d - (\varepsilon_P - 1)l]^3}{\varepsilon_O \varepsilon_P}} \quad \textbf{(16)}$$

Les résultats exposés dans les chapitres précédents sur l'étude des paramètres de procédé ont été obtenus avec la résine NEB. Les calculs sont donc réalisés pour des films fins de PMMA, PVDF et NEB pour des épaisseurs de film l = 200 nm et une distance d = 300 nm. Les caractéristiques des matériaux nécessaires au calcul sont données dans le Tableau 13, mais aussi la constante K_{film} définie équation 16, et la valeur de la longueur d'onde pour U = 10 V.

	PMMA	PVDF	NEB
l (nm)	200		
ε_P	3	8	2,5
γ (mN.m^{-1})	41	30	46
K_{film}	43,8.10^{-6}	18,5.10^{-6}	5,69.10^{-5}
λ (U = 10 V)	4,36 µm	1,85 µm	5,69 µm

Tableau 13 : Caractéristiques des matériaux permettant le calcul de λ.

Des longueurs d'onde de l'ordre du micromètre sont obtenues pour une tension de 10V en réduisant l'épaisseur de polymère à 200 nm. Dans le cas du PVDF, la longueur d'onde devient comparable à la période de certains réseaux étudiés expérimentalement, mais nous n'avons malheureusement pas pu avoir accès à du PVDF en solution permettant de déposer des films minces. La forte influence de la permittivité est de nouveau mise en évidence puisque les longueurs d'onde caractéristiques des PMMA et NEB22 sont plutôt de l'ordre de 5 µm. Les valeurs de λ étant supérieures aux périodes des structures expérimentales, il serait normal d'observer un remplissage des cavités du moule. Ces constats théoriques sont assez surprenants au vu de nos résultats expérimentaux. Effectivement, nous avons montré dans le chapitre 2 l'obtention d'une duplication positive de la NEB face à des structures de période p = 1,5 µm. Ces observations seront détaillées dans le paragraphe 2.5 de ce chapitre.

La diminution de la longueur d'onde pour atteindre $\lambda \approx 500$ nm correspondant à la période de nanostructures, peut être envisagée en étudiant la variation des paramètres *U*, γ, *l* et $(d - l)$ de l'équation 12.

- Augmentation de la tension U :

Une augmentation de la tension appliquée permet d'observer une diminution de la longueur d'onde. Différentes tensions appliquées aux films fins polymères amènent à différentes longueurs d'ondes et sont répertoriées Tableau 14.

U	λ_{PMMA}	λ_{PVDF}	λ_{NEB}
10 V	4,36 µm	1,85 µm	5,69 µm
20 V	2,18 µm	924 nm	2,84 µm
30 V	1,45 µm	616 nm	1,90 µm
40 V	1,09 µm	462 nm	1,42 µm
50 V	873 nm	370 nm	1,14 µm
100 V	436 nm	185 nm	569 nm

Tableau 14 : Longueurs d'onde du mode de croissance le plus rapide en fonction de la tension pour des films fins de PMMA, PVDF et NEB (l = 200 nm, d = 300 nm, d – l = 100 nm).

L'augmentation de la tension entraine la diminution de la longueur d'onde du mode de croissance le plus rapide pour chaque film fin. Le passage de la déstabilisation d'une échelle micrométrique à une échelle sub-micrométrique est remarquée pour les trois films fins mais à des tensions différentes (40 V $\leq U_{PMMA} \leq$ 50 V, 10V $\leq U_{PVDF} \leq$ 20 V, 50 V $\leq U_{NEB} \leq$ 100 V). Nous pouvons calculés les valeurs de tensions qui correspondent à une longueur d'onde de 1µm. Celles-ci sont répertoriées dans le Tableau 15.

$$\text{Pour } \lambda = 1\ \mu\text{m}, U = \frac{K_{film}}{1.10^{-6}} \quad \textbf{(17)}$$

	PMMA	PVDF	NEB
K_{film}	4,36E-05	1,85E-05	5,69E-05
U - λ = 1µm	43,6 V	18,5 V	56,9 V

Tableau 15 : Valeurs des tensions appliquées permettant le passage d'une déstabilisation micrométrique à une déstabilisation sub-micrométrique.

- Diminution de l'épaisseur du film *l* ou de la distance *d* − *l* :

Les premiers calculs ont été réalisés pour une épaisseur de film l = 200 nm et une distance inter-électrode d = 300 nm. D'autres calculs ont été effectués pour une épaisseur l = 50 nm ou pour une distance inter-électrode d = 250 nm et sont présentés Tableau 16.

U = 10 V			λ_{PMMA}	λ_{PVDF}	λ_{NEB}
l = 50 nm	d - l = 100 nm	d = 150 nm	2,56 µm	1,45µm	2,5µm
l = 200 nm		d = 300 nm	4,36 µm	1,85 µm	5,69 µm
d - l = 50 nm	l = 200 nm	d = 250 nm	2,26 µm	859 nm	2,82 µm
d - l = 100 nm		d = 300nm	4,36 µm	1,85 µm	5,69 µm

Tableau 16 : Longueurs d'onde du mode de croissance le plus rapide en fonction de l'épaisseur *l* du film (*d* - *l* constant) ou de la distance *d* (*l* constante) pour des films fins de PMMA, PVDF et NEB (U = 10 V).

La diminution de l'épaisseur *l* du film ou de la distance *d* − *l* provoque aussi une diminution de la longueur d'onde pour les films fins. Seul le film de PVDF atteint une déstabilisation à l'échelle sub-micrométrique, d'un point de vue théorique. Cependant, il faudrait aussi considérer pour des films inférieurs à 100nm les phénomènes de démouillage qui favorise la structuration.

- Diminution de la tension de surface γ :

Les calculs pour montrer l'influence de la tension de surface sont réalisés pour un film de PVDF, avec l = 50 nm et d = 150 nm. La tension de surface du PVDF étant de 30 $mN.m^{-1}$, la tension de surface plus faible à été prise arbitrairement à 20 $mN.m^{-1}$, valeur qui correspond à

certains polymères fluorés plus hydrophobes et commercialement disponibles. Les valeurs de longueurs d'ondes obtenues sont les suivantes : **$\lambda_{PVDF\text{-}20}$ = 1,18 µm** et **$\lambda_{PVDF\text{-}30}$ = 1,45 µm**. La diminution de la tension de surface induit bien une diminution de la longueur d'onde, mais pas de manière significative en comparaison des autres paramètres.

2.4 Comparaison avec la littérature

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la formation de lignes périodiques de 100 nm par LISC (Lithographically induced self-construction) de *Lei et al* [8]. Les modèles mis en place par *Schäffer et al* [42] ayant été utilisés pour le modèle établi par *Mukherjeee et al* [71]. L'équation de la longueur d'onde qu'ils ont utilisée est la suivante :

$$\lambda = 2\pi L\sqrt{\frac{2\alpha(\varepsilon_P D-\varepsilon_P+1)^3}{2(\varepsilon_P-1)+2(2\beta_2-3\beta_3)(\varepsilon_P D-\varepsilon_P+1)^3}} \quad \textbf{(18)}$$

Avec : $\alpha=\dfrac{\sigma\cdot h_O^3}{U^2L^2\varepsilon_O\varepsilon_P(\varepsilon_P-1)}$, D = $\dfrac{d}{h_O}$>1, $\beta_2=\dfrac{A_2}{U^2\varepsilon_O\varepsilon_P(\varepsilon_P-1)}$ et $\beta_3=\dfrac{A_3}{h_O U^2\varepsilon_O\varepsilon_P(\varepsilon_P-1)}$

Où σ, est la tension de surface du polymère (γ dans notre cas), A_2 une constante de l'ordre de 10^{-12} N, A_3 une constante de l'ordre de 10^{-19} Nm, D, est la largeur du motif sur le masque, h_0 est l'épaisseur initiale du film, β_2 et β_3 étant des ratios entre les forces de dispersion et électrostatique.

La principale différence entre ce modèle [8] et le nôtre est la prise en compte, par *Lei et al*, de la pression de disjonction induite par la force intermoléculaire exercée sur le film polymère (p_{dis} = A_2/h^2 - A_3/h^3). Nous avons négligé celle-ci pour notre modèle. Dans le cas des films réalisés par LISC, l'épaisseur du film de PMMA étant d'environ 100 nm, il est possible de négliger β_2 et β_3. La Figure 134 présente l'évolution de la longueur d'onde en fonction de la tension U appliquée mais aussi en fonction de la tension de surface σ. Dans le cas de structure particulière avec une taille L, L < λ est une condition suffisante pour obtenir une structuration par LISC.

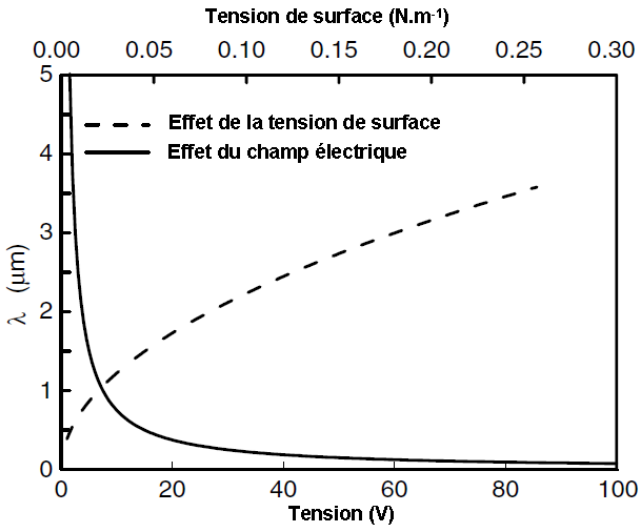


Figure 134: Représentation de la longueur d'onde d'instabilité en fonction de la tension appliquée et de la tension de surface [8]. La courbe représentative de la tension de surface a été tracée pour les paramètres U = 5 V et D = 1,571, et celle de la tension appliquée pour σ = 0,031 N.m^{-1} (PMMA 2 kg.mol^{-1}) et D = 1,571.

Le graphique présenté Figure 134 laisse supposer que des motifs de plus petite taille peuvent être obtenus par l'intermédiaire d'une plus petite tension de surface ou par l'application d'un champ électrique plus important, ce dernier dépendant de la tension appliquée. Les structures de 100 nm présentées Figure 135 sont obtenues avec une tension appliquée de 10 V. Pourtant d'après le modèle des auteurs, pour une tension de 10 V, la longueur d'onde est d'environ 750 nm, ce qui est beaucoup plus important que la période des structures (p = 100 nm ou 200 nm). Pour obtenir une longueur d'onde aux alentours de 100 nm, il serait nécessaire d'appliquer un champ externe supérieur à 40 V. Ceci laisse supposer qu'un champ électrique interne de l'ordre de 30 V s'additionne au champ électrique externe.

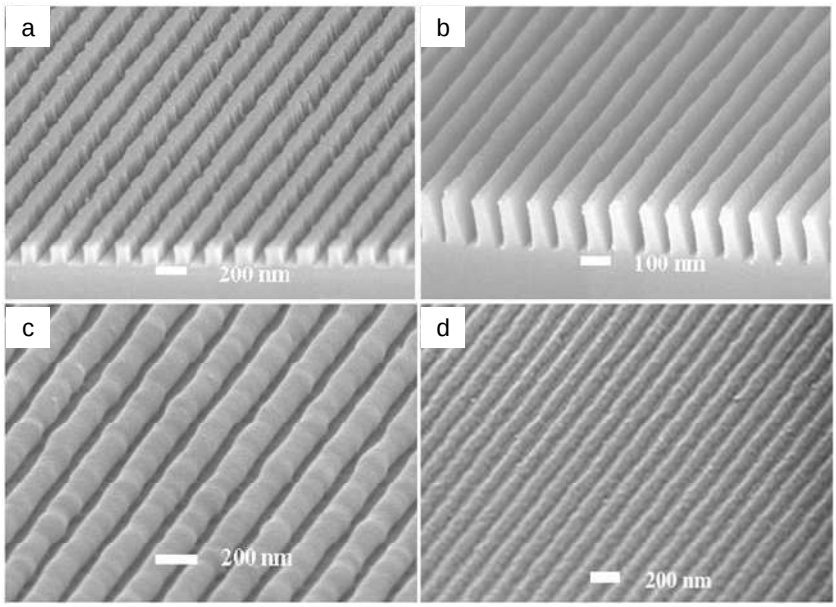


Figure 135 : Images MEB de moules de silicium présentant des lignes iso-denses (a) de 100 nm (soit une période de 200 nm) et (b) de 50 nm (soit une période de 100 nm) et (c-d) de leurs duplications par LISC dans le PMMA [8].

Chou et al [49] ont mis en avant dans leur modèle appelé ICE (Image Charge-induced Electrohydrodynamic-instability) l'influence d'un champ éclectique local qui pourrait surmonter la tension de surface suivant la distance *d* (polymère - protrusions du moule) et ainsi permettre la formation de piliers de PMMA sans l'application d'un champ externe.

2.5 Synthèse de la comparaison modèle - résultats expérimentaux

- PMMA fin - épais :

Nous avons pu étudier le PMMA en tant que substrat souple mais aussi comme film fin déposé sur un substrat de silicium. La Figure 136 présente des résultats obtenus pour une couche fine de PMMA (l = 360 nm) et pour un film épais de PMMA (l = 175 µm). Les images MEB montrent des motifs de D7-1 qui correspondent à des grilles de 1 µm séparées par des cavités de 7 µm sur le moule (période : p = 8 µm). Une duplication positive est obtenue dans le cas d'une couche fine, alors qu'un remplissage des cavités est observé pour le film épais. Ceci est en adéquation avec le modèle étudié. Effectivement la longueur d'onde pour un film fin de PMMA (l = 360 nm) est de $\lambda_{U=10V}$ **= 6,62 µm**, et celle pour un film épais (l = 175 µm) est de $\lambda_{U=10V}$ **= 28,6 mm**. Effectivement la longueur d'onde obtenue pour le film fin est inférieure à la

période des structures observées induisant une duplication positive. La longueur d'onde pour le film épais est bien supérieure à la période des structures D7-1, entrainant un remplissage à grande échelle des cavités et ceci quelque soit les structures présentes sur le moule.

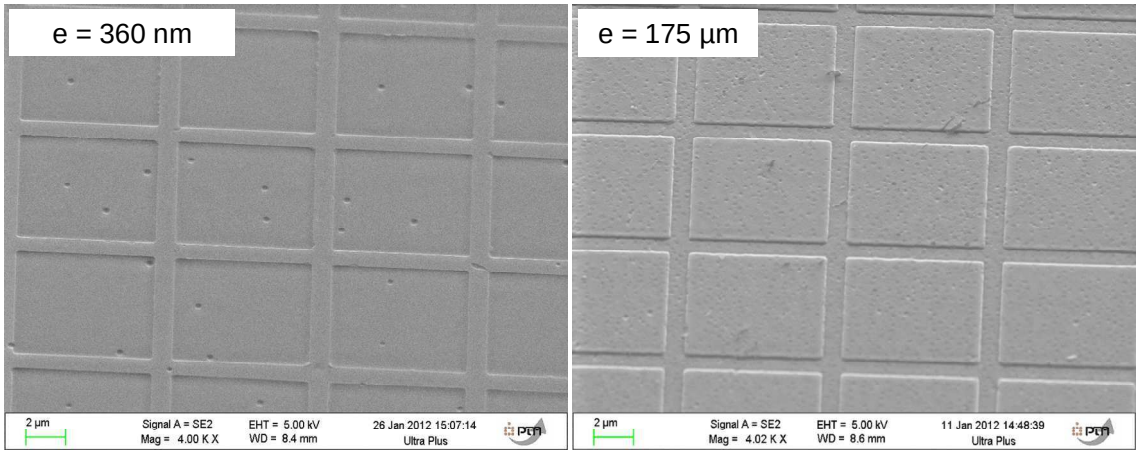


Figure 136 : Images MEB des résultats obtenus pour le PMMA fin (l = 360 nm) et le PMMA épais (l = 175 µm) pour la structure D 7-1.

La Figure 137 présente les observations réalisées pour des structures sous forme de plots (D0,2-0,2, p = 400 nm) et de lignes (L1-1, p = 2 µm) dont la période est inférieure à la longueur d'onde de déstabilisation du mode de croissance le plus favorable pour le film de PMMA fin pour une tension supposée de 10 V. Pour une période p = 2µm (L1-1), le remplissage des cavités par le polymère n'est qu'à son stade initial alors que pour une période p = 400 nm (D0,2-0,2), le remplissage des cavités est complet.

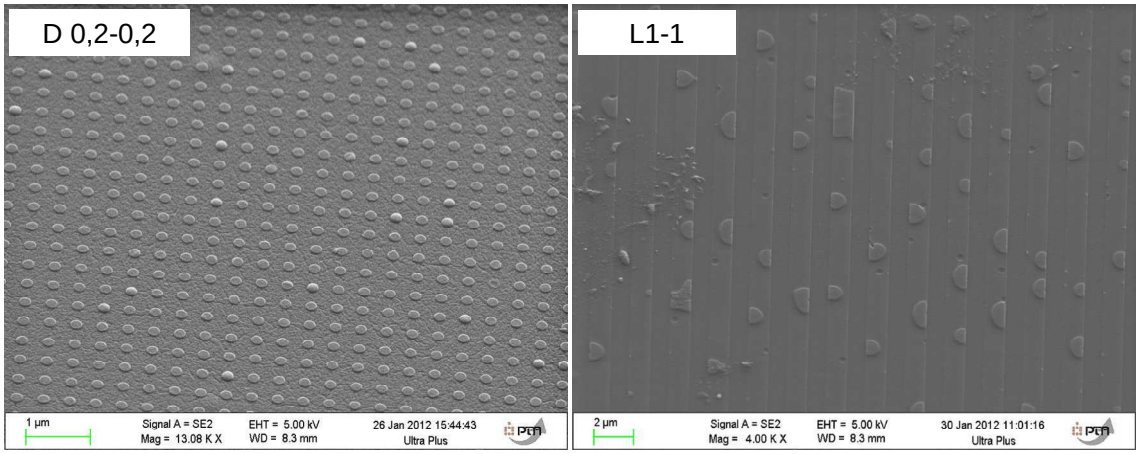


Figure 137 : Images MEB des résultats obtenus pour un film fin (l = 360 nm) pour les structures D 0,2-0,2, L 1-1.

Une duplication positive des structures pourrait être envisagée pour un λ équivalent à la période des motifs et serait obtenue par l'application d'une tension externe de : $U_{\lambda=2\mu m}$ = 33,1 V et $U_{\lambda=400nm}$ = 165,5 V. La valeur de la tension nécessaire à l'obtention d'une duplication positive pour une période p = 2 µm est proche du champ interne supposé intervenir dans la formation par LISC de structures de période p = 100 nm (≈ 30 V) dans du PMMA [8]. Nous pouvons supposer que l'application d'un champ électrique externe à permis d'augmenter le champ interne pour obtenir une structuration de motifs de période plus petite. Par contre, il serait très difficile de pouvoir atteindre la tension nécessaire à l'obtention de structures de période p = 400 nm.

Les observations présentées Figure 136 et Figure 137 sont en accord avec le modèle utilisé. Une longueur d'onde inférieure à la période des structures permet d'obtenir une duplication positive du moule. Si elle est supérieure à la période des structures, mais d'un même ordre de grandeur (micrométrique ici), un remplissage partiel des cavités est attendu alors qu'un remplissage complet doit être observé pour un ordre de grandeur différent (micrométrique - nanométrique). Dans le cas du film épais, la longueur d'onde étant de l'ordre du millimètre, le remplissage s'observe à l'échelle du réseau et non plus à l'échelle des motifs.

Les valeurs théoriques des longueurs d'onde ont été calculées pour une tension appliquée de 10 V mais nous n'avons appliqué aucune tension au cours de nos essais. Ceci confirme l'existence d'un champ interne induisant une diminution de la longueur d'onde du mode de croissance le plus rapide et permettant une duplication positive du moule. Les autres facteurs déterminants pour cette longueur d'onde étant l'épaisseur du film et la permittivité (ε) du film.

- NEB :

Au cours de cette thèse, nous avons observé la déstabilisation spontanée de la résine NEB sous forme de film fin. Nous allons établir une comparaison entre le modèle théorique et les résultats présentés dans les chapitres 2 et 3.

Le moule « Syno » présente des motifs de période p = 500 nm ou p = 750 nm. Au cours de l'étude de la distance *d* et de la constatation d'un état mixte (duplications négative et positive), nous avons pu remarquer l'obtention plus régulière de duplication positive dans le cas des motifs de période p = 750 nm, ce qui laisse penser à une longueur d'onde $\lambda \approx 700$ nm. Ceci est présenté Figure 138.

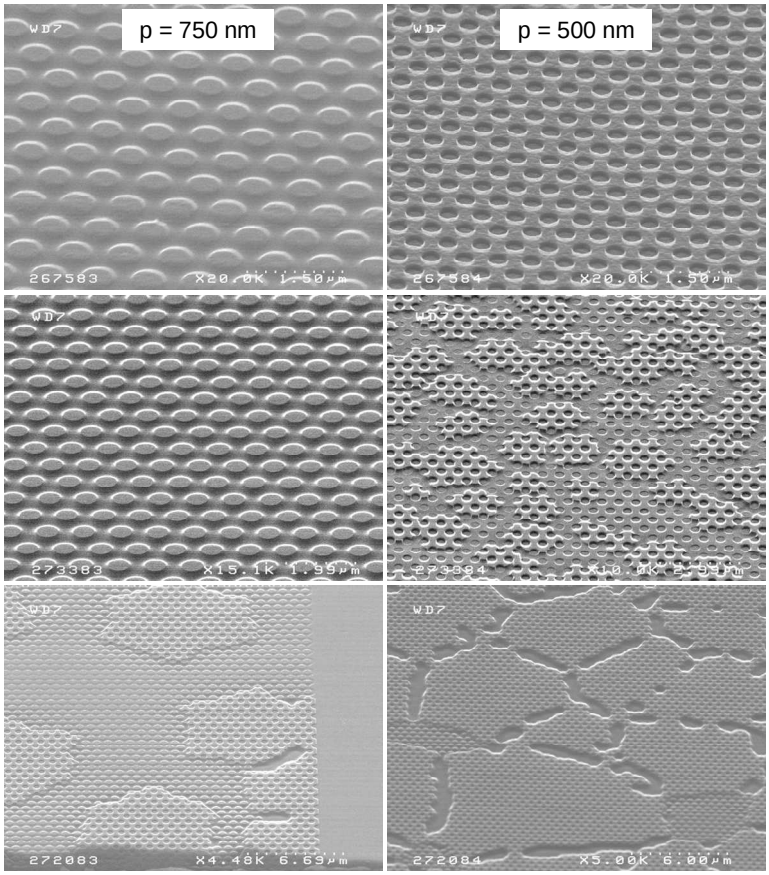


Figure 138 : Observations de duplication positive pour l'obtention d'état mixte avec les moules espaceurs pour des structures de période p = 500 nm et p = 750 nm.

Il serait donc plus simple d'obtenir une duplication positive pour des motifs de période plus grande. Les valeurs de tensions nécessaires pour obtenir une duplication positive des plots avec les périodes caractéristiques du moule « Syno » sont : $U_{\lambda=500nm}$ = 123,4 V et $U_{\lambda=750nm}$ = 82,3 V (avec l = 225 nm et d - l = 100nm). La tension à appliquer pour obtenir des structures de période p = 750 nm est importante (82,3 V) mais il s'avère que nous observons une duplication positive, même si elle est accompagné d'une duplication négative.

Le moule « Faustine » présente des structures de période de l'ordre du micromètre. La Figure 139 rappelle la duplication positive obtenue sur des structures de période p = 1,5 µm du moule « Faustine » présentée dans le chapitre 2. A partir du modèle théorique, pour un film d'épaisseur l = 225 nm (d - l = 100nm) et une tension supposée de 10 V, la longueur d'onde du mode de croissance le plus favorable est de $\boldsymbol{\lambda_{NEB}}$ **= 6,17 µm**. Celle-ci étant supérieur à la période des structures, nous devrions obtenir un remplissage des cavités. D'après le modèle, une longueur d'onde λ = 1,5 µm est atteinte pour une tension appliquée de $U_{\lambda=1,5\mu m}$ = 41,1 V.

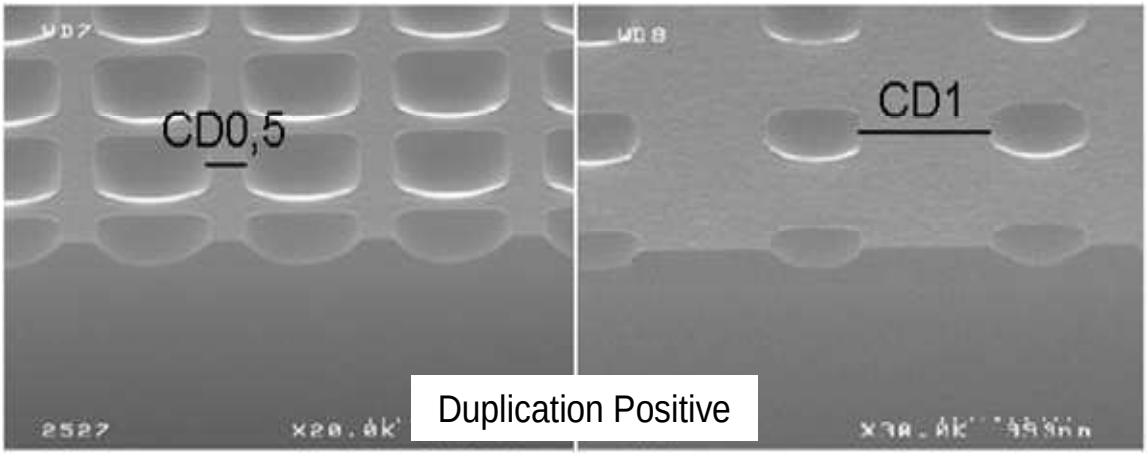


Figure 139 : Duplication positive pour des structures de période p = 1,5 µm (D 0,5-1 et D 1-0,5).

Nous avons pu observer une duplication positive sans appliquer de tension. Ces résultats impliquent aussi la présence d'un champ électrique interne conséquent qui permettrait la diminution de la longueur d'onde.

Une étude sur l'effet de charges induit par la présence de plots métalliques sur le moule a été présentée dans le chapitre 3. Des duplications positive ou négative ont été obtenues suivant la période des structures du moule comme exposé Figure 140. La duplication positive est constatée pour une période p = 2 µm, et la duplication négative pour p = 600 nm. La tension nécessaire pour obtenir une longueur d'onde λ = 2 µm est $U_{\lambda=2\mu m}$ = 30,9 V. Pour une longueur d'onde λ = 600 nm, elle est de $U_{\lambda=600nm}$ = 102,9 V. La valeur obtenue pour λ = 2 µm est très proche de celle du champ interne s'ajoutant à l'application d'un champ externe observé par *Lei et al* [8]. Ceci impliquerait que la présence des motifs métalliques n'aurait pas d'influence sur la déstabilisation spontanée du polymère, celle-ci dépendant de la période des structures. La présence d'une couche métallique entre le substrat et le polymère, permettant une amélioration du profil des structures, pourrait avoir une influence sur le champ interne de manière à observer un profil mieux défini.

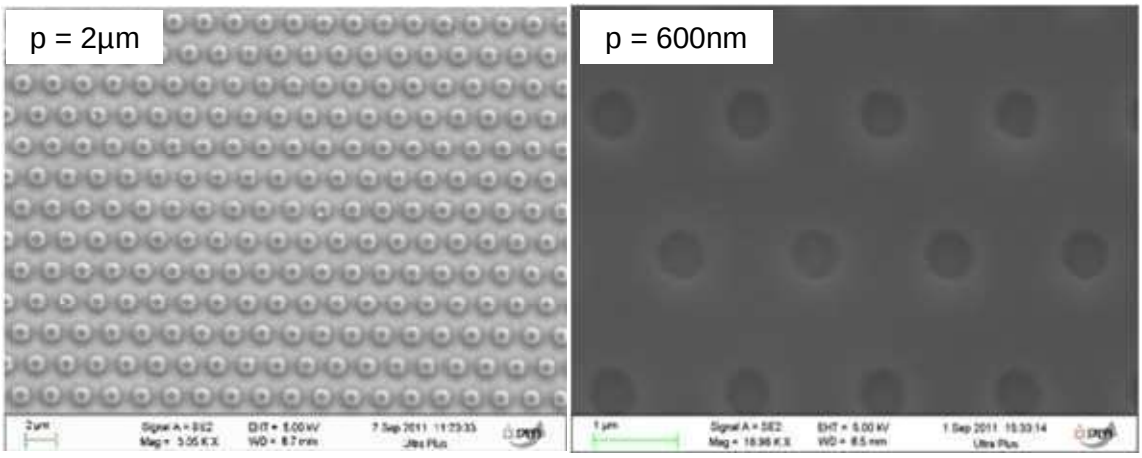


Figure 140 : Duplications positive (p = 2 µm) et négative (p = 600 nm) de la NEB face aux moules métalliques.

Les observations de remplissage incomplet en nano-impression par déstabilisation spontanée pourraient laisser penser que le champ interne n'est pas assez important pour permettre une duplication positive à l'échelle de la période des structures présentes sur le moule.

- Comparaison PMMA - NEB :

Le modèle théorique laisse supposer que la duplication positive des structures est plus à même d'être observée pour un film de PMMA que pour un film de NEB pour une même épaisseur de film (pour l = 200 nm et U = 10 V : λ_{PMMA} = 4,36 µm et λ_{NEB} = 5,69 µm). En appliquant ce modèle pour les épaisseurs réellement déposées (l_{PMMA} = 360 nm et l_{NEB} = 225 nm), nous obtenons les longueurs d'ondes suivantes : λ_{PMMA} = 6,62 µm et λ_{NEB} = 6,19 µm, qui permettent de penser à un comportement de déstabilisation proche du PMMA et de la NEB. La longueur d'onde du mode de croissance le plus favorable de la NEB est supérieure à la période des structures pour lesquelles une duplication positive a été obtenue. De plus, les calculs ont été effectués pour une l'application d'une tension de 10 V et nous n'avons appliqué aucune tension externe pour réaliser les structures. Ces analyses laissent supposer qu'un champ interne induit la diminution de la longueur d'onde et permet l'obtention d'une duplication positive.

Les résultats présentés par *Lei et al* [8] avec un film fin de PMMA (l = 70 - 100 nm) laissent penser qu'un champ interne d'environ 30 V s'additionne au champ externe induit par la tension appliquée. En supposant que nous avons aussi un champ interne de 30 V, les longueurs d'ondes pour la NEB (l = 225 nm, λ_{NEB} = 2,06 µm) et le PMMA (l = 360 nm, λ_{PMMA} = 2,21 µm) se rapproche des périodes des structures du moule « Faustine ». Cette hypothèse d'un champ interne de l'ordre de 30 V serait donc plausible.

3 Conclusion

L'application d'un modèle théorique sur la compréhension des phénomènes pouvant intervenir dans la manifestation de la déstabilisation spontanée a été présenté dans cette partie. L'expression de la longueur d'onde du mode de croissance le plus favorable a été tout d'abord établie en prenant en compte la force électrostatique intervenant à l'interface polymère - air. Ce modèle a permis de faire le lien entre la longueur d'onde caractéristique de la déstabilisation, la

période des structures et les propriétés intrinsèques aux matériaux (tension de surface, permittivité). Nous avons pu voir que ce modèle s'appliquait bien aux cas des films épais. Dans ce cas, la longueur d'onde est de l'ordre du millimètre, ce qui implique une déstabilisation spontanée du polymère à grande échelle conduisant au remplissage des cavités du moule. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux.

Les calculs théoriques de la longueur d'onde ont été réalisés en prenant une tension interne de référence de 10 V, ce qui est insuffisant pour corréler la longueur d'onde théorique et les résultats expérimentaux dans le cas des films fins. Le comportement du PMMA et de la NEB est similaire, ceci étant expliqué par des valeurs de permittivités proches. Les longueurs d'ondes obtenues sont de l'ordre du micromètre, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des périodes certaines structures présentes sur le moule « Faustine » mais reste supérieures à celles des structures présentes sur les moules « Syno ». Nous avons pu remarquer une duplication positive du moule pour des périodes inférieures à la longueur d'onde calculé, notamment pour la NEB ($p = 1{,}5\mu m$, $\lambda_{NEB} = 6{,}19\ \mu m$, avec $l = 225$ nm et $U = 10$ V). D'après le modèle, la tension nécessaire pour obtenir une longueur d'onde de l'ordre de la période de ces structures serait de l'ordre de 40 V, ce qui nous a laissé penser qu'un champ électrique interne pouvait régir cette déstabilisation. Cette supposition se basant aussi sur le modèle et les résultats observés par *Lei et al* [8].

Conclusion

L'objectif de cette thèse était d'utiliser une variante de la nano-impression classique pour structurer le polymère : la nano-impression par déstabilisation spontanée du polymère. Les phénomènes de déstabilisation spontanée sont couramment observés en NIL et sont souvent la cause de défauts tels que les ponts capillaires (ou défauts micrométriques) [1, 2, 3]. Cette structuration par déstabilisation spontanée a déjà été présentée dans la littérature [42, 49, 50] et il a été montré que la structuration du polymère pouvait être induite par un gradient de température [4, 5, 6] ou un gradient électrique [7, 8, 9], un autre paramètre clé étant la distance *d* entre le polymère et le moule.

Au cours de cette thèse nous avons étudié l'influence des paramètres de procédé tels que la température appliquée, le temps de pressage, l'épaisseur et la distance d sur cette structuration. Tout d'abord, nous avons pu remarquer que l'application d'un gradient de température n'est pas nécessaire pour que le polymère soit déstabilisé. Une duplication positive du moule a été obtenue pour une température légèrement supérieure à la T_g du polymère, et ce même pour un temps de contact de 1 minute seulement. Par contre, les structures présentent un profil incurvé. Une augmentation de la température a une influence uniquement sur la hauteur des motifs alors qu'un temps de contact plus long permet de rendre les parois des structures plus verticales et de minimiser l'épaisseur résiduelle.

Le dernier paramètre examiné, et pas le moindre, est la distance d entre le polymère et le moule. La principale conclusion est que ce paramètre est extrêmement difficile à contrôler, puisque cette distance dépend avant tout de la planéité du substrat et du moule, et des déformations locales de ceux-ci. Néanmoins, nos travaux nous ont permis d'observer des structurations complexes avec un état mixte de plots et de trous (duplications positive et négative simultanées). Nous avons montré que l'apparition des plots est favorisée pour une distance polymère - moule *d' = 80 nm*, ce qui est en accord avec des travaux antérieurs de la littérature. Les observations réalisées au cours ce cette étude nous ont permis d'établir un scénario de remplissage : une déstabilisation à l'échelle nanométrique apparaît en premier. Le polymère remplit ensuite les cavités du moule à l'échelle micrométrique, échelle caractéristique de l'apparition des ponts capillaires (défauts micrométriques).

Nos équipements de nano-impression ne nous permettant pas d'appliquer un champ électrique entre le moule et le substrat, nous avons étudié l'effet de charges par l'introduction d'un métal au niveau du moule ou du substrat, ou en introduisant des nanoparticules métalliques dans le polymère. La présence d'un métal entre le substrat et le moule nous a permis d'observer une meilleure verticalité des parois des structures. Nous avons aussi montré que la cinétique du scénario « déstabilisation positive/remplissage des cavités » est augmentée par la présence de structures métalliques sur le moule. L'introduction de nanoparticules métalliques dans un polymère a aussi conduit à une accélération de ce scénario, qui se traduit par une duplication négative. Nous avons donc pu conclure que l'introduction de charges internes accélère la déstabilisation du film de polymère, mais conduit de ce fait à l'inverse des structures attendues.

Devant la difficulté rencontrée pour contrôler la distance polymère/moule, nous avons décidé d'étudier la structuration de substrats flexibles présentant des permittivités différentes. Dans tous les cas une duplication négative par remplissage des cavités a été obtenue. Dans le cas du PVDF, les motifs présentent une grande homogénéité sur de grandes surfaces, et ce

même pour une température proche de la température de fusion du polymère. Ces résultats nous ont permis d'adapter les procédés utilisés pour imprimer classiquement ce matériau. Une duplication positive à très petite échelle, ou un remplissage incomplet des cavités ont néanmoins été observés à quelques occasions dans le cas des autres polymères. Ces résultats sont cohérents avec un modèle théorique issu de la littérature que nous avons appliqué à nos structures et matériaux.

Ce modèle permet de calculer la longueur d'onde du mode de croissance le plus favorable. Cette longueur d'onde permet de comprendre à quelle échelle la déstabilisation peut avoir lieu en fonction de la période des structures utilisées. Dès que la longueur d'onde est supérieure à la période des motifs, le scénario de création d'une duplication positive suivie d'un remplissage des cavités du moule est observé expérimentalement. Le modèle montre que cette longueur d'onde dépend fortement de la permittivité du matériau, du champ électrique, qu'il soit interne ou externe, et de l'épaisseur du polymère. Nous avons pu conclure que les résultats obtenus sur film souple sont cohérents puisque la longueur d'onde est millimétrique du fait de la grande épaisseur du film. Dans le cas des films minces, nous avons pu corréler les résultats expérimentaux à cette longueur d'onde théorique dans l'hypothèse où un champ interne de l'ordre de 30 V à 40 V existe dans le matériau. Cette valeur paraît élevée, mais elle est en accord avec certains résultats de la littérature. La conclusion est que, pour obtenir un procédé maîtrisé de duplication positive de nanostructures (typiquement de période 100 nm), il faut utiliser un polymère à forte permittivité, un film mince, et chauffer le matériau à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse ou de fusion suivant qu'il s'agit d'un polymère amorphe ou semi-cristallin. Les contraintes sont donc principalement électriques et non thermiques. Dans l'hypothèse où il n'est pas possible de disposer d'un polymère à forte permittivité, l'application d'un champ électrique externe est alors indispensable. Dans le cas de structures de périodicité plus grande, il est possible d'obtenir une structuration positive contrôlée.

Nous n'avons pas pu contrôler de façon homogène la déstabilisation spontanée du film polymère mais avons mené à bien d'autres conclusions au cours de cette thèse. Nous avons établi le scénario de remplissage des cavités et ceci nous a permis de comprendre beaucoup de résultats de nano-impression obtenus au cours des années passées et qui étaient restés inexpliqués. Ces résultats concernent aussi bien les défauts micrométriques que des défauts de remplissage qui apparaissaient dans certains réseaux. Il a aussi été possible de permettre l'amélioration des procédés de nano-impression pour les substrats flexibles. L'amélioration du procédé de nano-impression par déstabilisation spontanée pourrait être envisagée par l'application d'un champ électrique externe ou l'augmentation du champ électrique interne par l'investigation plus poussée des matériaux nanocomposites (nanoparticules métalliques). L'utilisation de polymères conducteurs, qui permettrait d'augmenter ce champ interne, est rendu difficile par leur accessibilité et leur difficulté de mise en forme en NIL thermique. Néanmoins, cette thèse a permis de mettre en place tous les mécanismes de compréhension nécessaires au développement d'un procédé stabilisé, et il serait maintenant possible de poursuivre dans des domaines applicatifs tels que la structuration 3D ou dans l'organisation de nanoparticules.

Bibliographie

[1] S. Landis, N. Chaix, D. Hermelin, T. Leveder, and C. Gourgon. Investigation of capillary bridges growth in nil process. *Microelectronic Engineering*, 84:940 – 944, 2007.

[2] L.J. Heyderman, H. Schift, C. David, J. Gobrecht, and T. Schweizer. Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography. *Microelectronic Engineering*, 54:229–245, 2000.

[3] H.C. Scheer and H. Schulz. A contribution to the flow behaviour of thin polymer films during hot embossing lithography. *Microelectronic Engineering*, 56:311 – 332, 2001.

[4] E. Schäffer, S. Harkema, R. Blossey, and U. Steiner. Temperature gradient induced instability in polymer films. *Europhysics Letters*, 60:255 – 261, 2002.

[5] E. Schäffer, S. Harkema, M. Roerdink, R. Blossey, and U. Steiner. Morphological instability of a confined polymer film in a thermal gradient. *Macromolecules*, 36:1645 – 1655, 2003.

[6] E. Schäffer, S. Harkema, M. Roerdink, R. Blossey, and U. Steiner. Thermomechanical lithography : pattern replication using a temperature-gradient instability. *Advanced Materials*, 15:514 – 517, 2003.

[7] E. Schäffer, T. Thurn-Albrecht, T.P. Russell, and U. Steiner. Electrically induced structure formation and pattern transfer. *Letters to Nature*, 403:874 – 877, 2000.

[8] X. Lei, L. Wu, P.A. Deshpande, Z. Yu, W. Wu, H. Ge, and S.Y. Chou. 100 nm period gratings produced by lithographically induced self-construction. *Nanotechnology*, 14:786 – 790, 2003.

[9] N. Wu and W.B. Russel. Micro- and nano-patterns created via electrohydrodynamic instabilities. *Nanotoday*, 4:180 – 192, 2009.

[10] P.A. Deshpande. *Nanolithography in thin polymer films using guided self-assembly*. PhD thesis, Princeton University (Department of Electrical Engineering), 2005.

[11] Y. Chen and A. Pepin. Nanofabrication : conventional and nonconventional methods. *Electrophoresis*, 22:187 – 207, 2001.

[12] B.W. Smith, A. Bourov, Y.F. Fan, L. Zavyalova, N. Lafferty, and F. Cropanese. Approaching the numerical aperture of water - immersion lithography at 193nm. *Proceedings - SPIE (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers)*, 5377:273 – 284, 2004.

[13] B.J. Lin. Optical lithography—present and future challenges. *C.R. Physique*, 7:858 – 874, 2006.

[14] S.M. Kim, S.Y. Koo, and C.M. Lim. Double patterning lithography for dram. *Solid State Technology*, 2007.

[15] Nassima Zeggaoui. *La lithographie par double impression pour les noeuds technologiques avancés*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.

[16] W. Chen and H. Ahmed. Fabrication of 5–7 nm wide etched lines in silicon using 100 kev electron beam lithography and polymethylmethacrylate resist. *Applied Physics Letters*, 62:1499 – 1501, 1993.

[17] A. Kumar and G.M. Whitesides. Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol ‘‘ink’’ followed by chemical etching. *Applied Physics Letters*, 63:2002 – 2004, 1993.

[18] R.J. Jackman, J.L. Wilbur, and G.M. Whitesides. Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing. *Science*, 269:664 – 666, 1995.

[19] N.L. Jeon, J. Hu, G.M. Whitesides, M.K. Erhardt, and R.G. Nuzzo. Fabrication of silicon mosfets using soft lithography. *Advanced Materials*, 10:1466 – 1469, 1998.

[20] Y. Xia, E. Kim, X.-M. Zhao, J.A. Rogers, M. Prentiss, and G.M. Whitesides. Complex optical surfaces formed by replica molding against elastomeric masters. *Science*, 273:347 – 349, 1996.
[21] E. Delamarche, H. Schmid, H.A. Biebuyck, and B. Michel. Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures. *Advanced Materials*, 9:741 – 746, 1997.
[22] A. Bietsch and B. Michel. Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography. *Journal of Applied Physics*, 88:4310 – 4318, 2000.
[23] E. Delamarche, H. Schmid, A. Bietsch, N.B. Larsen, H. Rothuizen, B. Michel, and H.A. Biebuyck. Transport mechanisms of alkanethiols during microcontact printing on gold. *Journal of Physical Chemistry B*, 102:3324 – 3334, 1998.
[24] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Applied Physics Letters*, 67:3114 – 3116, 1995.
[25] Frédéric Lazzarino. *Etude et caractérisation des films minces lors du procédé de lithographie par nanoimpression*. PhD thesis, Université Joseph Fourrier de Grenoble, 2005.
[26] S.Y. Chou, P.R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhuang. Sub-10 nm imprint lithography and applications. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 15:2897 – 2904, 1997.
[27] M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B.J. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S.V. Screenivasan, J. Ekerdt, and C.G. Willson. Step and flash imprint lithography : a new approach to high-resolution patterning. *Proceedings SPIE (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers)*, 3676:379 – 389, 1999.
[28] Y. Xia and G.M. Whitesides. Soft lithography. *Angewandte Chemie-International Etion*, 37:550–575, 1998.
[29] K.Y. Suh, Y.S. Kim, and H.H. Lee. Capillary force lithography. *Advanced Materials*, 13:1386 – 1389, 2001.
[30] K.Y. Suh and H.H. Lee. Anistropic hole formation in thin polymer films confined by walls. *Journal of Chemical Physics*, 115:8204 – 8208, 2001.
[31] K.Y. Suh and H.H. Lee. Ultrathin liquid films under alternating intermolecular potential fields and capillary force. *Journal of Chemical Physics*, 117:6266 – 6270, 2002.
[32] K.Y. Suh and H.H. Lee. Self-organized polymeric microstructures. *Advanced Materials*, 14:346 – 651, 2002.
[33] K.Y. Suh and H.H. Lee. Capillary force lithography : Large-area patterning, self-organization, and anisotropic dewetting. *Advanced Functional Materials*, 12:405 – 413, 2002.
[34] L. Persano, S. Molle, S. Girardo, A.A.R. Neves, A. Camposeo, R. Stabile, R. Cingolani, and D. Pisignano. Soft nanopatterning on light-emitting inorganic–organic composites. *Advanced Functional Materials*, 18:2692 – 2698, 2008.
[35] N. Roos, M. Wissen, and H.C. Scheer. Impact of vacuum environment on the hot embossing process. *Proceedings SPIE (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers)*, 5037:211 – 218, 2003.
[36] C. Perret, C. Gourgon, F. Lazzarino, J. Tallal, S. Landis, and R. Pelzer. Characterization of eigh-inch wafers printed by nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 73 - 74:172 – 177, 2004.
[37] F. Brochard-Wyart and J. Daillant. Drying of solids wetted by thin liquid films. *Canadian Journal of Physics*, 38:1084 – 1088, 1990.
[38] G. Reiter. Dewetting of thin polymer films. *Physical Review Letters*, 68:75 – 78, 1992.
[39] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs. Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13:4925 – 4938, 2001.
[40] K. Jacobs, S. Herminghaus, and K.R. Mecke. Thin liquid polymer films rupture via defects. *Langmuir*, 14:965 – 969, 1998.

[41] S. Herminghaus. Dynamical instability of thin liquid films between conducting media. *Physical Review Letters*, 83:2359 – 2361, 1999.
[42] E. Schäffer, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, and U. Steiner. Electrohydrodynamic instabilities in polymer films. *Europhysics Letters*, 53:518–254, 2001.
[43] W. Mönch and S. Herminghaus. Elastic instability of rubber films between solid bodies. *Europhysics Letters*, 52:525 – 531, 2001.
[44] H. Schift, L.J. Heyderman, M. Auf der Maur, and J. Gobrecht. Pattern formation in hot embossing of thin polymer films. *Nanotechnology*, 12:173 – 177, 2001.
[45] N. Chaix, S. Landis, D. Hermelin, T. Leveder, C. Perret, V. Delaye, and C. Gourgon. Influence of mold depth on capillary bridges in nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 24:3011 – 3015, 2006.
[46] N. Chaix, C. Gourgon, S. Landis, C. Perret, M. Fink, F. Reuther, and D. Mecerreyes. Influence of the molecular weight and imprint conditions on the formation of capillary bridges in nanoimprint lithography. *Nanotechnology*, 17:4082 – 4087, 2006.
[47] F. Lazzarino, C. Gourgon, P. Schiavone, and C. Perret. Mold deformation in nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum and Science Technology B*, 22:3318 – 3322, 2004.
[48] C.L. Soles, E.K. Lin, J.L. Lenhart, R.A.L. Jones, W. Wu, D.L. Goldfarb, and M. Angelopoulos. Thin film confinement effects on the thermal properties of model photoresist polymers. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 19:2690 – 2693, 2001.
[49] S.Y. Chou and L. Zhuang. Lithographically induced self-assembly of periodic polymer micropillar arrays. *Journal of Vacuum and Science Technology B*, 17:3197 – 3202, 1999.
[50] S.Y. Chou, L. Zhuang, and L. Guo. Lithographically induced self-construction of polymer microstructures for resistless patterning. *Applied Physics Letters*, 75:1004 – 1006, 1999.
[51] P.A. Deshpande, X. Sun, and S.Y. Chou. Observation of dynamic behavior of lithographically induced self-assembly of supramolecular periodic pillar arrays in a homopolymer film. *Applied Physics Letters*, 79:1688 – 1690, 2001.
[52] P.A. Deshpande, L.F. Pease, L. Chen, S.Y. Chou, and W.B. Russel. Cylindrically symmetric electrohydrodynamic patterning. *Physical Review E*, 70:041601.1 – 041601.12, 2004.
[53] D.A. Saville. Electrohydrodynamics : the taylor-melcher leaky dielectric model. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 29:27 – 64, 1997.
[54] P.A. Deshpande and S.Y. Chou. Lithographically induced self-assembly of microstructures with a liquid-filled gap between the mask and polymer surface. *Journal of Vacuum and Science Technology B*, 19:2741 – 2744, 2001.
[55] L.F. Pease and W.B. Russel. Linear stability analysis of thin leaky dielectric films subjected to electric fields. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 102:233 – 250, 2002.
[56] Z. Suo and K. Liang. Theory of lithographically-induced self-assembly. *Applied Physics Letters*, 78:3971–3973, 2001.
[57] M. Dietzel and S.M. Troian. Formation of nanopillar arrays in ultrathin viscous films: The critical role of thermocapillary stresses. *Physical Review Letters*, 103:074501–1 – 074501–4, 2009.
[58] S. Harkema, E. Schäffer, M.D. Morariu, and U. Steiner. Pattern replication by confined dewetting. *Langmuir*, 19:9714–9718, 2003.
[59] R. Verma, A. Sharma, I. Banerjee, and Kajari Kargupta. Spinodal instability and pattern formation in thin liquid films confined between two plates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296:220–232, 2006.
[60] R. Verma, A. Sharma, K. Kargupta, and J. Bhaumik. Electric field induced instability and pattern formation in thin liquid films. *Langmuir*, 21:3710–3721, 2005.

[61] N.E. Voicu, S. Harkema, and U. Steiner. Electric field induced pattern morphologies in thin liquid films. *Advanced Functional Materials*, 16:926–934, 2006.
[62] H. Paqueton and J. Ruste. Microscopie électronique à balayage - principe et équipement.
[63] C. Frétigny and J.C. Rivoal. Microscopie à force atomique (afm).
[64] B. Legendre and J. Grenet. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (dsc).
[65] R. Benferhat. Design of new in situ spectroscopic phase modulated ellipsometer. *Le Vide, Les Couches Minces*, 47 (258):264 – 273, 1991.
[66] A. Lebib, Y. Chen, J. Bourneix, F. Carcenac, E. Cambril, L. Couraud, and H. Launois. Nanoimprint lithography for a large area pattern replication. *Microelectronic Engineering*, 46:319 – 322, 1999.
[67] A. Lamirand. Etude de la formation de la croissance capillaire dans le cadre de la nano-impression. Rapport de stage de Master 1 "Physique et Nanosciences" (Phelma - Grenoble INP), 2009.
[68] S. Böhme. Thin nanocomposite layers: characterization and imprinting. Rapport de stage de Licence Professionnelle - Industries Chimiques et Pharmaceutiques (IUT 1 - Grenoble), 2011.
[69] A. Simaite. Functionalization of magnetic nanoparticles for radio frequency application. Master's thesis, Erasmus Mundus Master of "Nanoscience and Nanotechnology" (Université Joseph Fourrier - Katholieke Universiteit Leuven), 2012.
[70] G. Carotenuto, L. Nicolais, B. Martorana, and P. Perlo. *Metal-Polymer Nanocomposite Synthesis: Novel ex situ and in situ Approaches*, chapter 5, pages 155 –181. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
[71] R. Mukherjee, A. Sharma, and U. Steiner. *Generating micro- and nanopatterns on polymeric materials - Chap 11 : Surface instability and pattern formation in thin polymer films*. WILEY-VCH, 20.

Résumé

La lithographie de nano-impression par déstabilisation spontanée de polymère est une variante de la technique de nano-impression thermique, et permet de limiter le contact direct entre moule et polymère. Le but de cette thèse est d'étudier cette déstabilisation spontanée et de déterminer si elle peut conduire à la formation de nanostructures en dupliquant de façon positive un moule nano-structuré. Ce procédé est influencé, en particulier, par la température, le champ électrique externe ou interne au niveau des interfaces moule – air – polymère, ainsi que par la distance d séparant les structures du moule et la surface du polymère.

Les études réalisées au cours de cette thèse se sont concentrées sur l'influence de ces différents paramètres. Nous avons montré que la formation de motifs dépend plus de l'effet de charges que de la température, dans la mesure où le polymère peut néanmoins fluer. Nous avons surtout mis en évidence le scénario de structuration suivant : une duplication positive apparaît dans un premier temps, et est suivie, dans certains cas, d'un remplissage des cavités du moule conduisant à une duplication négative. Un modèle théorique a été utilisé pour calculer la longueur d'onde de déstabilisation la plus favorable, et une comparaison avec nos résultats expérimentaux a permis d'expliquer pourquoi et dans quels cas la structuration finale est positive ou négative. Une investigation a été accomplie sur la déstabilisation spontanée de substrats souples, mais la grande épaisseur des films conduit à une déstabilisation de grande longueur d'onde, et donc à un remplissage complet du moule.

Mots-clés : nano-impression, déstabilisation spontanée, gradient de température, gradient électrique, effets de charges, distance moule-polymère

Abstract

NanoImprint lithography by spontaneous polymer destabilization is an alternative to Thermal NanoImprint, which limits physical contact between polymer and mold surfaces. The purpose of this thesis is to investigate this spontaneous destabilization and to work out if it can lead to the formation of nanostructures by duplicating positively a structured mold. This process is in particular affected by temperature or electric field present at mold - air - polymer interfaces and by the distance d between the structures of the mold and the polymer surface.

The studies of this thesis were focused on the influence of these process parameters. It was shown that the structuration depends more of charges' effect than temperature, since the polymer can creep. We highlighted the following scenario of structuration: a positive duplication appears first and is followed, in some cases, by the filling of the mold cavities leading to a negative duplication. A theoretical model was used to calculate the most favorable destabilization wavelength, and a comparison with experimental results helped to explain why and under which circumstances the final structuration is positive or negative. An investigation was performed on the spontaneous destabilization of flexible substrate but the bigger thickness of flexible films led to a destabilisation with a wide wavelength and so to the filling of molds' cavities.

Keywords: nano-imprint, spontaneous destabilization, temperature gradient, electrical gradient, charges' effect, mold-polymer distance