



HAL
open science

Etude et caractérisation des films minces lors du procédé de lithographie par nanoimpression

Frederic Lazzarino

► **To cite this version:**

Frederic Lazzarino. Etude et caractérisation des films minces lors du procédé de lithographie par nanoimpression. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00128711

HAL Id: tel-00128711

<https://theses.hal.science/tel-00128711>

Submitted on 2 Feb 2007

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.

THESE

présentée par

Frédéric LAZZARINO

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE**

Spécialité : Micro et nano électronique

Etude et caractérisation des films minces lors du procédé de lithographie par nanoimpression

soutenue le 21 Janvier 2005

Directeur de thèse

OLIVIER JOUBERT

MEMBRES DU JURY :

Président :	RENE-LOUIS INGLEBERT	Professeur, UJF de Grenoble
Rapporteurs :	YONG CHEN MASSIMO TORMEN	Professeur, ENS de Paris Chercheur, Laboratoire National TASC-INFM, Trieste (Italie)
Examineurs :	OLIVIER JOUBERT CECILE GOURGON MICHEL CABRERA	Directeur de recherche CNRS, LTM, Grenoble Chargé de recherche CNRS, LTM, Grenoble Chargé de recherche CNRS, LEOM, Lyon
Invité :	PATRICK SCHIAVONE	Directeur de recherche CNRS, LTM, Grenoble

Table des matières

Introduction

Chapitre 1 Lithographie et Nanoimpression : Généralités	11
1.1 Introduction.....	11
1.2 Stratégies de fabrication de nanostructures.....	12
1.2.1 Les méthodes conventionnelles.....	12
1.2.1.1 La lithographie optique par projection.....	13
1.2.1.2 La lithographie extrême UV (ou EUV).....	13
1.2.1.3 La lithographie par immersion.....	14
1.2.1.4 La lithographie électronique.....	15
1.2.2 Les méthodes non-conventionnelles.....	15
1.2.2.1 La lithographie molle.....	16
1.2.2.2 La lithographie par nanoimpression.....	16
a Le principe de la technique.....	16
b Les faits marquants depuis son apparition en 1995.....	18
c Les objectifs et les challenges.....	19
1.2.2.3 L'UV-NIL.....	21
1.2.3 Comparatif des différentes techniques.....	21
1.3 La Lithographie par NanoImpression au LTM.....	22
1.3.1 La fabrication des moules.....	22
1.3.1.1 Par des méthodes conventionnelles.....	22
1.3.1.2 Par impression.....	23
1.3.2 Les polymères.....	24
1.3.3 Les dépôts anti-adhésifs.....	25
1.3.3.1 Les différents démoulants.....	26
1.3.3.2 Mesure des angles de contact.....	28
1.3.4 Les outils de pressage.....	28
1.3.5 Le transfert des motifs.....	29
1.3.5.1 Le retrait de l'épaisseur résiduelle.....	29
1.3.5.2 Le transfert.....	30
1.4 Conclusion.....	31

Chapitre 2 Caractérisation de Films Minces Supportés 39

2.1	Introduction.....	39
2.2	Les matériaux polymères	40
2.2.1	Définition	40
2.2.2	Comportement thermomécanique et transition vitreuse	41
2.2.3	Comportement aux surfaces et interfaces	44
2.3	Etudes des propriétés thermique et physico-chimique de la NEB22 déposée en film mince	46
2.3.1	Détermination de la fraction volumique de solvant θ_v par FTIR	46
2.3.1.1	Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	46
2.3.1.2	Détermination des paramètres α et σ du PGMEA pur	47
2.3.1.3	Détermination de la fraction volumique de PGMEA contenue dans le film de résine	48
2.3.2	Détermination de la température de transition vitreuse T_g	52
2.3.2.1	Par MT-DSC	52
2.3.2.2	Par DMA	54
2.3.2.3	Par DEA	55
2.3.2.4	Par ellipsométrie spectroscopique.....	57
a	L'outil de caractérisation	57
b	Procédure expérimentale	61
c	Détermination de la température de transition vitreuse des films de NEB22	61
2.3.3	Interprétation des résultats	63
2.3.3.1	Evolution de T_g avec θ_v	63
2.3.3.2	Evolution de T_g avec l'épaisseur des films	66
2.4	Conclusion	68

Chapitre 3 Uniformité des Pressages et Déformation du Moule 75

3.1	Introduction.....	75
3.2	Pressages et uniformité	76
3.2.1	Introduction	76
3.2.2	Quelques résultats expérimentaux.....	76
3.2.2.1	Uniformité à l'échelle des motifs.....	76
a	Dans un réseau périodique.....	76
b	Dans un réseau apériodique	82
3.2.2.2	Uniformité à grande échelle.....	86
a	Généralités	86
b	L'impression sur des substrats de 200 mm de diamètre	87
3.2.2.3	Comment améliorer l'uniformité ?	89
3.3	Origine de la non-uniformité : la déformation du moule	90
3.3.1	Dans les zones avec motifs	90
3.3.1.1	L'existence d'une force de réaction	90
3.3.1.2	Les conséquences	92
3.3.2	Dans les zones sans motif	92
3.3.2.1	Comment le moule se déforme-t-il ?.....	92
3.3.2.2	Conséquence : la formation de ponts capillaires.....	94
3.3.2.3	Evolution de la déformation.....	96

3.3.2.4	Calcul de la flèche à l'aide de la théorie des plaques minces élastiques.....	98
3.4	Conclusion	99

Chapitre 4 Instabilités du Film Polymère : Etude des Ponts Capillaires 103

4.1	Introduction.....	103
4.2	Observations courantes	104
4.2.1	Stabilité des films de NEB22 vis-à-vis du démouillage.....	104
4.2.2	La formation de ponts capillaires.....	104
4.2.2.1	Constatations expérimentales.....	104
4.2.2.2	Mécanisme de formation.....	107
a	Bilan des forces à l'interface	107
b	Comparaison des forces électrostatique et dispersive	108
c	Longueur d'onde caractéristique du système	110
d	Analyse	112
4.2.2.3	Ponts capillaires et force d'adhésion.....	115
a	Force d'adhésion.....	115
b	Conséquences	116
4.2.3	Autres formes d'instabilités	118
4.3	Conclusion	120

Conclusion

Annexes

Annexe 1 Description du moule XPS 131

Annexe 2 Les interactions de Van der Waals 133

- 2.1 Les interactions intermoléculaires de van der Waals
 - 2.1.1 L'interaction d'orientation
 - 2.1.2 L'interaction d'induction
 - 2.1.3 L'interaction de dispersion
- 2.2 Les interactions entre interfaces

Annexe 3 Théorie du mouillage et de la capillarité 139

- 3.1 Description macroscopique
 - 3.1.1 Notion d'énergie de surface
 - 3.1.2 Lois du mouillage
- 3.2 Description microscopique

3.1.1 En situation de mouillage total ($S > 0$)

3.1.2 En situation de mouillage partiel ($S < 0$)

Introduction

La photolithographie est, depuis la réalisation du premier circuit intégré, le moteur de l'industrie des semi-conducteurs. Ce sont les progrès réalisés, notamment en terme de résolution, qui ont permis l'augmentation du niveau d'intégration du nombre de transistors par unité de surface. Ainsi, l'industrie des semi-conducteurs s'est toujours distinguée par son aptitude à produire régulièrement de nouvelles générations de composants. Cette évolution technologique des circuits intégrés est modélisée depuis 1970 par la loi de Moore qui prédit un doublement de la densité d'intégration tous les 18 mois. Encore aujourd'hui, cette loi sert de modèle à la croissance de l'industrie microélectronique, même si sa pente diminue avec le poids des difficultés technologiques, entre autres le délai dans l'introduction de nouvelles techniques lithographiques, et le coût grandissant de la réalisation des circuits intégrés. Selon l'ITRS 2003, ce ralentissement se traduit par l'introduction d'une nouvelle génération de composants désormais tous les 30-36 mois (cf. Figure 1).

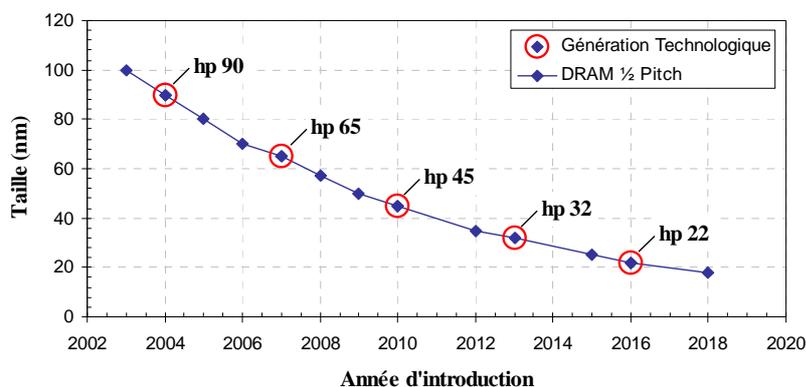


Figure 1 - Evolution des générations technologiques selon l'ITRS 2003.

L'industrie de la microélectronique n'est pas seule confrontée aux problèmes de la miniaturisation des composants. En effet, quelque soit le domaine d'application, qu'il soit mécanique, optique, magnétique ou biologique, les dimensions des dispositifs diminuent régulièrement et la lithographie reste le verrou majeur de la course à la miniaturisation. Les outils de lithographie optique vont permettre encore pendant quelques années de répondre à ce besoin, en diminuant la longueur d'onde d'exposition, en augmentant l'ouverture numérique ou en développant de nouvelles techniques d'amélioration de la résolution mais les systèmes deviennent de plus en plus complexes et leur prix s'accroît considérablement. Seuls les industriels de la microélectronique pourront peut-être aller vers ces techniques au prix d'investissements et d'efforts considérables. Pour les autres, ils n'auront peut être pas les moyens d'investir aussi lourdement pour la seule étape de lithographie. La lithographie par faisceau d'électrons est quant à elle capable d'atteindre d'excellentes résolutions mais les expositions longues limitent son rendement et son utilisation en milieu industriel semble compromise. En recherche et développement, elle reste cependant le principal moyen qui permet la réalisation de nanostructures. Par conséquent, il apparaît nécessaire de développer et

d'introduire de nouvelles techniques de lithographie qui soient à la fois très résolvantes, rapides et peu coûteuses, comme les lithographies par impression.

De par le monde, plusieurs techniques d'impression sont en cours de développement : la nanoimpression, la nanoimpression assistée sous UV ou encore la lithographie molle. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressé à la nanoimpression. Cette technique consiste à presser un moule rigide dans un film de polymère chauffé au-delà de sa température de transition vitreuse. Le moule est réalisé dans une plaque de silicium par des techniques standards de lithographie et gravure et contient donc, en relief, les structures à dupliquer. Après pressage à chaud et démoulage, les motifs sont reproduits dans la couche de polymère et peuvent servir de masque lors du transfert des motifs par gravure. L'intérêt majeur de cette technique est sa rapidité puisque quelques minutes suffisent quand des heures sont nécessaires en lithographie électronique. De plus, lorsque le moule est réalisé par faisceau d'électrons, la technique bénéficie du même potentiel de résolution. Initialement, la nanoimpression a été développée par Steven Y. Chou aux Etats-Unis mais aujourd'hui, il existe dans le monde un réel engouement pour ce type de lithographie. La nanoimpression est très prometteuse et répondra probablement aux besoins d'applications précises, même si beaucoup d'études sont encore nécessaires, notamment sur l'alignement niveau à niveau ou encore sur la diminution du temps de cycle.

Ce travail de thèse porte sur l'étude et le développement de la lithographie par nanoimpression. Dans le premier chapitre, nous exposerons l'ensemble des solutions potentielles à la réalisation de nanostructures en nous intéressant plus particulièrement à la lithographie par nanoimpression et aux moyens expérimentaux mis à disposition au LTM. Le second chapitre sera consacré à l'étude des films minces supportés. Nous déterminerons leur fraction volumique de solvant par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ainsi que leur température de transition vitreuse par ellipsométrie spectroscopique. Nous montrerons alors comment les propriétés thermo-physiques des films évoluent avec le temps de recuit et leur épaisseur. Dans le chapitre 3, nous aborderons le problème de l'uniformité avec le pressage de zones de motifs de différentes densités. Nous montrerons alors comment la densité contrôle l'uniformité. Nous nous intéresserons également aux déformations du moule et à ces conséquences. Le dernier chapitre fera l'objet d'une étude concernant les instabilités du film de polymère au cours du pressage. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'apparition de ponts capillaires entre le film de résine et le moule et nous proposerons une interprétation simple, basée sur des effets électrostatiques, du mécanisme de formation.

Chapitre 1

Lithographie et Nanoimpression : Généralités

La lithographie optique est, depuis la réalisation du premier circuit intégré, le moteur de l'industrie des semi-conducteurs. C'est son évolution permanente qui permet encore aujourd'hui la miniaturisation des composants. On doit ses évolutions majeures, principalement à la diminution de la longueur d'onde d'exposition (elle est passée, en un peu plus de 20 ans, de 436 nm à 193 nm), à l'augmentation de l'ouverture numérique et au développement de techniques d'amélioration de la résolution. On essaie ainsi de maintenir chaque génération lithographique le plus longtemps possible mais, sur une plus longue échéance, il semble malgré tout nécessaire d'introduire de nouvelles techniques. On voit alors apparaître le 157 nm, le 193 nm immersion, l'extrême UV, la lithographie électronique par projection et les lithographies par impression comme des solutions potentielles à la réalisation de nanostructures. Nous présenterons dans ce chapitre, les différentes stratégies qui existent pour la fabrication de nanostructures en s'intéressant plus particulièrement à la technique de nanoimpression. Nous verrons que son champ d'application dépasse largement les frontières de la microélectronique en permettant la fabrication de dispositifs électriques, optiques, magnétiques ou encore microfluidiques.

1.2 Stratégies de fabrication de nanostructures

L'approche classique de la nanofabrication 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. Cette technique fait appel à la manipulation de nouvelles classes de matériaux (nanotubes de carbone, nanofils ou nanocristaux de silicium, ADN...) sur un substrat vierge qui va servir de support de croissance aux structures désirées ; ce sont les techniques d'auto-assemblage et d'auto-organisation [1]. Les futurs transistors seront probablement issus d'une méthode hybride où les approches top-down rencontreront les techniques bottom-up [2].

Dans cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'approche top-down et à ses méthodes de lithographie que nous diviserons en deux classes : les méthodes conventionnelles et les méthodes non-conventionnelles.

1.2.1 Les méthodes conventionnelles

Les méthodes de lithographie conventionnelles sont des techniques qui impliquent une interaction entre un faisceau incident (photons, électrons...) et un substrat solide dont la structure est modifiée chimiquement par cette interaction. Nous présenterons brièvement la lithographie optique par projection avec ses extensions qui sont la lithographie extrême UV et la lithographie par immersion et enfin à la lithographie électronique. Selon l'ITRS 2003 [3, 4], ces techniques sont toutes des solutions potentielles à plus ou moins long terme (2004-2013) pour la réalisation de composants (cf. Figure 1.1).

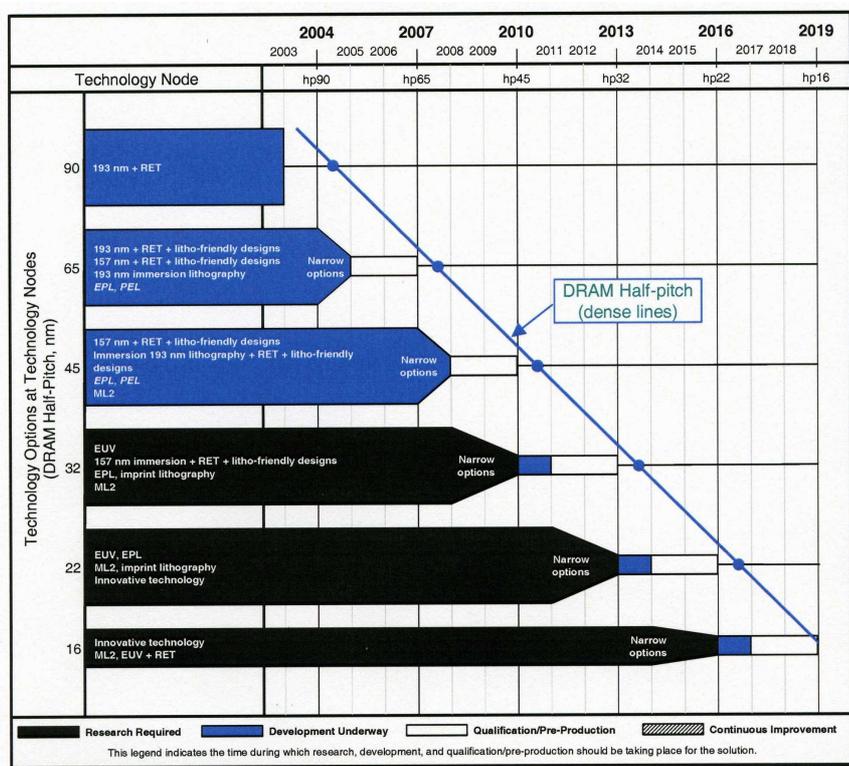


Figure 1.1 - Les prochaines générations d'outils de lithographie : les solutions potentielles définies par l'ITRS 2003 (N.B. A ce jour, la lithographie optique à 157 nm n'y figure plus) [3].

Technologies shown in italics have only single region support.

RET—resolution enhancement technology EUV—extreme ultraviolet EPL—electron projection lithography
 ML2—maskless lithography PEL—proximity electron lithography

1.2.1.1 La lithographie optique par projection

Cette technique est la plus utilisée par l'industrie des semi-conducteurs car elle permet une production en masse de circuits intégrés. Cette méthode consiste à insoler une résine photosensible à travers un masque en verre et un système de lentilles ayant un facteur de réduction de 4 ou de 5. Le masque est constitué de motifs absorbant en chrome qui définissent les circuits à réaliser. 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 s'écrit :

$$R = \frac{k_1 \lambda}{NA} \quad (1.1)$$

où k_1 est un paramètre qui dépend du procédé (résine, appareillage...) et NA^1 est l'ouverture numérique du système optique. A partir de cette relation, on peut voir qu'une solution pour optimiser les performances des procédés de lithographie est d'augmenter l'ouverture numérique des optiques (cf. la lithographie par immersion). On peut également utiliser des techniques d'amélioration de la résolution (ou RET², cf. Figure 1.1) telles que l'introduction de décalage de phase dans les masques (PSM³) pour réduire les tailles définies dans les résines en diminuant le facteur k_1 . Ces diverses techniques permettent de faire durer chaque génération lithographique le plus longtemps possible et de repousser ainsi chaque changement d'infrastructure. Néanmoins, la solution la plus immédiate, et indispensable à l'intégration continue des circuits, est la diminution de la longueur d'onde d'insolation. Aujourd'hui, les sources émettent dans l'UV profond (entre 350 nm et 150 nm), on parle alors de lithographie optique DUV⁴. Après la génération 248 nm (laser excimer KrF), les outils de lithographie de dernière génération fonctionnent pour la plupart avec des lasers ArF émettant à 193 nm. Alors qu'il apparaît possible de réaliser les composants pour le nœud technologique 65 nm par cette technique, il convient de déterminer qu'elle sera la prochaine génération pour réaliser des circuits sub-65 nm : l'extrême UV ou encore la lithographie par immersion sont des solutions potentielles.

1.2.1.2 La lithographie extrême UV (ou EUV)

Il s'agit d'une technique de projection utilisant une longueur d'onde de 13,5 nm. Des systèmes optiques à miroirs permettent une réduction des motifs du masque d'un facteur allant de 4 à 10 (cf. Figure 1.2) [5]. Le rayonnement utilisé étant très court, il est absorbé par l'ensemble des matériaux habituellement utilisés. De ce fait, les optiques et les masques en transmission employés par l'industrie microélectronique actuelle, doivent être remplacés par des miroirs et des masques en réflexion. Les miroirs sont constitués d'un empilement successif de couches minces de matériaux de bas et haut indice (40 paires de molybdène/silicium) pour former un miroir interférentiel de Bragg. Le masque est constitué du même empilement mais on y ajoute un matériau absorbant qui permet de définir les motifs à insoler. Les sources constituent aujourd'hui l'un des points faibles de la technique car elles délivrent, à cette longueur d'onde, une puissance encore insuffisante qui n'est pas adaptée à

¹ NA : Numerical Aperture.

² RET : Resolution Enhancement Technique.

³ PSM : Phase Shift Mask.

⁴ DUV : Deep UltraViolet.

une production de masse (un débit de 120 plaquettes par heure nécessiterait une puissance de sortie de 150 W). Cet outil doit fonctionner sous vide (10^{-9} torr) pour éviter l'absorption du rayonnement par l'air ainsi que toute contamination. En utilisant une méthode appelée EUV-IL⁵, des réseaux périodiques de lignes sub-50 nm ont été réalisés dans du PMMA [6] et plus récemment, des réseaux périodiques de lignes sub-30 nm [7].

D'après l'ITRS 2003, la lithographie extrême UV pressentie pour la génération de composants 45 nm, se voit repoussée au nœud 32 nm en 2010. A l'heure actuelle, cette technique est toujours en développement en raison de problèmes majeurs comme la puissance de la source, sa durée de vie, la durée de vie des optiques, la disponibilité des masques avec un taux de défauts minime, la protection des masques durant leur manipulation, la résolution et la sensibilité des résines.

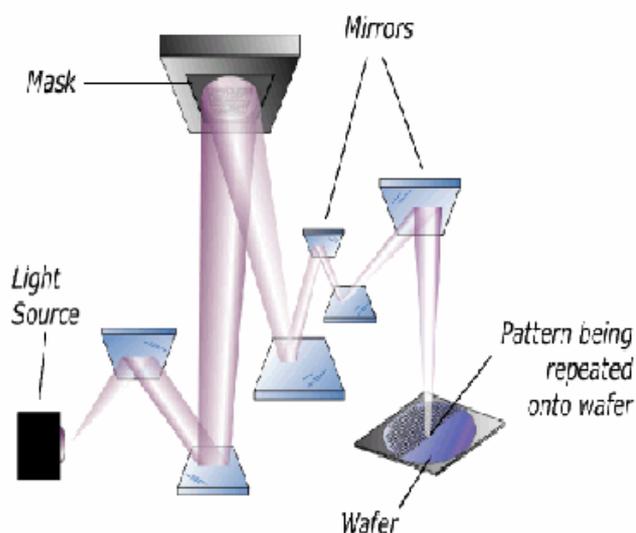


Figure 1.2 - Système de lithographie extrême UV : par un système d'optiques réfléchissantes, le rayonnement extrême UV est projeté sur le masque puis réfléchi vers la plaquette à insoler.

1.2.1.3 La lithographie par immersion

La lithographie par immersion apparaît comme une des solutions les plus prometteuses pour prendre le relais de la lithographie optique à 193 nm. L'immersion permet d'accéder à de meilleures résolutions tout en conservant l'infrastructure de production des salles blanches actuelles. Cette technique consiste à placer de l'eau (ou un autre liquide d'indice plus élevé) entre la dernière lentille de projection et la plaquette de silicium [8]. Comme l'indice de réfraction de l'eau (1,44) est supérieur à celui de l'air (1), la résolution de l'outil est améliorée car cela réduit la longueur d'onde effective de 193 nm à 134 nm⁶ (i.e. diminution de la résolution par l'augmentation de l'ouverture numérique). L'utilisation de l'eau comme liquide d'immersion est un facteur totalement nouveau pour les systèmes optiques des outils de lithographie, et peut faire surgir de nouveaux problèmes. Il est possible par exemple que des bulles d'air se forment dans l'eau et viennent fortement perturber l'intégrité de l'image aérienne du masque. Une des solutions pour contrer cet effet parasite serait de faire dégazer l'eau avant son utilisation. Dans la configuration « douche »⁷, la lentille qui est en contact

⁵ EUV-IL : EUV Interference Lithography.

⁶ La longueur d'onde effective est obtenue en divisant la longueur d'onde totale par l'indice de réfraction du milieu.

⁷ Il existe plusieurs façons d'introduire l'eau dans le système. La configuration « douche » consiste à déposer l'eau sur la plaquette et l'aspirer, le tout de manière continue.

avec un flux continu d'eau peut également être endommagée. Même si le matériau CaF_2 n'est pas très sensible à l'eau, la combinaison du laser et du temps d'insolation peut aboutir à des dégradations. Une solution serait de constituer une couche protectrice sur la surface de la lentille. Aujourd'hui, on tente d'améliorer un peu plus les performances en utilisant des liquides d'indices plus élevés que l'eau [8].

Bien qu'il existe des incertitudes sur un dégazage ou une possible interaction de l'eau avec la résine, la lithographie par immersion apparaît comme un sérieux candidat à la succession de la technologie actuelle à 193 nm. Si elle fonctionne, elle pourrait être étendue par la suite à la technologie 157 nm, bien qu'à cette longueur d'onde, l'eau devient absorbante. Il faudra alors trouver un liquide transparent à cette longueur d'onde et de fort indice.

1.2.1.4 La lithographie électronique

Cette technique consiste à balayer la surface d'une résine avec un faisceau d'électrons dont l'énergie peut varier entre 1 et 200 keV. Ces équipements sont constitués d'une colonne semblable à celle des microscopes électroniques à balayage, d'un mécanisme de déflexion électromagnétique du faisceau et d'une platine porte-échantillon dont la position est contrôlée par interférométrie laser [9]. Les motifs sont ainsi dessinés directement dans le film de résine avec une résolution qui dépend du diamètre du faisceau incident (moins de 10 nm pour les équipements opérant entre 50 et 100 keV), des interactions entre les électrons et la matière (la diffusion des électrons aux petits angles dans la résine et la rétrodiffusion par le substrat aux grands angles) mais aussi des conditions de développement et de transfert des motifs [9, 10]. La vitesse d'écriture de ce type d'outil est extrêmement faible, ce qui empêche son utilisation pour une production de masse. Néanmoins la résolution est excellente et on peut réaliser, lorsque les conditions sont optimales, des motifs dont la taille est inférieure à 10 nm [11]. Cet outil est aujourd'hui couramment utilisé en recherche pour la réalisation de structures nécessitant des motifs sub-100 nm.

Il existe une seconde approche de la lithographie électronique qui consiste à utiliser les électrons en projection (SCALPEL⁸). Cette technique fait intervenir un masque pour permettre la diffusion des électrons avec une limitation angulaire [12]. Cette méthode semblable à la lithographie optique par projection est développée dans le but de permettre son utilisation pour une production de masse. Elle est capable d'atteindre une résolution de 80 nm [13]. Les problèmes qui entravent son développement sont liés à la haute énergie des électrons (~ 100 keV) qui chauffe énormément la plaquette, les interactions entre les électrons diffusés qui altèrent la netteté de l'image et la stabilité des masques.

1.2.2 Les méthodes non-conventionnelles

Le terme « non-conventionnelles » est utilisé pour parler de méthodes autres que celles utilisant des résines photo ou électro-sensibles. Ici, nous nous intéresserons à la lithographie molle, à la lithographie par nanoimpression (NIL⁹) et à une technique de nanoimpression assistée par des ultraviolets, l'UV-NIL¹⁰. Il existe néanmoins d'autres méthodes telles que les

⁸ SCALPEL : Scattering with angular limitation projection electron-beam lithography.

⁹ NIL : NanoImprint Lithography.

¹⁰ UV-NIL : UltraViolet NanoImprint Lithography.

techniques utilisant des sondes locales (STM¹¹, AFM¹² ou SNOM¹³), que nous ne décrivons pas ici [1].

1.2.2.1 La lithographie molle

La lithographie molle (ou « soft lithography ») est une technique qui permet la réalisation de structures dont les dimensions latérales peuvent aller de 30 nm à plusieurs centaines de microns [14, 15, 16]. Développée au départ par G.M. Whitesides, elle regroupe un ensemble de méthodes dérivées (REM¹⁴, MIMIC¹⁵, μ TM¹⁶, SAMIM¹⁷ ...) parmi lesquelles, la plus connue est l'impression par microcontact (ou μ CP¹⁸). Ces techniques utilisent un tampon en élastomère, qui est obtenu en faisant polymériser une couche de PDMS¹⁹ contre les motifs d'un moule en silicium réalisé par lithographie conventionnelle. En μ CP, ce tampon est utilisé pour faire de l'encrage moléculaire. Il est alors recouvert d'un tapis moléculaire²⁰ qui est transféré sur le substrat par contact. Après séparation, une monocouche de molécules auto-assemblées (SAM²¹) demeure au niveau des zones de contact et est utilisée comme masque pour une gravure chimique ou un dépôt sélectif.

La lithographie molle a été utilisée avec succès pour la réalisation de microstructures sur des surfaces courbes [17], pour la fabrication de transistors à effet de champ [18], de structures magnétiques ou encore de dispositifs optiques [19]. Sa résolution est limitée par la taille des motifs du moule en PDMS (les motifs sub-100 nm se déforment lorsque le facteur de forme est élevé) [20, 21] ainsi que par la diffusion des molécules en dehors des zones de contacts qui élargit les motifs de petites tailles [22].

1.2.2.2 La lithographie par nanoimpression

a Le principe de la technique

La technique de nanoimpression est la variante miniaturisée du hot embossing. Elle consiste à mettre en forme, mécaniquement, un film polymère mince avec un moule dont les motifs sont définis par l'une des techniques de lithographies conventionnelles et par gravure (cf. Figure 1.3). Les polymères utilisés sont déposés en film mince par centrifugation à partir d'une solution. Il s'agit, dans la plupart des cas, de polymères thermoplastiques qui sont déformables au-delà de leur température de transition vitreuse (T_g). Le polymère est alors chauffé au dessus de sa T_g et une pression est appliquée sur le moule afin d'imprimer les motifs dans le polymère fondu. Une fois imprimé, le polymère peut être directement utilisé comme objet ou comme masque pour le transfert des motifs par gravure ou lift-off. Nous

¹¹ STM : Scanning Tunneling Microscope.

¹² AFM : Atomic Force Microscope.

¹³ SNOM : Scanning Near field Optical Microscopy.

¹⁴ REM : Replica Molding.

¹⁵ MIMIC : MicroMolding In Capillaries.

¹⁶ μ TM : MicroTransfer Molding.

¹⁷ SAMIM : Solvent-Assisted MicroMolding.

¹⁸ μ CP : MicroContact Printing.

¹⁹ PDMS : Polyiméthylsiloxane.

²⁰ On utilise par exemple des molécules d'alcanethiols en solution dans de l'éthanol pour encrer des surfaces recouvertes d'or ou d'argent ou de molécules d'octadecyltrichlorosilane (OTS) en solution dans du toluène pour des surfaces en silicium.

²¹ SAM : Self-assembled monolayer.

avons travaillé avec des moules en silicium et des substrats en silicium recouverts d'un polymère thermoplastique, mais d'autres matériaux tels que le nickel, le quartz, le SiO_2 ou des polymères thermodurcissables sont aussi utilisés. Sur la Figure 1.4, on peut voir les motifs d'un moule et le résultat obtenu après impression.

Cette technique présente certains avantages par rapport aux lithographies conventionnelles. Il s'agit d'une technique flexible qui permet d'atteindre les mêmes résolutions que celles obtenues par lithographie électronique (i.e. la résolution est limitée par celle du moule), tout en étant largement plus rapide et de moindre coût. Un des objectifs de cette méthode est la réalisation de nanostructures sur de grandes surfaces.

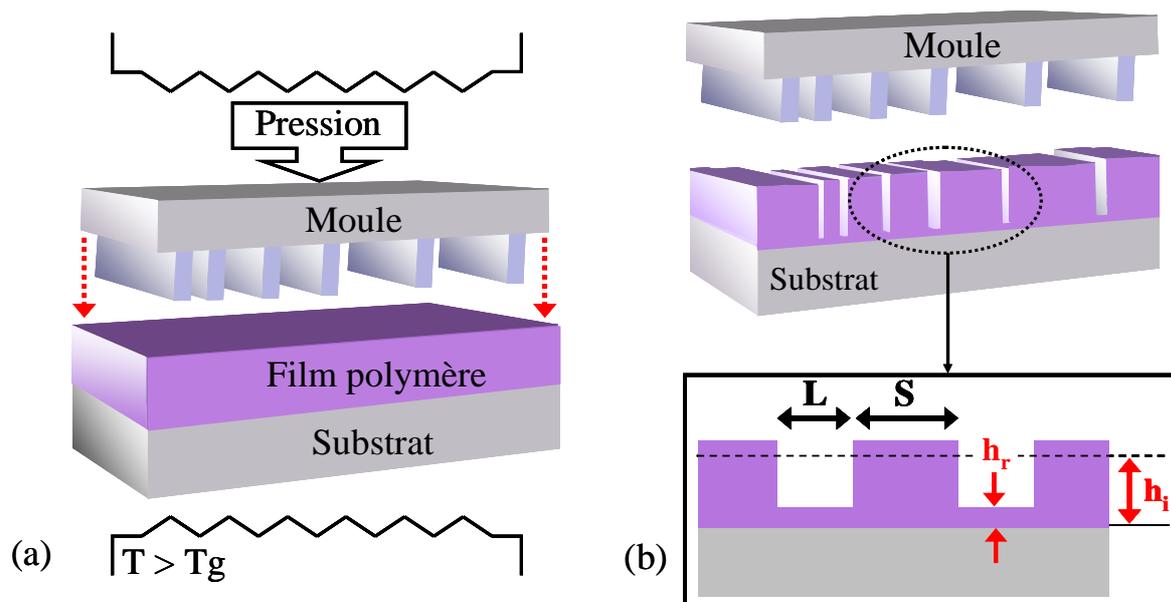


Figure 1.3 - Présentation du principe de la nanoimpression : (a) Les motifs du moule sont pressés dans un film de polymère à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. (b) Après refroidissement et séparation, les motifs du moule sont imprimés dans le polymère. On choisit l'épaisseur initiale du film de résine de manière à garder en fond de motif une fine couche de polymère appelée épaisseur résiduelle. Cela évite un contact direct entre le moule et le substrat (paramètres géométriques : L représente la largeur d'une ligne, S l'espacement, h_r est l'épaisseur résiduelle et h_i l'épaisseur initiale du film).

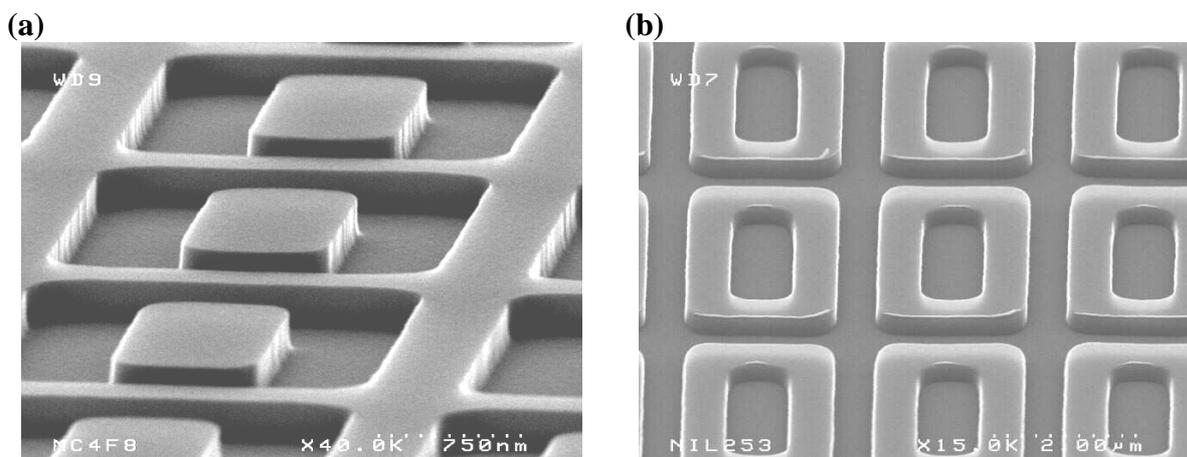


Figure 1.4 - (a) Moule, (b) Motifs imprimés correspondants (couronnes de dimensions $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ avec un trou central de $750 \text{ nm} \times 1.5 \mu\text{m}$).

b Les faits marquants depuis son apparition en 1995

C'est en 1995 qu'est apparue la nanoimpression [23]. Steven Y. Chou la présente alors comme une technique de lithographie potentielle pour la fabrication de nanostructures. Deux ans plus tard, il démontre qu'il est possible par cette technique d'atteindre des résolutions de l'ordre de 10 nm (cf. Figure 1.5) [24]. Depuis, des efforts considérables ont été déployés de par le monde pour son développement. Nous allons présenter ci-dessous une liste chronologique et non exhaustive des nombreuses avancées et réalisations qui ont marqué son évolution (d'après [25]).

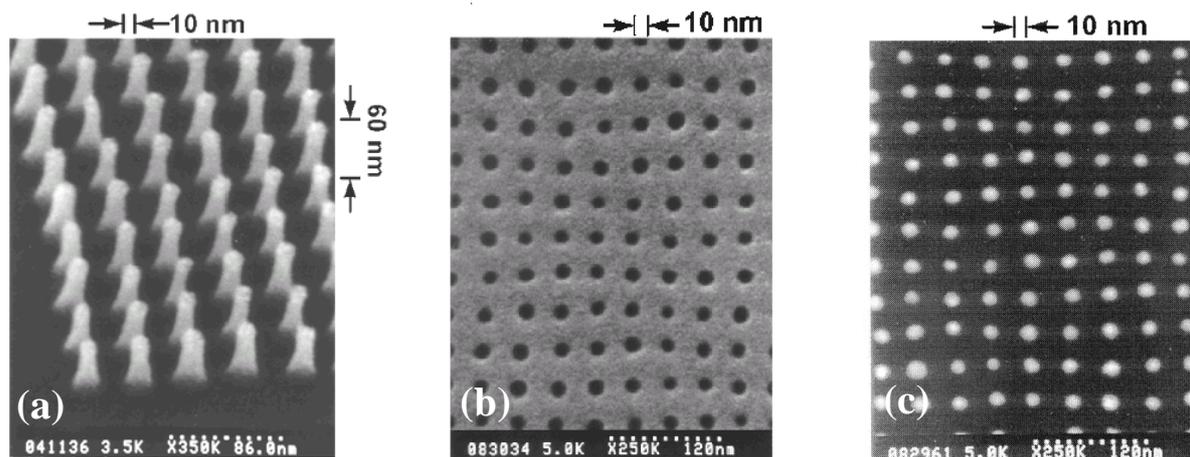


Figure 1.5 - (a) Réseau de plots (10 nm de diamètre, 40 nm de période et 60 nm de haut) sur un moule en silice, (b) Résultat de l'impression dans du PMMA, (c) Résultat du transfert des motifs par lift-off [24].

- En 1997 :
 - Réalisation et caractérisation du premier nano-transistor à effet de champ (100 nm wire channel) [26].
 - Réalisation et caractérisation de nano-disques compacts d'une capacité de stockage de 400 Gbits/in² [27].
- En 1999 :
 - Réalisation d'un photodétecteur Métal-Semiconducteur-GaAs à une échelle nanométrique [28].
 - Réalisation d'un dispositif optique dans un polymère organique avec une résolution sub-micrométrique et sans altération des propriétés optiques [29].
 - Réalisation de réseaux de polariseurs de périodes 190 nm [30].
 - Alignement avec une précision de 1 μ m en utilisant un équipement d'alignement commercial [31].
 - Apparition d'une technique dérivée de la nanoimpression : l'UV-NIL [32].
- En 2000 :
 - Première impression à grande échelle sur une surface de 150 mm de diamètre [33].
 - Impression par la technique du Step and Stamp qui consiste à imprimer une puce et décaler la plaque pour recommencer le cycle autant de fois que nécessaire [34].
 - Commercialisation de polymères conçus spécialement pour la nanoimpression [35].
 - Réalisation de moules à bas coût à l'aide d'un thermodurcissable [36].
- En 2001 :
 - Impression d'un polymère conducteur sans qu'il y ait altération de sa conductivité [37].

- Réalisation de structures photoniques dans un substrat en silicium [38].
- En 2002 :
- Réalisation du premier dispositif microfluidique par nanoimpression [39].
 - Nouveaux traitements anti-adhésifs pour des moules comportant des motifs sub-100 nm [40].
 - Réalisation de structures photoniques à 2 dimensions (guide d'ondes) [41].
- En 2003 :
- Dans le secteur de l'électronique moléculaire, réalisation d'un circuit (une mémoire non volatile d'une capacité de stockage de 6,4 Gbits/cm²) comportant 2 niveaux de nanoimpression séparés par une monocouche moléculaire [42].
- En 2004 :
- Homogénéité de l'impression à grande échelle sur une surface de 200 mm de diamètre [43].
- ...

c Les objectifs et les challenges

Comme toute nouvelle technique, la nanoimpression rencontre de nombreux obstacles à son développement. Malgré les multiples réalisations qui montrent l'immense potentiel de la méthode, l'entreprise est difficile et il reste encore beaucoup d'efforts à fournir pour en faire une technique de nanofabrication viable à grande échelle. Nous allons présenter ci-dessous les différentes difficultés à surmonter ainsi que les objectifs à atteindre (d'après [25], [44], [45]).

- **L'uniformité des pressages**

Avant tout, la nanoimpression doit permettre des impressions uniformes (i.e. une épaisseur résiduelle h_r constante) sur toute la surface imprimée car c'est le seul moyen de conserver les dimensions des motifs lors du transfert par gravure plasma. Or il se trouve que l'uniformité d'un pressage est étroitement liée à la densité des structures présentes sur le moule, à la viscosité du polymère, à la profondeur de gravure du moule ainsi qu'à sa déformation. De nombreux efforts sont réalisés dans ce domaine et les études portent sur le comportement du moule, les mécanismes d'écoulement du polymère fondu et les propriétés physico-chimiques des polymères. D'autres groupes travaillent également sur de nouveaux modes d'impression comme l'ACP (ou «Air Cushion Press»). Cette méthode consiste à mettre en contact le moule et le substrat à l'aide d'une pression d'air, ce qui permet d'améliorer la distribution des pressions sur le moule, de s'affranchir du manque de planéité des plateaux de la presse et d'éviter les problèmes d'alignements dus aux glissements entre le moule et le substrat [46].

- **Les problèmes d'adhésion**

Les problèmes d'adhésion entre le moule et le polymère sont également importants car ils conditionnent la force nécessaire au démoulage et sont souvent responsables de l'arrachage des motifs. L'ensemble des groupes utilise actuellement des dépôts anti-adhésifs mais cela ajoute une étape supplémentaire à la réalisation du moule. De plus ces dépôts ne sont pas toujours efficaces lors de l'impression de motifs denses ou de facteurs de forme élevés. Pour s'affranchir de cette étape supplémentaire, on peut travailler sur le polymère en y ajoutant des composés aux propriétés anti-adhésives ou utiliser des moules conçus par nanoimpression directement dans un fluoropolymère [47, 48]. Une voie complémentaire consiste à imprimer des polymères présentant une meilleure tenue mécanique, plus résistants au démoulage.

- **Le multi-niveaux**

La réalisation du multi-niveaux fait partie des défis majeurs qui occupent actuellement certains laboratoires. En 2001, Steven Y. Chou et son équipe ont réalisé un alignement au micron sur une surface de 100 mm de diamètre avec une dispersion de 0,4 μm dans les directions X et Y [49]. L'alignement entre le moule et le substrat a été réalisé à l'aide d'un aligneur commercial. L'alignement niveau à niveau n'est pas chose aisée car il dépend de nombreux facteurs comme les propriétés physico-chimiques du polymère utilisé, les mouvements qui ont lieu durant le pressage, la différence d'expansion thermique entre le moule et le substrat (on choisit si possible de prendre le même matériau), la courbure des plaquettes de silicium ainsi que leur taille. Aujourd'hui, pour des applications VLSI²², le désalignement mesuré doit être de 32 nm pour le nœud technologique 90 nm.

- **Le temps de cycle**

Le temps de cycle est également un point important sur lequel les chercheurs travaillent. En imaginant un système totalement automatisé à l'image de ceux déjà existant en lithographie conventionnelle, on pourrait inclure dans ce temps de cycle, le temps de chargement, celui nécessaire à l'alignement et à l'impression et celui nécessaire à la séparation et au déchargement de la plaque. Néanmoins, on peut estimer le temps nécessaire à l'impression (montée en température, impression et refroidissement) à quelques minutes sur petits échantillons. Notons que ce temps augmente avec la surface à imprimer. Aujourd'hui, on cherche à diminuer ce temps de cycle en utilisant des polymères de faible T_g et de faible viscosité. On y parvient alors en réduisant les temps de chauffage et de refroidissement.

- **Les pressages à grande échelle**

Afin de s'adapter aux standards de production, on tend bien sûr à imprimer des substrats de grande taille (plaquettes de silicium de 200 mm de diamètre). Cela accentue les problèmes déjà rencontrés sur des échantillons de plus petite taille comme l'apparition de gradients thermiques liés au manque de planéité des plaquettes mais aussi les problèmes d'uniformité, d'adhésion et d'alignement.

- **La propreté et l'usure des moules**

La nanoimpression est une méthode qui implique un contact entre le moule et le film de résine. Par conséquent, la propreté du moule, ainsi que son usure, sont des facteurs importants qu'il convient d'étudier. De plus, les moules sont destinés à être utilisés plusieurs fois sans étape de nettoyage. La défektivité est donc d'une importance capitale pour la viabilité de la technique.

- **La caractérisation des pressages**

Aujourd'hui, l'analyse d'une structure imprimée se fait au microscope électronique à balayage, après clivage. Dans l'avenir, une analyse systématique, plus rapide et non destructive des impressions est nécessaire. La scatterométrie est une méthode optique qui permet un contrôle dimensionnel des structures périodiques et qui pourrait répondre aux besoins de la nanoimpression [50].

Voilà quelques points qui montrent clairement que la nanoimpression, bien que prometteuse, reste encore une méthode en voie de développement. Aujourd'hui, face aux

²² Very Large Scale Integration

inconvénients rencontrés, la nanoimpression est sur le point d'être supplantée par l'UV-NIL et plus particulièrement par une technique développée par C.G. Willson, le step and flash imprint lithography (ou S-FIL) [32].

1.2.2.3 L'UV-NIL

L'une des évolutions majeures de la nanoimpression est l'association de l'impression et d'une exposition sous ultraviolets, l'UV-NIL [32]. Cette technique consiste à imprimer une résine photosensible avec un moule en quartz puis à l'exposer sous UV pour la faire réticuler. Il existe deux approches de cette méthode : soit la résine est dispensée localement en quantité nécessaire à l'impression d'une puce [32], soit elle est déposée en film mince puis imprimée [51]. Cette technique présente plusieurs avantages en comparaison du procédé classique de nanoimpression : les résines utilisées sont très peu visqueuses (moins de 4 mPa.s), l'impression ne nécessite alors aucun cycle de chauffe et les pressions à appliquer sont très faibles ($< 7 \cdot 10^{-2}$ bar) [52]. Cette méthode permet même un alignement niveau à niveau à travers le moule qui est transparent. Elle apparaît alors comme la technique de lithographie non-conventionnelle la plus prometteuse pour répondre aux exigences requises à la fabrication de circuits intégrés [53].

1.2.3 Comparatif des différentes techniques

Les Tableaux 1 et 2 présentent les limites de résolutions des méthodes de lithographie conventionnelles et non-conventionnelles. Ce comparatif montre que les méthodes non-conventionnelles sont tout autant, voire plus compétitives, que les méthodes conventionnelles, au niveau des résolutions atteintes. Notons de plus que ces dernières sont plus coûteuses, techniquement plus complexes à mettre en oeuvre et parfois trop lentes pour permettre une production de masse. Les méthodes non-conventionnelles sont au contraire moins chères, plus rapides et plus faciles d'utilisation. Elles sont néanmoins encore au stade du développement. Toutes ces techniques couvrent, selon l'ITRS 2003, un grand nombre de nœuds technologiques.

		<i>Limite pratique</i>	<i>Limite ultime</i>
<i>Méthodes conventionnelles</i>	<i>EUV</i>	35 nm ($\lambda = 13,5$ nm $NA = 0,3$; $DOF^{23} = 1,4$ μ m)	< 30 nm ($\lambda = 13,5$ nm $NA = 0,3$; $DOF = 0,07$ μ m)
	<i>Faisceau d'électrons</i>	30 - 50 nm	7 - 20 nm
	<i>Scalpel</i>	90 nm	35 nm
	<i>193 nm immersion</i>	80 nm ($NA = 0,85$)	38 nm ($NA = 1,26$)

Tableau 1.1 - Limite des résolutions pratique et ultime des méthodes conventionnelles.

²³ DOF : Depth Of Focus ou profondeur de champ.

		<i>Limite pratique</i>	<i>Limite ultime</i>
<i>Méthodes non-conventionnelles</i>	<i>μCP</i>	60 nm	35 nm
	<i>NIL</i>	20 - 40 nm	< 10 nm
	<i>UV-NIL</i>	20 - 40 nm	< 10 nm

Tableau 1.2 - Limite des résolutions pratique et ultime des méthodes non-conventionnelles.

1.3 La Lithographie par NanoImpression au LTM

1.3.1 La fabrication des moules

1.3.1.1 Par des méthodes conventionnelles

Les moules sont fabriqués par des techniques de lithographie conventionnelles dont le choix dépend de la résolution des motifs souhaitée. Pour des résolutions sub-200 nm nous utilisons la technique de lithographie électronique. Dans le cas contraire, la lithographie optique DUV ($\lambda = 248$ nm) est généralement employée. Après exposition, la résine est développée et les motifs sont gravés par gravure ionique réactive. Il s'agit d'une technique de gravure sèche mise en oeuvre dans une enceinte sous atmosphère gazeuse. Le plasma est généré par une décharge capacitive créée entre deux électrodes dont l'une est connectée à un générateur radiofréquence (RF) (cf. Figure 1.6). L'obtention de profils parfaitement verticaux (i.e. gravure anisotrope²⁴) découle d'une synergie entre les mécanismes de gravure chimique, due aux espèces neutres du plasma, et physique, due au bombardement énergétique et directionnel des ions. Le premier mécanisme est lié à l'interaction entre le substrat à graver et les espèces neutres et réactives du plasma. Ces dernières sont adsorbées sur la surface, un produit de réaction volatil est formé et désorbe spontanément. Il s'agit d'une gravure spontanée, sélective²⁵ et totalement isotrope qui génère une composante de gravure latérale. Le second mécanisme est non sélectif et parfaitement anisotrope. En combinant ces deux mécanismes, la gravure plasma permet d'ajuster la sélectivité en travaillant sur le choix des gaz et d'améliorer l'anisotropie en contrôlant le flux et l'énergie des ions.

²⁴ L'anisotropie se définit par $A = 1 - \frac{V_h}{V_v}$ où V_v et V_h sont respectivement la vitesse de gravure verticale et

horizontale. Une anisotropie de 1 signifie que la vitesse de gravure horizontale est nulle. Les profils de gravure sont alors parfaitement verticaux et on dit que la gravure est anisotrope.

²⁵ La sélectivité S se définit comme le rapport des vitesses de gravure verticale de deux matériaux tels que le

silicium et le masque en résine par exemple. On a alors $S = \frac{V_{vSi}}{V_{vRésine}}$.

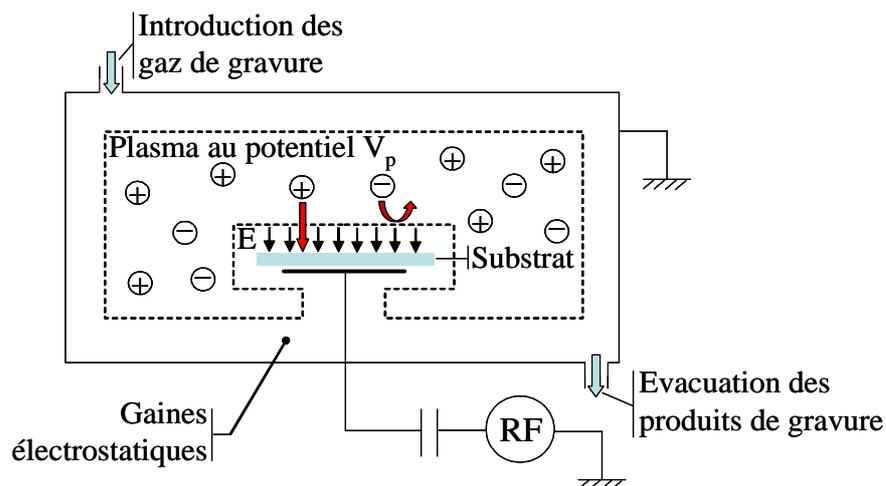


Figure 1.6 - Principe de la gravure par plasma [54].

Souvent l'anisotropie de la gravure est améliorée en créant une couche de passivation sur les flancs des motifs. Cette couche a pour but de limiter la gravure latérale des motifs et permettre ainsi la conservation des dimensions critiques. La gravure du silicium est réalisée à l'aide du mélange $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$. L'anisotropie de la gravure est alors assurée par la formation d'une couche mince de passivation du type SiO_x ²⁶. Cette couche se forme à partir des produits de réaction Si , SiBr_x et SiCl_x qui se déposent sur les flancs pendant la gravure. Le silicium est généralement gravé dans un mélange $\text{HBr} : 112 \text{ sccm}^{27} / \text{Cl}_2 : 68 \text{ sccm} / \text{O}_2 : 7 \text{ sccm}$ à une pression de 4 mTorr et pour des puissances RF d'excitation²⁸ du plasma W_s de 350 W et d'autopolarisation²⁹ du substrat W_b de 120 W. Le temps de gravure est adapté à la profondeur désirée. Dans ces conditions, une profondeur de gravure de 150 nm s'obtient en 50 secondes.

1.3.1.2 Par impression

Pour s'affranchir de certains problèmes d'adhésion rencontrés lors de la séparation d'un moule en silicium (substrat de 200 mm de diamètre recouvert d'un démoulant) et d'un film mince de PDMS, nous avons dupliqué par pressage un moule de silicium dans du polycarbonate. Ce moule, grâce aux caractéristiques mécaniques du polycarbonate, nous a permis d'imprimer des films liquides de PDMS. C'est son côté flexible qui s'est avéré très utile lors du démoulage. L'utilisation de ce moule pour l'impression de films plus visqueux et plus « collant » comme les films de NEB22 n'a pas donné les résultats attendus : déformation des motifs du moule et arrachage ont été observés. Les déformations, liées à des propriétés intrinsèques du polymère, n'ont pas pu être évitées alors qu'un démoulant (un dépôt de CF_x , voir ci-dessous) nous a permis de démouler sans arracher, même si sa durée de vie est limitée à quelques pressages.

²⁶ La gravure anisotrope de l'oxyde de silicium s'obtient, dans un plasma fluoro-carboné, grâce à la formation d'une couche de passivation du type (CF_x).

²⁷ Standard cubic centimeter per minute : cm^3/mn .

²⁸ La puissance d'excitation de la source (W_s) contrôle le flux des ions bombardant le substrat.

²⁹ La puissance d'autopolarisation, aussi appelée puissance bias (W_b), permet de polariser le substrat et de contrôler ainsi l'énergie des ions qui le bombardent.

1.3.2 Les polymères

Dans le cadre de cette thèse, nous avons principalement imprimé une résine à amplification chimique négative initialement utilisée en lithographie optique et électronique. Cette résine, appelée NEB22 (Sumitomo Chemicals), 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 MonométhylEther Acétate (PGMEA) (cf. Figure 1.7). Ce ne sont pas les propriétés optiques de cette résine qui nous intéressent mais plutôt sa résistance aux procédés de gravure plasma, due à la présence de noyaux aromatiques dans les molécules ainsi que son faible poids moléculaire ($M_w = 3000$ g/mol) qui induit une faible température de transition vitreuse³⁰. Elle se dépose par centrifugation et selon les conditions, les épaisseurs obtenues sont comprises entre 40 nm et 400 nm. Sa température de transition vitreuse est de 80°C. Elle a été déterminée par calorimétrie différentielle modulée (MT-DSC) à partir d'un échantillon de poudre. Il existe aussi un phénomène de réticulation qui est activé thermiquement vers 140°C, ce qui nous permet d'imprimer ce polymère à des températures comprises entre 100°C et 130°C.

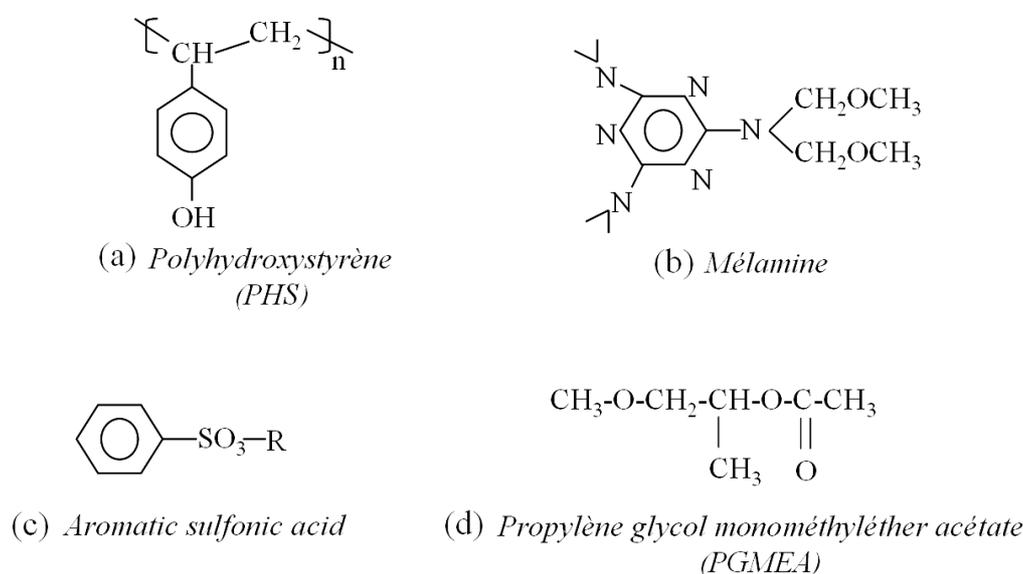


Figure 1.7 - Composition de la NEB22 : (a) la matrice polymère, (b) l'agent réticulant, (c) le composé photosensible ou photogénérateur d'acide, (d) le solvant.

Les résultats présentés dans cette thèse ont tous été obtenus avec de la NEB22. Néanmoins, nous avons également étudié d'autres résines spécialement formulées pour la nanoimpression par des fournisseurs comme MicroResist Technology et d'autres polymères plus classiques comme le polycarbonate (PC), le polyméthacrylate de méthyl (PMMA) et le polydiméthylsiloxane (PDMS). Le Tableau 1.3 résume certaines caractéristiques physico-chimiques de ces polymères.

³⁰ Le poids moléculaire M_w et la température de transition vitreuse T_g sont liés par la relation suivante :

$$T_g(M_w) = T_g(\infty) - \frac{A}{M_w}$$

où A est une constante qui dépend de la nature du polymère et $T_g(\infty)$ est la valeur de

T_g pour les grands poids moléculaires.

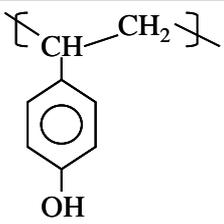
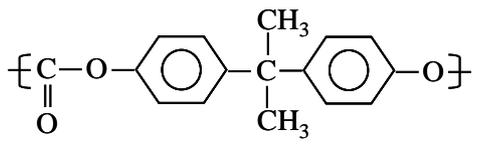
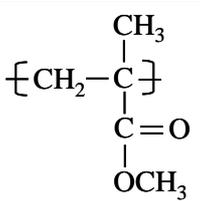
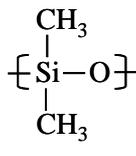
	<i>Monomère</i>	M_w (kg/mol)	T_g (°C)	<i>Remarques complémentaires</i>
NEB22		3	80	<ul style="list-style-type: none"> - Faible tenue mécanique. - Bonne résistance à la gravure.
PC		28,6	145	<ul style="list-style-type: none"> - Dilution dans du tétrahydrofurane (THF) ou du cyclohexanone pour en faire des films minces. - Bonne tenue mécanique. - Bonne résistance à la gravure.
PMMA		950	126	<ul style="list-style-type: none"> - Faible résistance à la gravure.
PDMS		~ 100	-127	<ul style="list-style-type: none"> - Dilution dans de l'hexane pour en faire des films minces. - Liquide avant impression ($\eta = 3,9 \text{ Pa.s}$), il polymérise en 10 min. à 150°C.

Tableau 1.3 -Caractéristiques physico-chimiques de quelques polymères utilisés au laboratoire.

1.3.3 Les dépôts anti-adhésifs

Nous venons de voir que les moules utilisés sont en silicium. Ce solide, caractérisé par une énergie de liaison élevée ($\approx 1 \text{ eV}$), est mouillable³¹ par la plupart des liquides. De plus, il est naturellement recouvert d'une fine couche d'oxyde natif SiO_2 , d'une dizaine d'angströms, qui possède en surface des groupements silanols (Si-OH). Un polymère comme le PHS peut alors, par l'intermédiaire de ces atomes d'oxygène, facilement établir des liaisons hydrogène avec le moule. C'est la raison pour laquelle nous observons de l'arrachage lorsque la surface du moule n'est pas modifiée par un traitement anti-adhésif (cf. Figure 1.8). Ce traitement a pour but de diminuer son énergie de surface en le recouvrant d'un dépôt plutôt hydrophobe comme le téflon (ou PTFE ³² de formule chimique $(-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -)_n$).

³¹ Sur une surface mouillable, les interactions sont favorables et les liquides ont tendance à s'étaler.

³² PTFE : PolyTétraFluoroEthylène.

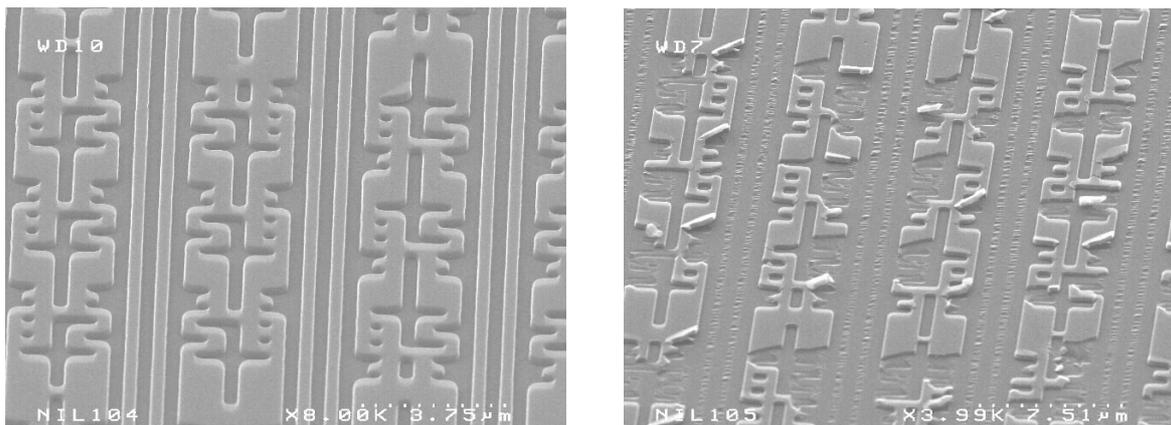
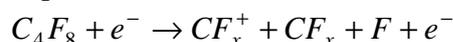


Figure 1.8 - Résultat de pressages, à gauche, avec démoulant et à droite, sans démoulant.

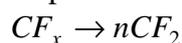
1.3.3.1 Les différents démoulants

Nous avons caractérisé et utilisé 4 types de démoulants : le SiOC, le CF_x , le FOTS et un démoulant commercial appelé Optool dsx³³. Le SiOC est un matériau que l'on dépose sur les motifs du moule (≈ 10 nm sur le haut des motifs et 7 nm sur les flancs) par PECVD³⁴. Ce dépôt est très apprécié en nanoimpression pour ces propriétés anti-adhésives. Les dépôts de films polymères fluorocarbonés (CF_x) également déposés par PECVD sont aussi utilisés comme démoulant. Le gaz précurseur alors utilisé est l'octafluorocyclobutane (C_4F_8) et la croissance du film se fait par une succession d'étapes élémentaires :

1. Création des espèces réactives :



2. Diffusion des espèces jusqu'au substrat.
3. Adsorption en surface, puis réactions chimiques qui les transforment et produisent les espèces qui vont former le film :



Sur la Figure 1.9, on peut voir le spectre XPS³⁵ d'un film fluorocarboné obtenu par PECVD à partir de C_4F_8 . On y trouve 4 pics bien distincts qui représentent les liaisons carbone-fluor composant le film : les liaisons CCF (286.6 eV), CF (288.8 eV), CF_2 (290.1 eV) et CF_3 (293.2 eV) [55]. La liaison la plus importante ici est la liaison CF_2 car c'est elle qui donne au film ses propriétés anti-adhésives en diminuant son énergie de surface. Un film de bonne qualité est alors caractérisé par une forte concentration de liaisons CF_2 et une faible concentration de liaisons CF et CCF [56, 57].

³³ Démoulant commercial de la société Daikin [58].

³⁴ PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

³⁵ X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

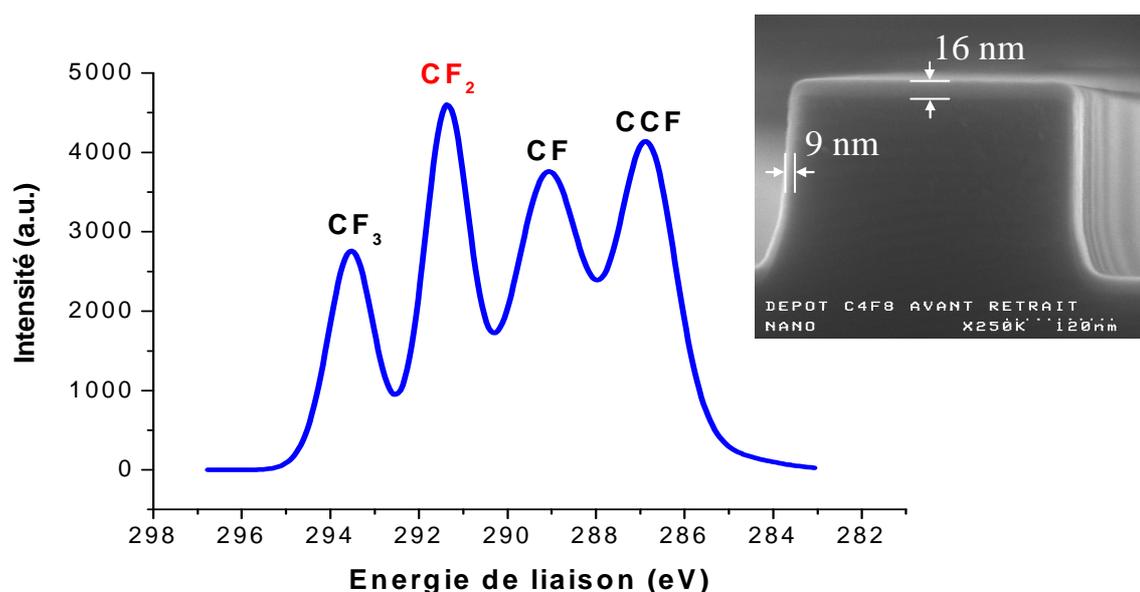


Figure 1.9 - Spectre XPS d'un film fluorocarboné obtenu par PECVD (dépôt de 10 sec. / précurseur : C_4F_8).

Nous avons abandonné ce dépôt car une étude réalisée sur son vieillissement (à l'air et après plusieurs utilisations) a montré que la composition chimique du film évolue avec le temps et le nombre d'utilisations, ce qui altère ses propriétés anti-adhésives [55, 56]. De plus, comme pour le SiOC, le procédé à notre disposition ne permet pas le dépôt de couche très fines ce qui entraîne une modification de la dimension des motifs (cf. Figure 1.9) [40, 59]. Nous nous sommes alors intéressé à un autre mode de dépôt : le procédé de silanisation (cf. Figure 1.10). Ce procédé consiste à faire réagir chimiquement des groupements trichlorosilane avec les silanols de la surface. On greffe ainsi en surface un tapis de chaînes hydrophobes qui selon sa compacité sera plus ou moins mouillant. Nous avons choisi de greffer des molécules de perfluorooctyltrichlorosilane (FOTS, cf. Figure 1.10). Ces molécules contiennent un certain nombre de radicaux CF_2 qui confèrent au matériau ces propriétés anti-adhésives. Ce traitement doit être réalisé sous atmosphère contrôlée, à l'abri de l'air pour éviter une polymérisation du matériau à déposer. Le démoulant est efficace mais le procédé de mise en oeuvre sur des substrats de 200 mm de diamètre est lourd.

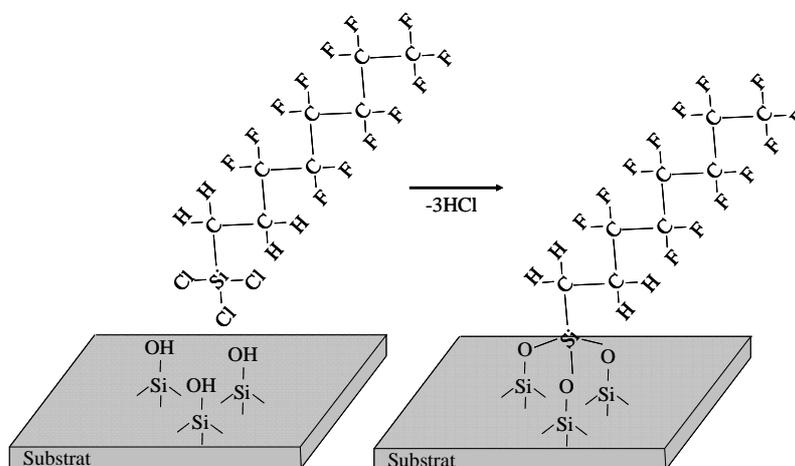


Figure 1.10 - Le procédé de silanisation : la molécule de FOTS se lie à la surface de manière covalente.

1.3.3.2 Mesure des angles de contact

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur l'ensemble des démoulants présentés ci-dessus. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.4 où on trouve les valeurs des énergies de surface ainsi que celles des angles de contact obtenus pour trois liquides tests (eau, éthylène glycol et diiodométhane). Ces valeurs nous renseignent sur la mouillabilité des démoulants : une énergie de surface faible ou un angle de contact élevé garantissent de bonnes propriétés anti-adhésives des surfaces (cf. chapitre 4). Nous avons complété ce tableau avec les valeurs obtenues pour le silicium vierge et nous pouvons remarquer que son énergie de surface est de 3 à 5 fois plus élevée lorsqu'il n'est pas traité.

	<i>Angles de contact (°)</i>			<i>Energie de surface (mN/m)</i>
	<i>Eau</i>	<i>Ethylène glycol</i>	<i>Diiodométhane</i>	
<i>Silicium</i>	22,2	7,9	36,4	64
<i>Silicium + CF_x</i>	103,8	89,4	82,4	16,4
<i>Silicium + SiOC</i>	100,5	86,7	76	18,8
<i>Silicium + FOTS</i>	95	78,2	71,7	22,6
<i>Silicium + Optool dsx</i>	111,9	97,5	88,9	12,6

Tableau 1.4 - Energies de surface et angles de contact obtenus pour différents démoulants.

1.3.4 Les outils de pressage

Nous disposons au laboratoire de 2 presses, une première utilisée pour le pressage d'échantillons de 4 cm² et une seconde conçue pour l'impression de substrats de 200 mm de diamètre.

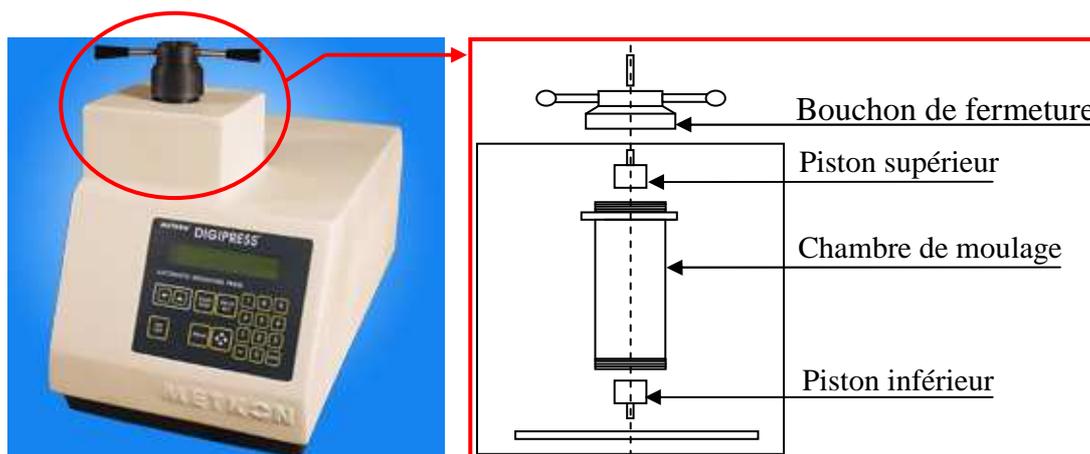


Figure 1.11 - Presse Digipress commercialisée par Metkon.

La presse Digipress[®] est initialement dédiée à l'enrobage d'échantillons métallographiques (cf. Figure 1.11). Nous l'utilisons en nanoimpression pour le pressage d'échantillons de 4 cm². Cette presse est automatisée. La pression, le chauffage, le refroidissement et le temps de cycle sont pilotés par un microprocesseur. La pression

hydraulique est programmable jusqu'à 330 bars et la température jusqu'à 240°C. Les inconvénients de cette presse sont la régulation de la température qui n'autorise qu'une précision de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ et celle de la pression qui n'autorise qu'une précision de $\pm 5 \text{ bars}$.

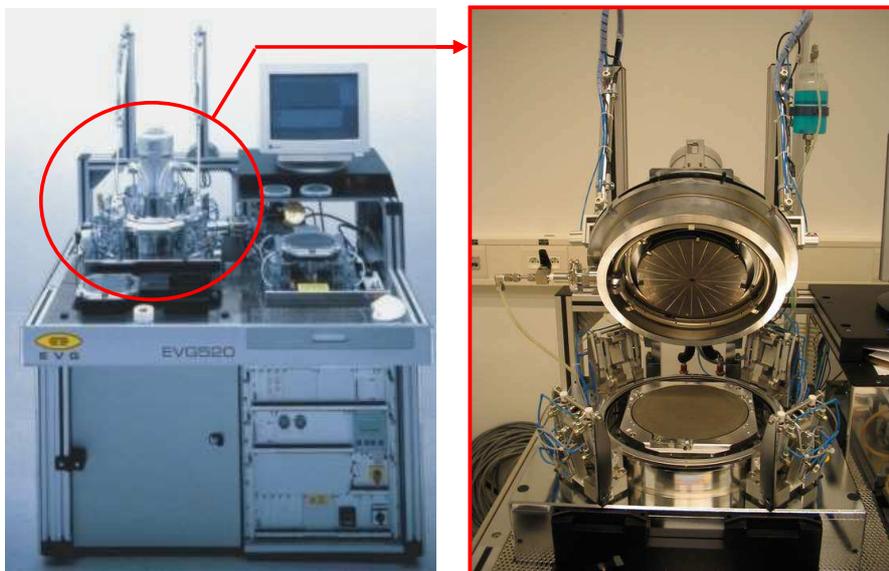


Figure 1.12 - Presse EVG[®]520HE (EVGroup). Cette presse est dédiée à l'impression de substrats de 200 mm de diamètre.

L'équipement EVG[®]520HE est une presse commercialisée par la société autrichienne EVGroup (cf. Figure 1.12). Initialement utilisée pour le wafer bonding, elle est aujourd'hui dédiée à l'impression de substrats de 200 mm de diamètre. La température maximale qu'elle peut atteindre est de 350°C et la force maximale qu'elle peut appliquer sur le substrat est de 40000 N, ce qui correspond à une pression de 15 bars pour des surfaces de 200 mm de diamètre. Avec cet équipement, nous contrôlons précisément la température, la pression ainsi que le parallélisme entre le substrat et le moule. 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.

1.3.5 Le transfert des motifs

Le retrait de l'épaisseur résiduelle présente au fond des motifs imprimés ainsi que le transfert des motifs dans le substrat sous-jacent sont généralement réalisés par une gravure ionique réactive. Ce transfert peut également être effectué par lift-off.

1.3.5.1 Le retrait de l'épaisseur résiduelle

La gravure de l'épaisseur résiduelle doit être essentiellement anisotrope de manière à conserver les dimensions initiales des motifs imprimés. Cette étape est critique puisque c'est elle qui conditionne le respect des dimensions lors du transfert.

Les résines utilisées sont des polymères organiques. Elles sont par conséquent essentiellement composées de carbone et d'hydrogène. Pour graver de telles résines, l'utilisation d'une chimie plasma à base d'oxygène semble la plus adaptée puisqu'elle génère

des produits de gravure volatils tels que CO ou CO₂. Cependant, une pression partielle d'oxygène atomique trop grande se traduit par des vitesses de gravure verticale et horizontale trop importantes. Aussi, afin de permettre un contrôle plus précis du procédé (quelques nanomètres par seconde), souvent, l'oxygène est dilué dans un gaz chimiquement inerte vis-à-vis de la résine et du silicium. Le gaz que nous utilisons est le gaz d'acide bromique (HBr) qui, en présence d'O₂, est sélectif vis-à-vis du silicium. Les épaisseurs résiduelles sont généralement gravées dans un mélange HBr : 40 sccm / O₂ : 15 sccm à une pression de 5 mTorr et pour des puissances RF d'excitation du plasma W_s de 250 W et d'autopolarisation du substrat W_b de 60 W. Le temps de gravure est adapté à l'épaisseur de résine à retirer.

1.3.5.2 Le transfert

Il existe deux solutions pour transférer les motifs imprimés dans le substrat sous-jacent. La première est classique puisqu'elle consiste à transférer les motifs par gravure ionique réactive en utilisant la résine comme masque (cf. paragraphe 1.2.1.2 a). La seconde, appelée lift-off, est une technique qui consiste à déposer une couche métallique sur toute la surface de l'objet et nettoyer l'ensemble dans un solvant comme nous le présentons sur la Figure 1.13. Il faut néanmoins éviter d'établir une continuité du film métallique entre les zones hautes (i.e. la surface de la résine) et les zones basses (i.e. la surface du substrat). Pour cela, il convient de déposer une épaisseur de métal égale à un tiers de la hauteur totale de la ligne et veiller à ce que les profils de pressage et de gravure soient verticaux. Après avoir dissous la résine dans un solvant, le métal ne subsiste qu'au fond des motifs et le transfert est réalisé. Les motifs liftés peuvent à leur tour servir de masque ou être utilisés directement comme interconnexions par exemple.

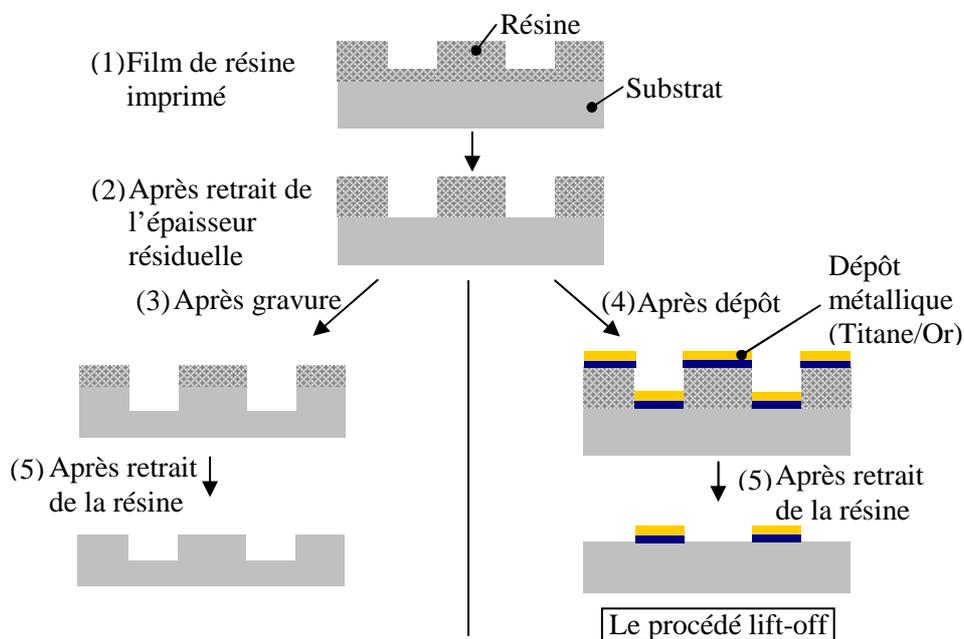


Figure 1.13 - Schémas représentant le transfert des motifs par gravure plasma (à gauche) et par lift-off (à droite).

Dans le cadre de la réalisation de nanoélectrodes, nous déposons généralement une première couche de 5 nm de titane qui sert de couche d'accroche puis complétons la

structure par un dépôt d'or (~ 40 nm) [60]. L'ensemble est ensuite immergé dans un bain d'acétone auquel on associe des ultrasons pour un meilleur nettoyage de la surface.

1.4 Conclusion

Il existe un certain nombre de techniques capables de prendre le relais de la lithographie à 193 nm. Parmi les challengers, on trouve la technique de lithographie à 193 nm par immersion, la lithographie extrême UV, la lithographie électronique par projection et les techniques de lithographie par impression (μ CP, NIL, UV-NIL). Les méthodes conventionnelles sont soit extrêmement lentes, ce qui est incompatible avec une production de masse, soit extrêmement coûteuses. Par contre, les méthodes non-conventionnelles ont l'avantage d'être simples, performantes et moins chères, ce qui est un atout de poids face à l'augmentation exponentielle du prix des équipements de lithographie conventionnelle. Néanmoins, avant de voir l'une ou l'autre de ces techniques permettre la fabrication des circuits intégrés de demain, il reste encore un grand nombre d'efforts à réaliser, notamment en ce qui concerne l'alignement. En dehors de la microélectronique, d'autres domaines d'applications ont besoin de nouvelles méthodes de lithographies résolvantes, rapides et peu chères pour la réalisation de nanostructures. On retrouve alors ces méthodes pour la fabrication de dispositifs électriques, optiques (guides d'onde), magnétiques (stockage de données) et microfluidiques. C'est d'ailleurs grâce à ces applications que la nanoimpression a vu le jour.

Bibliographie

-
- 1 **Y. Chen, A. Pépin**
Nanofabrication : conventional and nonconventional methods
Electrophoresis **22**, 187-207 (2001)
 - 2 **C. Joachim, J.K.Gimzewski, A. Aviram**
Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices
Nature **408**, 541-548 (2000)
 - 3 <http://public.itrs.net>
 - 4 http://www.france-science.org/publications/physique/PhysUSA_N12.pdf
 - 5 **C.W. Gwyn, R. Stulen, D. Sweeney, D. Attwood**
Extreme ultraviolet lithography
J. Vac. Sci. Technol. B **16** (6), 3142-3149 (1998)
 - 6 **H.H. Solak, C. David, J. Gobrecht, L. Wang, F. Cerrina**
Four-wave EUV interference lithography
Microelectronic Engineering **61**, 77-82 (2002)
 - 7 **V.N. Golovkina, P.F. Nealey, F. Cerrina, J.W. Taylor, H.H. Solak, C. David, J. Gobrecht**
Exploring the ultimate resolution of positive-tone chemically amplified resists : 26 nm dense lines using extreme ultraviolet interference lithography
J. Vac. Sci. Technol. B **22** (1), 99-103 (2004)
 - 8 **B.W. Smith, A. Bourov, Y. Fan, L. Zavyalova, N. Lafferty, F. Cropanese**
Approaching the numerical aperture of water- Immersion lithography at 193 nm
Proc. SPIE vol. **5377** (2004)
 - 9 **M.A. McCord, M.J. Rooks**
Handbook of microlithography : microfabrication and microsystems
P. Rai-Choudhury, SPIE press, pp. 139-250, Washington (1997)
 - 10 **T.H.P. Chang, D.P. Kern, E. Kratscgmer, K.Y. Lee, H.E. Luhn, M.A. McCord, S. Rishton, Y. Vladimirsky**
Nanostructure technology
IBM J. Res. & Dev. **32** (4), 462-492 (1988)
 - 11 **W. Chen, H. Ahmed**

-
- Fabrication of 5-7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist*
Appl. Phys. Lett. **62** (13), 1499-1501 (1993)
- 12 **L.R. Harriot**
Scattering with angular limitation projection electron beam lithography for suboptical lithography
J. Vac. Sci. Technol. B **15** (6), 2130-2135 (1997)
- 13 **H.C. Pfeiffer, R.S. Dhaliwal, S.D. Golladay, S.K. Doran, M.S. Gordon, T.R. Groves, R.A. Kendall, J.E. Lieberman, P.F. Petric, D.J. Pinckney, R.J. Quickle, C.F. Robinson, J.D. Rockrohr, J.J. Senesi, W. Stickel, E.V. Tressler, A. Tanimoto, T. Yamaguchi, K. Okamoto, K. Suzuki, T. Okino, S. Kawata, K. Morita, S.C. Suziki, H. Shimizu, S. Kojima, G. Varnell, W.T. Novak, D.P. Stumbo, M. Sogard**
Projection reduction exposure with variable axis immersion lenses : next generation lithography
J. Vac. Sci. Technol. B **17** (6), 2840-2846 (1999)
- 14 **Y. Xia, G.M. Whitesides**
Soft lithography
Annu. Rev. Matter. Sci. **28**, 153-184 (1998)
- 15 **Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides**
Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures
Chem. Rev. **99**, 1823-1848 (1999)
- 16 **B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz, H. Wolf**
Printing meets lithography : soft approaches to high-resolution patterning
IBM J. Res. & Dev. **45** (5), 697-719 (2001)
- 17 **R.J. Jackman, J.L. Wilbur, G.M. Whitesides**
Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing
Science **269**, 664-666 (1995)
- 18 **N.L. Jeon, J. Hu, G.M. Whitesides, M.K. Erhardt, R.G. Nuzzo**
Fabrication of silicon MOSFETs using soft lithography
Adv. Mater. **10** (17), 1466-1469 (1998)
- 19 **Y. Xia, E. Kim, X.-M. Zhao, J.A. Rogers, M. Prentiss, G.M. Whitesides**
Complex optical surfaces formed by replica molding against elastomeric masters
Science **273**, 347-349 (1996)
- 20 **E. Delamarche, H. Schmid, H.A. Biebuyck, B. Michel**
Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures
Adv. Mater. **9**, 741-746 (1997)
- 21 **A. Bietsch, B. Michel**

-
- Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography*
J. Appl. Phys. **88**, 4310-4318
- 22 **E. Delamarche, H. Schmid, A. Bietsch, N.B. Larsen, H. Rothuizen, B. Michel, H.A. Biebuyck**
Transport mechanisms of alkanethiols during microcontact printing on gold
J. Phys. Chem. B **102**, 3324-3334 (1998)
- 23 **S.Y. Chou, P.R. Krauss, P. Renstrom**
Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers
Appl. Phys. Lett. **67** (21), 3114-3116 (1995)
- 24 **S.Y. Chou, P.R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, L. Zhuang**
Sub-10 nm imprint lithography and applications
J. Vac. Sci. Technol. B **15** (6), 2897-2904 (1997)
- 25 **C.M. Sotomayor Torres, S. Zankovych, J. Seekamp, A.P. Kam, C. Clavijo Cedeno, T. Hoffmann, J. Ahopelto, F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, M.V. Maximov, B. Heidari**
Nanoimprint lithography : an alternative nanofabrication approach
Materials Science and Engineering C **23**, 23-31 (2003)
- 26 **L. Guo, P.R. Krauss, S.Y. Chou**
Nanoscale silicon field effect transistors fabricated using imprint lithography
Appl. Phys. Lett. **71** (13), 1881-1883 (1997)
- 27 **P.R. Krauss, S.Y. Chou**
Nano-compact disks with 400 Gbit/in² storage density fabricated using nanoimprint lithography and read with proximal probe
Appl. Phys. Lett. **71** (21), 3174-3176 (1997)
- 28 **Z. Yu, S. Schablitsky, S.Y. Chou**
Nanoscale GaAs metal-semiconductor-metal photodetectors fabricated using nanoimprint lithography
Appl. Phys. Lett. **74** (16), 2381-2383 (1999)
- 29 **J. Wang, X. Sun, L. Chen, S.Y. Chou**
Direct nanoimprint of submicron organic light-emitting structures
Appl. Phys. Lett. **75** (18), 2767-2769 (1999)
- 30 **J. Wang, S. Schablitsky, Z. Yu, W. Wu, S.Y. Chou**
Fabrication of a new broadband waveguide polarizer with a double-layer 190 nm period metal-gratings using nanoimprint lithography
J. Vac. Sci. Technol. B **17** (6), 2957-2960 (1999)
- 31 **A. Lebib, Y. Chen, J. Bourneix, F. Carcenac, E. Cambril, L. Couraud, H. Launois**
Nanoimprint lithography for a large area pattern replication
Microelectronic Engineering **46**, 319-322 (1999)

-
- 32 **M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B.J. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S.V. Screenivasan, J. Ekerdt, C.G. Willson**
Step and flash imprint lithography: a new approach to high-resolution patterning
Proc. SPIE vol. **3676**, 379-389 (1999)
- 33 **B. Heidari, I. Maximov, L. Montelius**
Nanoimprint lithography at the 6 in. wafer scale
J. Vac. Sci. Technol. B **18** (6), 3557-3560 (2000)
- 34 **T. Haatainen, J. Ahopelto, G. Gruetzner, M. Fink, K. Pfeiffer**
Step and stamp imprint lithography using a commercial flip chip bonder
Proc. SPIE vol. **3997**, 874-880 (2000)
- 35 **K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, H. Schultz, T. Hoffmann, H.-C. Scheer, C.M. Sotomayor Torres, J. Ahopelto**
Suitability of new polymer materials with adjustable glass temperature for nanoimprinting
Microelectronic Engineering **46**, 431-434 (1999)
- 36 **H. Schultz, D. Lyebedyev, H.-C. Scheer, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, J. Ahopelto**
Master replication into thermosetting polymers for nanoimprinting
J. Vac. Sci. Technol. B **18** (6), 3582-3585 (2000)
- 37 **T. Mäkelä, T. Haatainen, J. Ahopelto, H. Isotalo**
Imprinted electrically conductive patterns from a polyaniline blend
J. Vac. Sci. Technol. B **19** (2), 487-489 (2001)
- 38 **V. Grigaliunas, V. Kopustinskas, S. Meskinis, M. Margelevicius, I. Mikulskas, R. Tomasiunas**
Replication technology for photonic band gap applications
Optical Materials **17**, 15-18 (2001)
- 39 **V. Studer, A. Pépin, Y. Chen, A. Ajdari**
Nanoembossing of thermoplastic polymers for microfluidic applications
Appl. Phys. Lett. **80** (19), 3614-3616 (2002)
- 40 **M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E.-L. Sarwe, T.G.I. Ling, M. Keil, L. Montelius**
Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography
Microelectronic Engineering **61-62**, 441-448 (2002)
- 41 **J. Seekamp, S. Zankovych, A.H. Helfer, P. Maury, C.M. Sotomayor Torres, G. Boettger, C. Liguda, M. Eich, B. Heidari, L. Montelius, J. Ahopelto**
Nanoimprinted passive optical devices
Nanotechnology **13**, 581-586 (2001)

-
- 42 **Y. Chen, G.Y. Jung, D.A.A. Ohlberg, X. Li, D.R. Stewart, J.O. Jeppesen, K.A. Nielsen, J. Fraser Stoddart, R. Stanley Williams**
Nanoscale molecular-switch crossbar circuits
Nanotechnology **14**, 462-468 (2003)
- 43 **C. Perret, C. Gourgon, F. Lazzarino, J. Tallal, S. Landis, R. Pelzer**
Characterization of 8-in. wafers printed by nanoimprint lithography
Microelectronic Engineering **73-74**, 172-177 (2004)
- 44 **S. Zankovych, T. Hoffmann, J. Seekamp, J-U Bruch and C.M. Sotomayor Torres**
Nanoimprint lithography : challenges and prospects
Nanotechnology **12**, 91-95 (2001)
- 45 **L.J. Guo**
Recent progress in nanoimprint technology and its applications
J. Phys. D : Appl. Phys. **37**, R123-R141 (2004)
- 46 <http://www.nanonex.com>
- 47 **D.Y. Khang, H. Kang, T. Kim, H.H. Lee**
Low-pressure nanoimprint lithography
Nano Letters **4** (4), 633-637 (2004)
- 48 **D.Y. Khang, H.H. Lee**
Sub-100 nm patterning with an amorphous fluoropolymer mold
Langmuir **20**, 2445-2448 (2004)
- 49 **W. Zhang, S.Y. Chou**
Multilevel nanoimprint lithography with submicron alignment over 4 in. Si wafer
Appl. Phys. Lett. **79** (6), 845-847 (2001)
- 50 **D. Jucius, V. Grigaliunas, A. Guobiene**
Rapid evaluation of imprint quality using optical scatterometry
Microelectronic Engineering **71**, 190-196 (2004)
- 51 **M. Otto, M. Bender, B. Hadam, B. Spangenberg, H. Kurz**
Characterisation and application of a UV-based imprint technique
Microelectronic Engineering **57-58**, 361-366 (2001)
- 52 <http://www.molecularimprints.com>
- 53 **D.J. Resnick, W.J. Dauksher, D. Mancini, K.J. Nordquist, T.C. Bailey, S. Johnson, N. Stacey, J.G. Ekerdt, C.G. Wilson, S.V. Sreenivasan, N. Schumaker**
Imprint lithography for integrated circuit fabrication
J. Vac. Sci. Technol. B **21** (6), 2624-2631 (2003)
- 54 **Erwine Pargon**
Réalisation par gravure plasma de grilles de silicium de dimensions nano-métriques pour la microélectronique
Rapport de DEA (LTM-CNRS), Grenoble (2001)

-
- 55 **G. Micouin**
Développement d'un procédé de nanoimpression pour la réalisation de motifs de silicium de dimensions sub-100 nm
Rapport de DRT (LTM-CNRS), Grenoble (2002)
- 56 **R.W. Jaszewski, H. Schiff, B. Schnyder, A. Schneuwly, P. Gröning**
The deposition of anti-adhesive ultra-thin teflon-like films and their interaction with polymers during hot embossing
Applied Surface Science **143**, 301-308 (1999)
- 57 **H. Schulz, F. Osenberg, J. Engemann, H.-C. Scheer**
Mask fabrication by nanoimprint lithography using anti-sticking layers
Proc. SPIE vol. **3996**, 244-246 (2000)
- 58 <http://www.daikin.co.jp/chm/en/pro/kasei/dsx.html>
- 59 **N. Roos, H. Schulz, M. Fink, K. Pfeiffer, F. Osenberg, H.-C. Scheer**
Performance of 4'' wafer-scale thermoset working stamps in hot embossing lithography
Proc. SPIE vol. **4688**, 232-239 (2002)
- 60 **J. Tallal, D. Peyrade, F. Lazzarino, K. Berton, C. Perret, M. Gordon, C. Gourgon, P. Schiavone**
Replication of sub-40 nm gap nanoelectrodes over a 8-in substrate by nanoimprint lithography
A paraître dans Microelectronic Engineering

Chapitre 2

Caractérisation de Films Minces

Supportés

Un polymère est mis en oeuvre lorsqu'il se trouve dans un état malléable. Pour un polymère thermoplastique, cet état est obtenu par élévation de la température au-delà de sa température de transition vitreuse T_g . En présence d'un plastifiant, par exemple un solvant, la température de transition vitreuse du polymère est abaissée et le matériau peut être travaillé à plus basse température. En nanoimpression, le polymère se trouve sous la forme d'un film mince, de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et contient une fraction volumique de solvant de quelques pourcents. De par sa géométrie, un tel film subit les effets conjugués de la surface et de l'interface et présente des propriétés thermiques différentes de celle du matériau massif. Dans ce chapitre, nous allons déterminer, par FTIR, la fraction volumique de solvant présente dans des films de NEB22 de différentes épaisseurs et nous mesurerons leur T_g par ellipsométrie spectroscopique. Nous montrerons alors comment cette température évolue avec l'épaisseur des films et la fraction volumique de solvant. Cette étude nous permettra une meilleure compréhension du comportement thermique des films minces.

2.2 Les matériaux polymères

2.2.1 Définition

Une macromolécule est constituée de l'enchaînement répétitif d'un motif constitutif appelé monomère [1, 2]. Cet assemblage de plusieurs milliers d'atomes forme une chaîne dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes fortement énergétiques (40 à 800 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Comme présenté sur la Figure 2.1, un polymère est formé d'un ensemble de ces chaînes qui s'entremêlent. La cohésion du matériau est assurée par des interactions moléculaires de faible énergie (ou forces secondaires) qui s'établissent entre toutes les macromolécules formant l'échantillon (liaisons de type Van der Waals, hydrogènes, ioniques : 2 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ces forces de cohésion physiques, plus fragiles, peuvent rompre de façon réversible sous l'effet de la chaleur, d'un solvant ou de sollicitations mécaniques. Au contraire, la rupture de liaisons covalentes est plus difficile à réaliser, ce qui permet au polymère de conserver toute sa nature macromoléculaire, même en l'absence de forces de cohésion physiques.

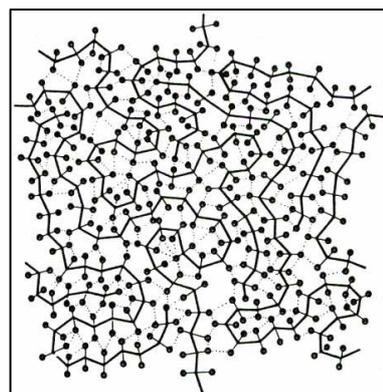


Figure 2.1 - Schéma d'un polymère linéaire amorphe dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes, représentées en trait plein et des liaisons secondaires, représentées en pointillés [3].

Il existe différentes classes de polymères : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Les *thermoplastiques* sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées qui ne sont pas liées entre elles physiquement (cf. Figure 2.2). Ces matériaux ramollissent par élévation de la température (rupture des liaisons secondaires) pour devenir des fluides visqueux. Le processus étant réversible, les thermoplastiques se rigidifient par refroidissement. Les matières *thermodurcissables* sont élaborées, tantôt à chaud, tantôt à température ambiante par réaction chimique entre un prépolymère (composé de monomères ou d'oligomères¹) et un durcisseur. Le polymère qui résulte du processus de réticulation comporte de nombreuses liaisons covalentes liant les chaînes entre elles. Il y a formation d'un réseau tridimensionnel et on parle alors de polymères réticulés (cf. Figure 2.2). Ces nouvelles liaisons chimiques associées aux forces de cohésion physiques rendent le matériau dur à la température ambiante. Si on chauffe à nouveau, le module d'Young du polymère chute par rupture des liaisons physiques mais les ponts chimiques empêchent la fusion et l'écoulement visqueux. Le matériau ne peut plus être remis en forme. Enfin, les *élastomères* sont composés de macromolécules liées chimiquement entre elles et qui forment un réseau à larges mailles. Le taux de réticulation des élastomères est

¹ Un oligomère est composé de quelques unités monomères (de 5 à 120).

relativement faible (1 nœud pour 1000 atomes de la chaîne principale) par rapport à celui des thermodurcissables (1 nœud pour 20 atomes de la chaîne principale). Dans un élastomère, les liaisons secondaires sont généralement affaiblies à température ambiante et les ponts chimiques qui existent entre les chaînes en font un matériau à mémoire de forme. Des enchevêtrements viennent ajouter à la cohésion du matériau en modifiant parfois son comportement mécanique.

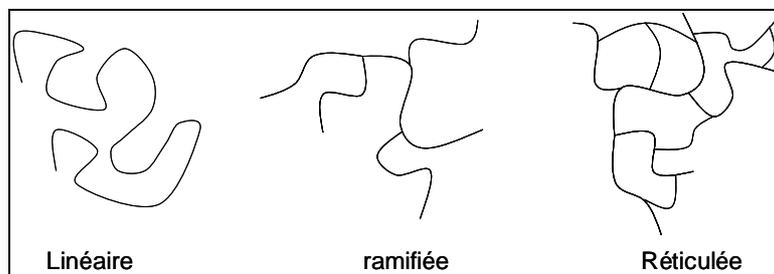


Figure 2.2 - Schéma représentant trois différents types de macromolécules.

2.2.2 Comportement thermomécanique et transition vitreuse

De par leur nature macromoléculaire, les matériaux polymères sont caractérisés par une évolution de leur comportement mécanique avec la température. Cette propriété est mise en évidence sur la Figure 2.3 où l'on présente une évolution schématique du module d'Young d'un polymère linéaire lors d'une augmentation de la température. On constate que celui-ci diminue lentement, sauf autour de certaines valeurs, où dans un intervalle de quelques °C, la diminution est beaucoup plus rapide. La chute la plus importante peut atteindre trois à quatre décades. Elle correspond à la transition vitreuse et se manifeste à la température de transition vitreuse T_g . A cette température, les liaisons faibles commencent à se rompre. Au dessous de T_g , le matériau se trouve dans un état vitreux et au dessus de cette température, il devient viscoélastique. Pour des températures bien supérieures (généralement $> 1,5 T_g$), on passe dans la zone d'écoulement où le polymère s'écoule comme un liquide visqueux.

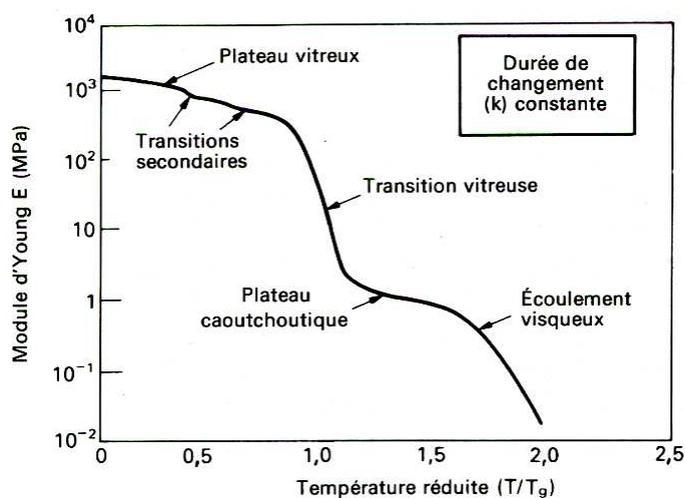


Figure 2.3 - Evolution schématique du module d'Young d'un polymère linéaire avec la température [3].

D'un point de vue physique, le comportement viscoélastique des composés macromoléculaires n'est que la traduction de mouvements moléculaires au sein du matériau.

Dans l'état vitreux, tous les polymères sont des solides (module d'Young de quelques GPa) car les mouvements de segments de chaînes dus à l'agitation thermique sont quasiment bloqués par des interactions moléculaires fortes. Avec l'augmentation de la température, les interactions moléculaires se relâchent et les oscillations de segments de chaînes deviennent de plus en plus importantes. A la température de transition vitreuse, un grand nombre d'interactions moléculaires disparaissent et les oscillations atteignent une amplitude suffisante pour que les macromolécules se déforment localement. Ces déformations locales sont le résultat de rotations de segments macromoléculaires autour des liaisons covalentes comme illustré sur la Figure 2.4. Au-delà de T_g , la rotation de segments est possible le long de plusieurs dizaines de motifs constitutifs, mais le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres n'est pas encore permis. Sous contrainte, des portions de chaînes commencent à glisser par reptation dans un tube décrivant la trajectoire de la chaîne et définissant l'espace dans lequel elle peut se mouvoir (cf. Figure 2.5). Néanmoins, il subsiste par endroits des points d'enchevêtrement qui s'opposent à un tel glissement des chaînes. Entre ces points d'enchevêtrement, les macromolécules peuvent adopter une forme étirée (conformation hors équilibre). Mais l'agitation thermique tend à ramener les macromolécules à une conformation plus probable d'un point de vue de l'entropie : une conformation de type pelote statistique² qui crée une force de rappel élastique. Un tel comportement dans ce domaine de température confère au matériau polymère des propriétés viscoélastiques. Au-delà de $1,5T_g$, des chaînes entières se déplacent sous l'effet de l'agitation thermique, explorant en permanence toutes leurs conformations possibles. Elles éliminent ainsi certains nœuds d'enchevêtrement tout en en formant de nouveaux. On parle alors de polymère à l'état fondu (cas des polymères amorphes) et le comportement est celui d'un liquide non newtonien³. C'est dans ce domaine de température que les thermoplastiques sont habituellement mis en forme.

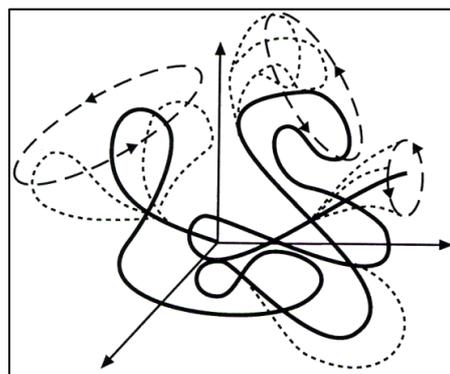


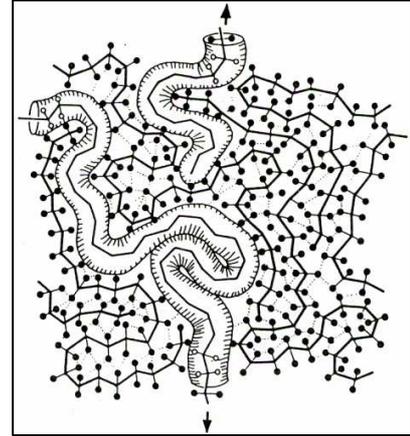
Figure 2.4 - Mouvements de rotation de segments de chaînes lors de la transition vitreuse [4].

² Une macromolécule adopte une conformation qui s'inscrit statistiquement dans une sphère. La répartition des segments à l'intérieur de cette sphère suit une loi de distribution gaussienne.

³ Ce sont des liquides pour lesquels la viscosité η est une fonction décroissante de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\eta \propto \frac{1}{\dot{\gamma}}$$

Figure 2.5 - Déplacement des macromolécules par reptation dans un espace restreint appelé tube. Les conformations permises aux segments sont confinées dans ce tube [3].



Le matériau polymère est fait d'un enchevêtrement de macromolécules. Cet ensemble, pour des raisons purement géométriques n'est pas dense, il est composé d'espaces libres dont la proportion et la taille augmentent avec la température. Ce sont ces espaces qui permettent aux molécules, avec l'aide de l'agitation thermique, de se déplacer les unes par rapport aux autres. Pour définir ces espaces libres, on parle souvent de volume libre. Sur la Figure 2.6 est représentée la variation du volume massique d'un polymère avec la température. L'accroissement du volume libre constaté au passage de T_g peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$(\alpha_l - \alpha_g)(T - T_g)$$

où α_l et α_g sont les coefficients de dilatation thermique du polymère après et avant T_g .

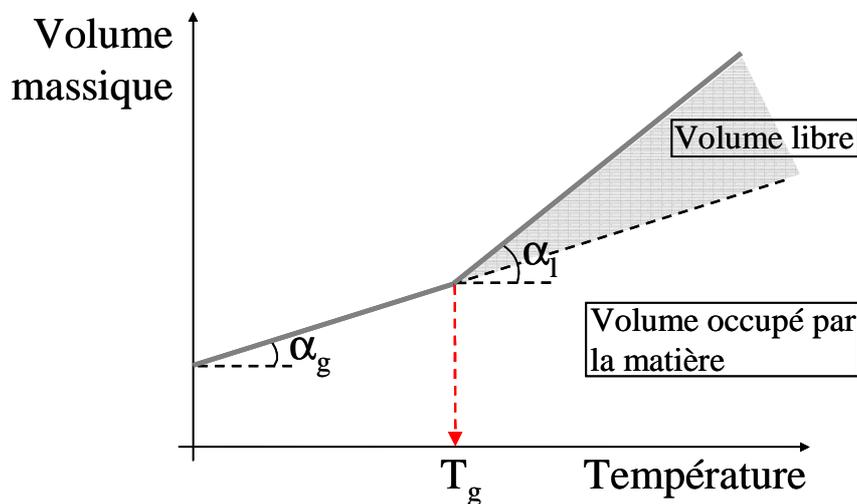


Figure 2.6 - Représentation schématique de la variation du volume massique d'un polymère avec la température.

Doolittle a proposé une formule empirique qui relie la viscosité η à la fraction de volume libre f ($f = f_g + \alpha_l(T - T_g)$) où f_g est la fraction de volume libre à $T = T_g$). Cette relation s'écrit :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{f}\right) \quad (2.1)$$

où A et B sont des constantes. Nous voyons que plus le volume libre est grand est plus la viscosité tend vers un minimum A. En présence d'un diluant, la fraction de volume libre s'exprime sous la forme suivante :

$$f = f_g + \alpha_p(T - T_{g,p})\theta_p + \alpha_d(T - T_{g,d})\theta_d \quad (2.2)$$

où les paramètres relatifs au polymère et au diluant portent respectivement l'indice p et d. Dans cette équation, θ représente une fraction volumique et α correspond au coefficient d'expansion thermique. Ici, la fraction de volume libre est augmentée du fait des propriétés physiques du diluant ($T_{g,d}$). Pour qualifier un tel composé, on parle généralement de plastifiant⁴. Nous savons qu'à la température de transition vitreuse, la fraction de volume libre f vaut f_g (~ 2,5 %). L'équation (2.2) se simplifie et nous pouvons exprimer T_g sous la forme suivante :

$$T_g = \frac{\alpha_p \theta_p T_{g,p} + \alpha_d (1 - \theta_p) T_{g,d}}{\alpha_p \theta_p + \alpha_d (1 - \theta_p)} \quad (2.3)$$

Un plastifiant aura donc pour effet de diminuer la T_g d'un polymère ainsi que sa viscosité.

2.2.3 Comportement aux surfaces et interfaces

Au niveau des surfaces et des interfaces, les propriétés d'un matériau sont différentes de celles relatives à son volume. Pour les liquides par exemple, cette caractéristique est bien connue et a donné naissance à la théorie de la capillarité. Dans ce cas, ces régions interfaciales aux propriétés modifiées ne font, au plus, que quelques distances moléculaires et l'effet induit sur le volume du matériau est négligeable. Pour les polymères, la nature macromoléculaire du système fait que la portée des effets de surfaces et d'interfaces est bien plus grande. Aussi, une modification des régions interfaciales, même légère, se transmettra au volume du matériau. En nanoimpression, les polymères se trouvent sous la forme de films minces (quelques dizaines de nanomètres) déposés sur un substrat solide. Le rapport surface sur volume de tels systèmes étant très élevé, les surfaces et les interfaces sont appelées à jouer un rôle important. On constate alors qu'un film de polymère mince possède des propriétés thermophysiques (T_g , coefficient d'expansion thermique...) souvent différentes de celles d'un matériau massif. Le moyen de caractérisation le plus utilisé est l'ellipsomètre qui, depuis 1994 et les premières déterminations de T_g , a permis de nombreuses avancées sur le sujet. Nous allons, dans cette partie, faire un résumé des expériences, des conclusions et autres interrogations auxquelles est arrivée la communauté scientifique.

En 1994, Keddie, Jones et Cory sont les premiers à déterminer par ellipsométrie spectroscopique la T_g de films minces supportés [5]. Ils prouvent notamment que celle d'un film de polystyrène (PS) déposé sur de l'oxyde de silicium natif diminue avec l'épaisseur, pour des films inférieurs à 40 nm. Cet effet étant indépendant de la masse moléculaire du PS, ils supposent qu'il existe en surface une région « quasi-liquide » d'épaisseur finie responsable de cet effet. En travaillant avec des substrats différents, ils montrent que la T_g d'un film de

⁴ Un plastifiant est un liquide organique de masse moléculaire assez basse. Il s'insère entre les macromolécules en les écartant, ce qui facilite le mouvement de l'une sur l'autre.

PMMA diminue avec l'épaisseur lorsqu'il est déposé sur de l'or mais augmente lorsque le substrat est recouvert d'oxyde de silicium natif [6]. Cette observation met en évidence une influence forte de la nature du substrat sur la température de transition vitreuse d'un film mince. Par une autre méthode de mesure (diffusion Brillouin) associée à l'ellipsométrie, Forrest et al. ont pu comparer les T_g de films de PS supportés sur SiOx, suspendus⁵ ou encore pris en sandwich entre deux substrats de SiOx [7,8]. Ils constatent, en diminuant l'épaisseur des films, une forte diminution de la T_g des films suspendus par rapport à celle des films supportés ou pris en sandwich. Ceci confirme les hypothèses de Keddie concernant un effet important du substrat et l'existence d'une région de grande mobilité en surface. D'autres groupes ont menés des expériences similaires avec des moyens de caractérisations différents (réflectivité de rayons X, positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), ...) et ont abouti aux mêmes conclusions [9, 10, 11, 12].

Des simulations ont permis de compléter et appuyer ces multiples observations concernant les comportements aux surfaces et interfaces. Mansfield et Doruker ont simulé la dynamique moléculaire d'un film polymère non-supporté [13, 14]. Ils ont montré que l'effet d'une surface libre est de diminuer la densité de chaînes et ainsi d'augmenter leur mobilité en surface. Selon eux, la portée de cet effet est supérieure à R_g . Cette prédiction semble en accord avec les observations des différents groupes. D'autres simulations portant sur les propriétés dynamiques et statiques d'un polymère confiné entre deux surfaces neutres ont été réalisées par Baschnagel et Binder [15, 16]. Ils ont abouti à la conclusion que la mobilité des chaînes est facilitée dans une direction parallèle à la surface solide et qu'elle est réduite dans la direction perpendiculaire. Ils concluent de cette simulation qu'une interface a l'effet inverse d'une surface puisqu'elle diminue la mobilité des chaînes en augmentant localement leur densité. Lorsque l'interaction polymère-substrat est forte, alors l'effet devient plus important. Torres montre par exemple, qu'une interaction attractive forte provoque une importante diminution de la mobilité des chaînes au niveau de l'interface solide [17].

Les propriétés de surface des films ont été étudiées plus en détail par certains groupes [12, 18, 19, 20, 21]. Par exemple, De Maggio [12] et Jean [20] ont montré par PALS que la température de transition vitreuse est inférieure à celle du volume. En microscopie à force atomique, des études sur les propriétés viscoélastiques de la surface (région estimée à deux fois le rayon de giration R_g des macromolécules considérées) ont abouti aux mêmes conclusions [18, 19, 21]. Tanaka montre par ailleurs avec un polymère de faible poids moléculaire ($M_w = 1700 \text{ g.mol}^{-1}$) que le module de conservation (cf. paragraphe 2.3.2.1. b) de la surface est plus faible que celui obtenu pour le volume [18, 21]. L'origine de ce comportement de surface n'est pas encore établie mais certaines hypothèses ont été émises à ce sujet. Mayes explique cette diminution de T_g par un enrichissement de la région superficielle du film en extrémité de chaînes [22]. Cela aurait pour effet de diminuer la densité de chaînes en surface et ainsi d'augmenter la mobilité des segments de chaînes. D'autres auteurs comme Doruker et Mattice pensent au contraire que cette ségrégation de bouts de chaîne n'a qu'un effet local et qu'elle ne peut expliquer cette augmentation de mobilité de la région superficielle [23, 24].

En résumé, un film supporté peut se décomposer en trois couches. Une couche « quasi-liquide » en surface [25, 26, 27], une couche intermédiaire qui se comporte comme le polymère massif et une troisième couche fortement influencée par ses affinités avec le substrat [26, 27]. La dynamique moléculaire de chacune de ces couches est différente. Dans la région superficielle, la mobilité des macromolécules est meilleure que dans le volume alors qu'à l'interface, elle est fortement influencée par les interactions polymère-substrat.

⁵ Un film suspendu ou non-supporté est un film présentant deux surfaces libres.

2.3 Etudes des propriétés thermique et physico-chimique de la NEB22 déposée en film mince

En nanoimpression, on observe que des films trop minces (< 100 nm) ou recuits trop longtemps (temps de recuit > 10 min) ne s'impriment pas. Afin de comprendre ce comportement, une étude des propriétés thermique et physico-chimique des films de NEB22 est nécessaire. Dans cette partie, nous allons montrer comment l'épaisseur et les conditions de recuit influencent la valeur de la température de transition vitreuse des films de NEB22 [28].

2.3.1 Détermination de la fraction volumique de solvant θ_v par FTIR

2.3.1.1 Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

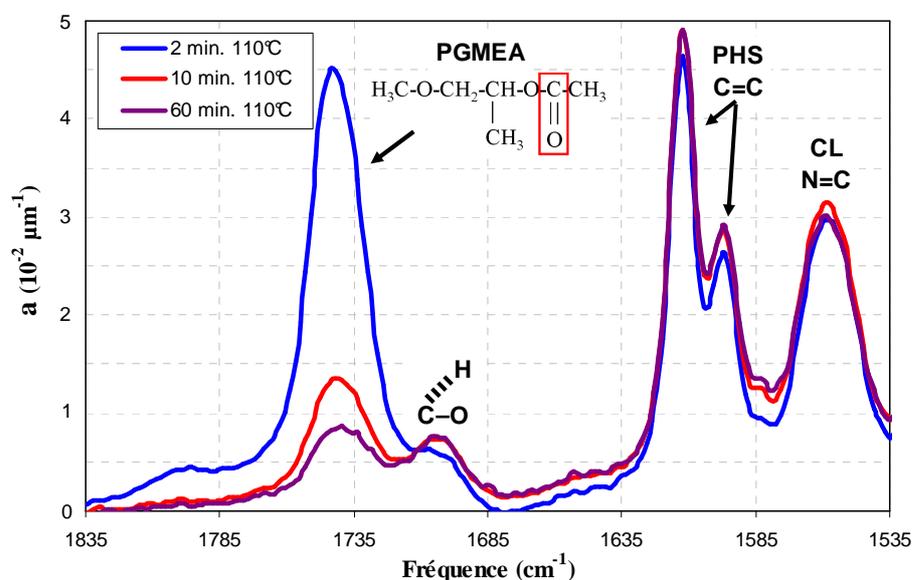


Figure 2.7 - Spectres infrarouges normalisés de la NEB 22 réalisés pour des films de 245 nm d'épaisseur ayant subi 3 temps de recuit différents à 110°C.

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement infrarouge (IR), il peut y avoir interaction entre le champ électrique porté par l'onde électromagnétique du rayonnement et les atomes d'une molécule. Ces derniers vont alors absorber une partie de l'énergie lumineuse, ce qui va se traduire par une rotation ou une vibration forcée de certaines liaisons. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de la masse des atomes mis en jeu, de la nature des liaisons et de leur environnement chimique. La Figure 2.7 représente les spectres infrarouges normalisés de la NEB22 réalisés pour des films de 245 nm d'épaisseur ayant subi 3 temps de recuit différents à 110°C. Le solvant utilisé pour mettre en solution la NEB22 est le PGMEA dont la formule chimique est présentée sur la Figure 2.7. La double liaison C=O n'est présente que dans le PGMEA et ne se retrouve dans aucun autre composé de la NEB22. Une étude de sa bande d'absorption (située vers 1740 cm^{-1}) nous renseigne donc sur la quantité de solvant présente dans le film. Nous remarquons que son intensité diminue quand le temps de recuit à 110°C augmente. Cette

chute d'intensité est le reflet d'une diminution de la concentration du solvant dans le film et nous pouvons, à partir de ces spectres, en déterminer la fraction volumique. Les bandes d'absorption de la matrice polymère (copolymère à base de PHS) sont situées, entre autres, entre 1590 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} . Contrairement au cas du PGMEA, les intensités ici varient peu avec le temps de recuit.

Lorsqu'un matériau homogène, d'épaisseur d et de coefficient d'absorption α ($= 4\pi k / \lambda$ où k est le coefficient d'extinction du matériau) est traversé sous incidence normale par un faisceau IR d'intensité I_0 (intensité sur la face d'entrée de l'échantillon), on observe en sortie de l'échantillon un affaiblissement de l'intensité (soit I l'intensité mesurée après la traversée) dû au pouvoir absorbant du matériau. Selon la loi de Beer-Lambert [29], nous pouvons écrire :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = T \quad (2.4)$$

On ne tient pas compte dans cette équation des pertes par réflexions sur les faces de l'échantillon. T est appelé transmittance ou encore facteur de transmission, exprimée en %. Cette grandeur est reliée à l'absorbance ABS par la relation suivante :

$$ABS = -\log_{10} T \quad (2.5)$$

Soit

$$ABS = \frac{\alpha d}{2,3} \quad (2.6)$$

L'absorbance est donc proportionnelle au coefficient d'absorption α et à l'épaisseur d du matériau. Si nous prenons le cas simple d'une absorption extrinsèque liée à des molécules particulières présentes dans le matériau, le coefficient d'absorption associé est proportionnel à la concentration volumique C_v (cm^{-3}) de l'espèce absorbante. Nous pouvons alors écrire le coefficient d'absorption α en fonction de la section efficace d'absorption σ (cm^2) de l'espèce absorbante :

$$\alpha = \sigma \cdot C_v \quad (2.7)$$

Nous utiliserons cette formule en prenant comme espèce absorbante le solvant. Cela nous permettra par la suite d'accéder à la concentration volumique puis à la fraction volumique de solvant présente dans nos films de résine.

2.3.1.2 Détermination des paramètres α et σ du PGMEA pur

Avant de déterminer la fraction volumique de solvant présente dans un film de résine, 2 paramètres concernant l'espèce absorbante sont à connaître : le coefficient d'absorption du PGMEA pur à 1740 cm^{-1} ainsi que la section efficace d'absorption de la double liaison C=O caractérisant le PGMEA. Pour réaliser le spectre infrarouge du PGMEA pur, nous avons conçu une cellule de mesure en silicium destinée à contenir un liquide. Nous avons calculé l'épaisseur de cette cellule en mesurant le spectre infrarouge d'un second solvant, le tétrachlorure de carbone (CCl_4) dont nous connaissions le coefficient d'absorption à 1550 cm^{-1} ($\alpha \sim 5,7 \text{ mm}^{-1}$). Son absorbance à 1550 cm^{-1} a été déterminée à partir de son spectre

infrarouge et l'épaisseur de la cellule de mesure a pu être déterminée à partir de l'équation (2.6). Nous avons estimée cette épaisseur à 0,3 mm. Le PGMEA pur absorbe la totalité du rayonnement IR. Nous avons donc réalisé des dilutions du PGMEA dans un de ses solvants, le CCl_4 . Les spectres infrarouges ainsi obtenus pour trois dilutions dans le CCl_4 sont présentés Figure 2.8. Nous pouvons voir que la bande d'absorption n'apparaît entièrement que pour une dilution de 0,5 % dans du CCl_4 . Nous en déduisons l'absorbance du PGMEA pur et nous trouvons d'après l'équation (2.6) un coefficient d'absorption α du PGMEA à 1740 cm^{-1} égal à $2,54 \mu\text{m}^{-1}$. Le calcul de la section efficace d'absorption de la liaison C=O se fait alors à partir de l'équation (2.7) en prenant C_v égal à la densité de liaisons C=O dans 100 % de PGMEA soit C_v égal à $4,416 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Ainsi, nous trouvons une section efficace d'absorption σ de la liaison C=O égale à $5,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.

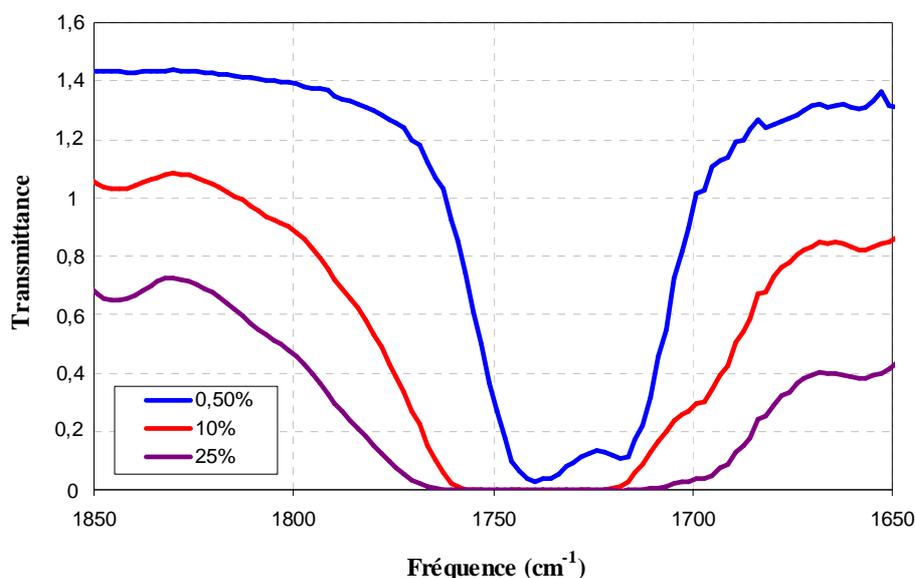


Figure 2.8 - Spectres infrarouges brutes du PGMEA pour 3 dilutions dans du CCl_4 . L'épaisseur d traversée par le rayonnement IR est de 0,3 mm.

2.3.1.3 Détermination de la fraction volumique de PGMEA contenue dans le film de résine

La Figure 2.9 montre les spectres infrarouges obtenus pour trois films de NEB22 de 390 nm d'épaisseur ayant subi trois PAB⁶ différents (2 min, 10 min et 60 min à 110°C). On y voit une diminution de l'intensité de la bande d'absorption du PGMEA lorsque le temps de recuit augmente. Le spectre présenté est normalisé par l'épaisseur du film mesurée après le PAB. De même, la Figure 2.10 présente les spectres infrarouges obtenus pour quatre films d'épaisseurs différentes (390 nm, 243 nm, 158 nm et 78 nm) ayant subi le même PAB (60 min à 110°C). On constate également une réduction de l'intensité de la bande d'absorption du PGMEA avec la diminution de l'épaisseur des films.

⁶ Comme Post Apply Bake qui signifie recuit après dépôt.

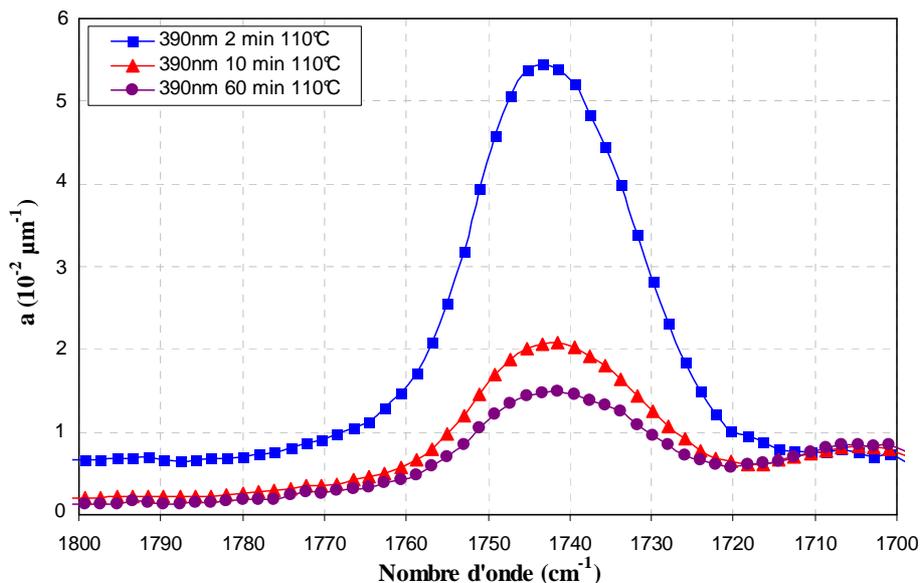


Figure 2.9 - Variation de l'intensité de la bande d'absorption du PGMEA pour un film de 390 nm ayant subi trois PAB différents.

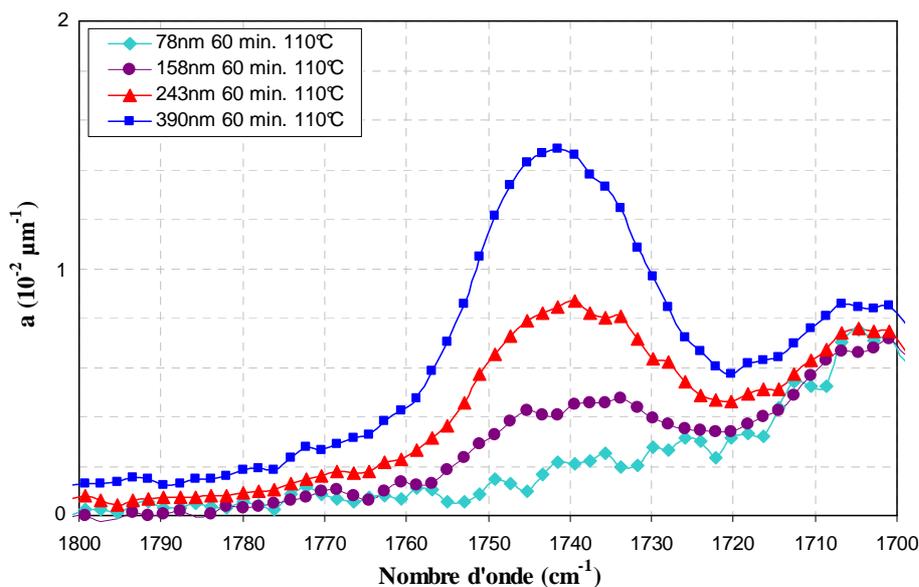


Figure 2.10 - Variation de l'intensité de la bande d'absorption du PGMEA pour quatre films d'épaisseurs différentes ayant subi un même PAB.

Nous avons vu précédemment que l'intensité de la bande d'absorption est directement reliée à la concentration de solvant présent dans le film. Nous allons en déterminer sa fraction volumique θ_v . D'après les équations (2.6) et (2.7), la concentration volumique de la double liaison $C = O$ du PGMEA est donnée par la relation suivante :

$$[C = O] = \frac{2,3 \times \left(\frac{ABS}{h} \right)}{\sigma} \quad (2.8)$$

où $a = \left(\frac{ABS}{h} \right)$ est l'absorbance normalisée par l'épaisseur h du film, obtenue à partir des spectres infrarouges vus ci-dessus. Les valeurs calculées à partir de cette équation sont regroupées dans le Tableau 2.1. Dans ce tableau, il ne figure pas les valeurs relatives aux films de 44 nm, également étudiés ici, car l'infime quantité de solvant présente dans ces films rend indétectable la présence des doubles liaisons $C = O$. C'est également le cas des films de 78 nm recuits 10 min et 60 min à 110°C. On considère alors cette concentration nulle.

$[C=O] (cm^{-3})$		<i>Épaisseur h (après un recuit de 2 min à 110°C)</i>			
		<i>78 nm</i>	<i>158 nm</i>	<i>243 nm</i>	<i>390 nm</i>
<i>Conditions de recuit</i>	<i>2 min 110°C</i>	$1.33 \cdot 10^{20}$	$1.66 \cdot 10^{20}$	$1.8 \cdot 10^{20}$	$2.17 \cdot 10^{20}$
	<i>10 min 110°C</i>	ND	$3.43 \cdot 10^{19}$	$5.35 \cdot 10^{19}$	$8.26 \cdot 10^{19}$
	<i>60 min 110°C</i>	ND	$1.77 \cdot 10^{19}$	$3.44 \cdot 10^{19}$	$5.91 \cdot 10^{19}$

Tableau 2.1 - Concentration volumique de solvant pour différentes épaisseurs de film et différents PAB.

Avant d'accéder à la fraction volumique θ_v , il nous faut connaître la fraction molaire de PGMEA, donnée par la relation :

$$\theta_{mol} = \frac{[C=O]}{[C=O] + [P_n]_0} = \frac{n_s}{n_s + n_{P_n}} \quad (2.9)$$

où n_s est le nombre de mole de solvant, n_{P_n} le nombre de mole de polymère et $[P_n]_0$ la concentration volumique de polymère définie par :

$$[P_n]_0 = \frac{N_a}{V'_{mol}} \approx 2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

avec $V'_{mol} = \frac{\bar{M}_n}{\rho}$, N_a le nombre d'Avogadro, \bar{M}_n le poids moléculaire du polymère ($\bar{M}_n = 3000 \text{ g.mol}^{-1}$) et ρ sa densité ($\rho \approx 1 \text{ g.cm}^{-3}$). On peut alors calculer la fraction volumique de PGMEA θ_v à l'aide de la relation suivante :

$$\theta_v = \frac{\theta_{mol} \times V_{mol}}{[\theta_{mol} \times V_{mol} + (1 - \theta_{mol}) \times V'_{mol}]} \quad (2.10)$$

avec $V_{mol} = \frac{M_0}{\rho}$, M_0 est le poids moléculaire du solvant ($M_0 = 132 \text{ g.mol}^{-1}$) et ρ sa densité ($\rho = 0,968 \text{ g.cm}^{-3}$).

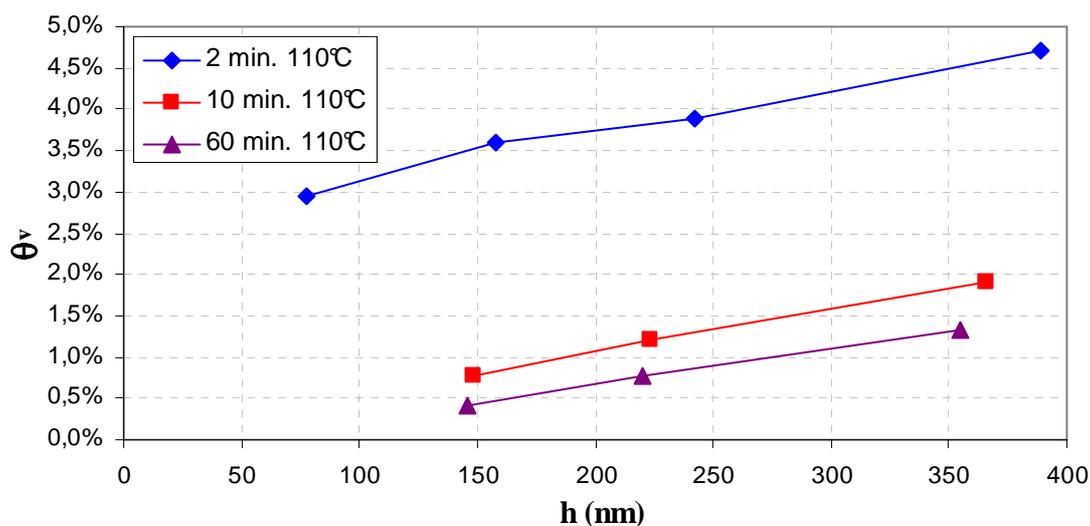


Figure 2.11 - Evolution de la fraction volumique de solvant pour différentes épaisseurs de film et différents PAB.

Nous avons représenté sur la Figure 2.11 la variation de la fraction volumique de solvant en fonction de l'épaisseur des films. Les différentes épaisseurs sont mesurées après le PAB et on constate une légère compaction du film qui semble être directement liée à l'évaporation du solvant (cf. ci-dessous). Les résultats montrent que la fraction volumique maximale ($\theta_v = 4,7\%$) est logiquement obtenue pour le film le plus épais (390 nm) recuit 2 mn à 110°C. Pour la plupart des films d'épaisseur inférieure à 100 nm, θ_v n'a pas pu être déterminée. Néanmoins, pour des épaisseurs plus grandes ($h > 100$ nm), nous remarquons qu'elle varie linéairement avec l'épaisseur des films quel que soit le temps de recuit. Cette évolution est liée au mode de dépôt du film par centrifugation où la fraction volumique de solvant est fixée par les conditions de dépôt (i.e. la vitesse de rotation). Les trois courbes étant parallèles (pente constante de $5 \cdot 10^{-3} \%$ /nm), nous en déduisons que les pertes de solvant pour un recuit donné sont les mêmes quelle que soit l'épaisseur du film.

Nous avons représenté sur la Figure 2.12, l'évolution de la fraction volumique de solvant θ_v ainsi que celle de l'épaisseur h du film (mesurées après le PAB) en fonction du temps de recuit à 110°C, pour 3 films d'épaisseurs différentes (158 nm, 243 nm et 390 nm). On constate qu'il y a une diminution de l'épaisseur du film après chaque recuit. Cette baisse peut être liée soit à l'évaporation du solvant, soit à la relaxation du volume libre créé pendant le spin-coating, soit à une action commune de ces deux mécanismes. La représentation, sur un même graphique, de θ_v et h en fonction du temps de recuit, met en évidence une superposition parfaite des deux courbes. Cela montre clairement que la diminution de l'épaisseur du film qui a lieu lors du recuit est directement liée à l'évaporation du solvant et ne correspond pas à la relaxation du volume libre excédentaire créé au cours du spin-coating ni à celle du volume libre intrinsèque du polymère qui reste constante durant le PAB. Ces courbes montrent également que la fraction volumique de solvant n'est pas une fonction linéaire du temps de recuit. En effet, on peut remarquer que l'évaporation du solvant est plus importante lors du premier recuit que lors du second recuit, pourtant plus long.

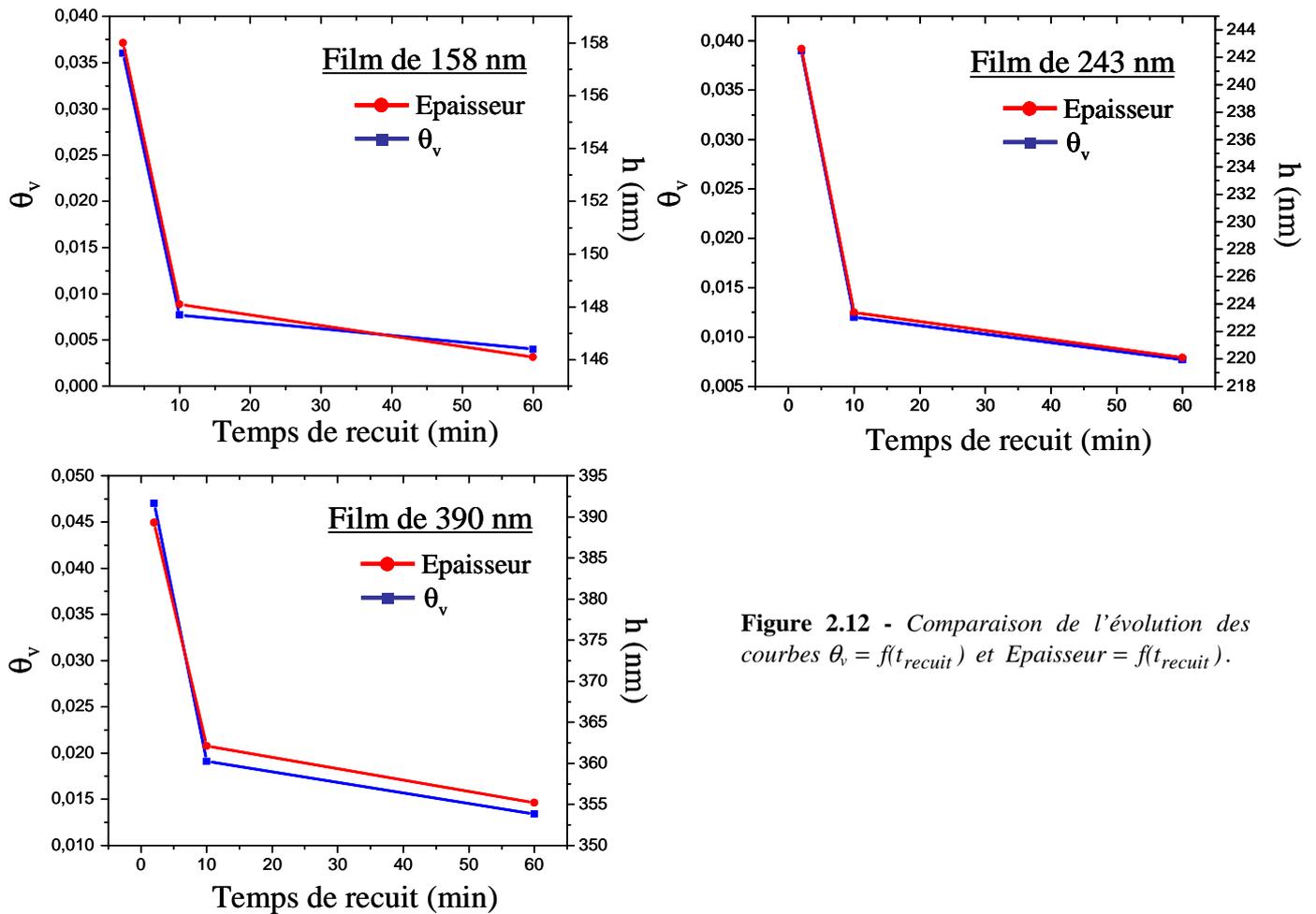


Figure 2.12 - Comparaison de l'évolution des courbes $\theta_v = f(t_{recuit})$ et $Epaisseur = f(t_{recuit})$.

2.3.2 Détermination de la température de transition vitreuse T_g

La température de transition vitreuse représente une donnée physique fondamentale pour le polymère puisque au-delà de cette température, ses propriétés sont largement modifiées. Connaître cette température est par conséquent essentiel à sa mise en oeuvre. L'accès direct à ce paramètre est possible grâce à un ensemble de techniques d'analyse thermique comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse dynamique mécanique (DMA), l'analyse diélectrique (DEA) ou encore l'ellipsométrie spectroscopique [28]. Dans le cadre de notre étude, nous avons testé chacune de ces méthodes mais nous verrons que certaines se prêtent mal à l'étude des films minces supportés.

2.3.2.1 Par MT-DSC

La DSC est une technique conventionnelle de caractérisation qui permet de détecter et de quantifier les événements thermiques qui se produisent dans un matériau. Nous avons parmi ces événements les transitions vitreuses, les fusions, les cristallisations, les réactions chimiques et les évaporations. L'appareillage mesure la différence d'échange thermique entre le matériau à analyser et une référence. Cela permet d'accéder au cours d'une rampe de température à l'enthalpie libre du matériau ainsi qu'à sa dérivée, la capacité calorifique.

Cependant par cette méthode, il est possible que certains événements ne soient pas mis en évidence ou encore qu'ils soient masqués par d'autres. Pour s'affranchir des limitations introduites par une DSC classique, il est apparu un système plus récent qui inclue un chauffage oscillant autour d'une montée moyenne linéaire. Ce système appelé DSC à modulation de température (MT-DSC) permet de distinguer les phénomènes thermiques réversibles (les transitions vitreuses) de ceux qui ne le sont pas (les relaxations mécaniques, les évaporations ou encore les réticulations) [30].

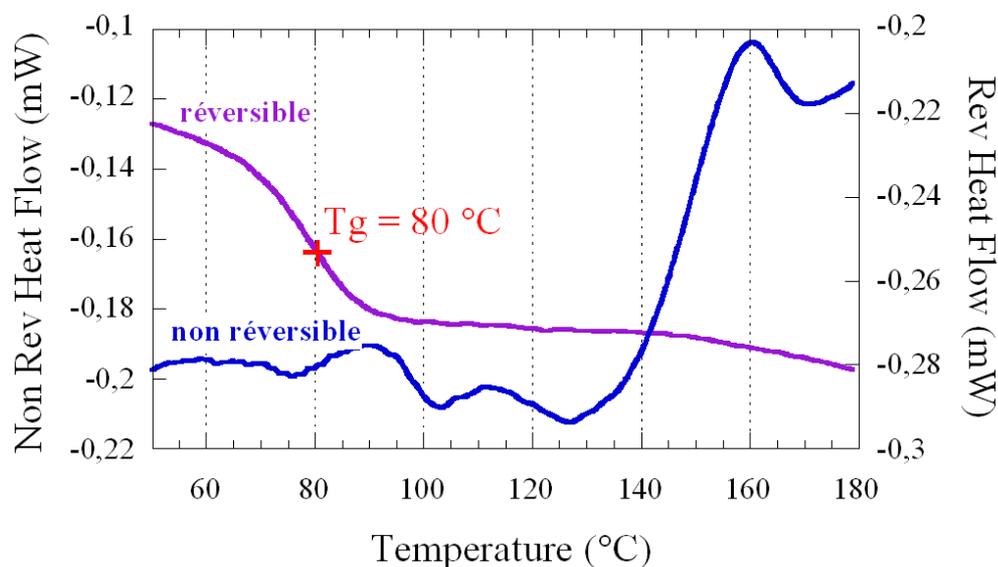


Figure 2.13 - Thermogramme de la poudre de NEB22 obtenu par MT-DSC (rampe de 2 K/min \pm 0,8 K/6 sec)

La Figure 2.13 représente les thermogrammes obtenus avec un échantillon de poudre de NEB22 (environ 2 mg). Il est obtenu en grattant, à l'aide d'un scalpel, un film de NEB22 recuit 2 min à 110°C. Pour la mesure, l'échantillon est placé dans un creuset en aluminium. En MT-DSC, on superpose à la rampe de montée en température (2 K/min), une modulation sinusoïdale de 0,8 K d'amplitude et de période 6 secondes. Sur la partie réversible, nous pouvons voir qu'à la transition vitreuse, l'enthalpie libre du matériau décroît rapidement avec la température. Cette rupture de pente permet d'estimer par la méthode des tangentes la température de transition vitreuse à 80 °C. La partie irréversible met en évidence une succession de pics endothermiques de faibles amplitudes qui indiquent l'évaporation partielle de certains composés de la résine tels que le composé photosensible (PAG) ou encore le solvant résiduel. On peut également voir un pic exothermique de grande amplitude qui indique qu'à 140°C débute l'activation thermique du processus de réticulation entre la matrice polymère et l'agent réticulant.

La MT-DSC est une méthode riche qui donne accès, entre autres, à la température de transition vitreuse. Malheureusement, l'analyse de la poudre n'intègre pas les effets dus aux interactions avec le substrat. Elle n'est par conséquent pas applicable à l'analyse des films minces supportés. Nous nous sommes alors intéressés à d'autres techniques qui permettent d'analyser les propriétés thermiques de films minces sur leur substrat : l'analyse dynamique mécanique (DMA) ainsi que son analogue électrique, l'analyse diélectrique (DEA).

2.3.2.2 Par DMA

L'analyse dynamique mécanique [31] permet de caractériser la réponse d'un matériau soumis à une déformation périodique en fonction de la fréquence, de la température ou du temps. La sollicitation est généralement une déformation oscillatoire d'amplitude constante et de fréquence fixe. La réponse mesurée dans le cas d'un matériau viscoélastique inclut à la fois une composante élastique, en phase avec la déformation, et une composante visqueuse en quadrature de phase. La composante élastique est appelée module de conservation, parce qu'elle correspond à une énergie stockée par élasticité, et la composante visqueuse est appelée module de perte parce qu'elle correspond à de l'énergie dissipée thermiquement. Le rapport entre le module de perte et le module de conservation définit une troisième grandeur appelée tangente de perte que l'on écrit $\tan \delta$ où δ correspond à l'angle de perte (cf. Figure 2.14). Il traduit le déphasage entre la réponse et la déformation.

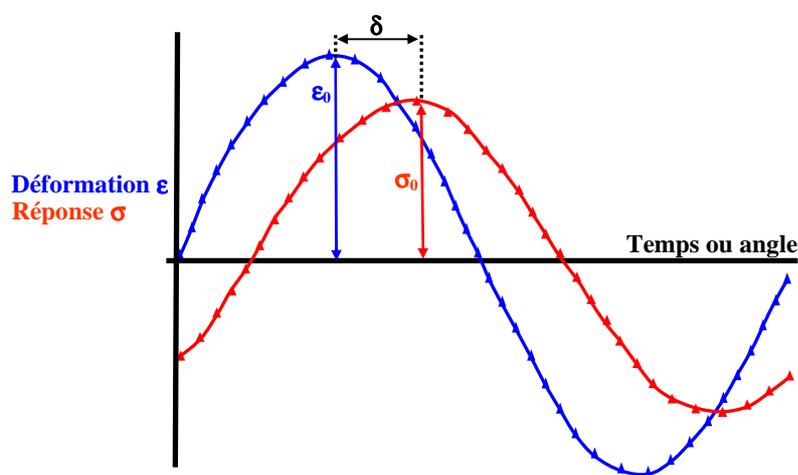


Figure 2.14 - Déformation sinusoidale ϵ et réponse σ résultante en DMA. La réponse est en décalage de phase δ avec la déformation. ϵ_0 et σ_0 sont respectivement la déformation et la réponse maximale [32].

Nos échantillons sont formés d'un film mince de résine pris en sandwich entre deux plaques de silicium. Dans un premier temps, un film de résine d'épaisseur contrôlée est déposé par centrifugation sur une plaquette de silicium. Le film ainsi obtenu est recuit dans des conditions standard (2 min à 110°C) et des échantillons de 2 cm de large sur 5 cm de long sont clivés. Pour finir, une seconde plaque de silicium est placée sur le film et collée par chauffage. Notons que cette étape ne modifie pas la fraction volumique de solvant initialement présente dans le film car son évaporation est stoppée lorsque la seconde plaque est mise en place. Les échantillons sont alors prêts pour la mesure. Les expériences ont été réalisées au DRFMC par Monsieur Jean-François Blachot sur des films encapsulés de NEB22 et de NEBR2 (NEB22 sans l'agent réticulant).

La Figure 2.15 représente le spectre mécanique de la NEB22 et de la NEBR2 obtenu pour une amplitude de déformation de 5 μm , une fréquence fixe de 1 Hz et sous une rampe de température de 1°C/min. Nous remarquons que la tangente de perte présente un maximum vers 143°C. Ce pic correspond aux absorptions d'énergie dues à une transition mécanique du système à la fréquence de l'expérience. Il atteint son maximum lorsque le système est en résonance, ce qui se produit à la température de transition vitreuse. On adjoint à cette courbe celle correspondant au module de conservation. Dans ce cas, la transition vitreuse est indiquée par une rupture de pente. La plus petite épaisseur de film testée par cette méthode était de 165 nm et la rupture de pente se produit également vers 143°C. Cette valeur est très élevée comparée à celle obtenue en DSC.

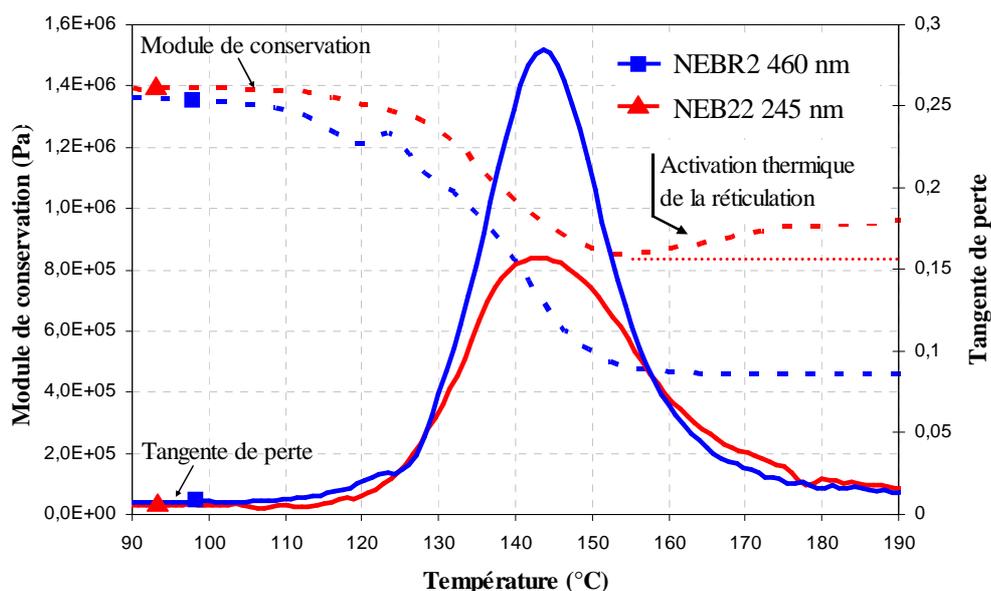


Figure 2.15 - Spectre mécanique de la NEB22 et de la NEBR2 pour une amplitude de déformation de $5 \mu\text{m}$ et une fréquence fixe de 1 Hz . La rampe de montée en température est de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La transition vitreuse se situe vers 143°C .

Ici, l'échantillon est testé sur son support. L'influence de l'interface sur la température de transition vitreuse peut donc être caractérisée. Cependant, le film de résine est placé entre deux plaques de silicium et il existe probablement une contribution de la seconde interface. La valeur de T_g obtenue ici est donc porteuse de cette contribution et cela peut expliquer cette valeur si élevée. Nous observons pour l'échantillon de NEB22 une légère augmentation du module de conservation qui débute vers 155°C . Cette augmentation n'est pas observée lorsque nous utilisons un échantillon de NEBR2 (NEB22 sans agent réticulant). Cela traduit donc l'activation thermique du processus de réticulation de la résine.

2.3.2.3 Par DEA

La DEA est l'analogue électrique de la DMA. En effet, en spectroscopie diélectrique, nous suivons la capacité et les pertes diélectriques d'un matériau selon la fréquence, ou à fréquence fixe et à température variable. Le principe consiste à mesurer les parties réelle et imaginaire de la capacité diélectrique de l'échantillon. Le champ électrique appliqué a pour effet d'orienter les dipôles électriques permanents ou induits présents dans le matériau. Si la fréquence du champ électrique est faible alors tous les dipôles ont le temps de s'orienter parallèlement au champ électrique et la permittivité diélectrique atteint un maximum. Au contraire, si la fréquence appliquée est supérieure aux fréquences de relaxation des dipôles alors la permittivité diélectrique passe par un minimum. A une température inférieure à la température de transition vitreuse, le mouvement des macromolécules est gelé. Au delà de T_g , ces mouvements augmentent brusquement et les fréquences de relaxation des dipôles s'accroissent. Ainsi, en fixant la fréquence de travail au dessus de la fréquence de relaxation des dipôles à température ambiante, on remarque qu'au passage de T_g , les pertes diélectriques passent par un maximum et la capacité augmente brusquement. Cette technique s'adapte tout particulièrement à l'étude des couches minces puisque la capacité augmente quand l'épaisseur diminue.

Les premières expériences ont été réalisées au Laboratoire d'Electrostatique et des Matériaux Diélectriques (LEMD, CNRS-Grenoble) qui dispose d'un spectroscope diélectrique qui travaille dans la gamme 10^{-3} Hz - 1 MHz. L'utilisation de cet appareil couplé à une enceinte régulée et pilotée en température nous a permis d'étudier le comportement diélectrique de films minces de NEB22 en fonction de la température. Il existe néanmoins quelques restrictions expérimentales puisque nous avons besoin d'un matériau relativement isolant et de deux électrodes pour effectuer la mesure. Les contacts électriques avec le silicium ont été réalisés en appliquant de la laque d'argent en face arrière de la plaque avant le couchage de la résine. On évite ainsi une dégradation du film de résine par les vapeurs de solvant de la laque d'argent. Le contact sur la résine est réalisé en évaporant de l'or sous vide. Cette dernière étape doit être contrôlée de façon précise afin d'éviter de modifier le film par chauffage, en évaporant du solvant par exemple, ce qui modifierait la valeur de T_g . Pour cela, Nous choisissons de travailler à une vingtaine de cm du creuset. Avec cette nouvelle méthode de caractérisation, l'interaction polymère/substrat n'intervient qu'une fois mais il reste cependant une incertitude quant à la métallisation à l'or qui peut induire une modification locale de la morphologie de l'échantillon. La Figure 2.16 présente le spectre isochrone des pertes obtenu pour un film de NEB22 de 170 nm, recuit 60 mn à 110°C . Le maximum de pertes diélectriques est obtenu à la température de transition vitreuse qui est ici de 85°C . Sur la Figure 2.17, la même grandeur est représentée mais pour un film de NEB22 de 245 nm, recuit 10 mn à 90°C . On remarque qu'au cours de la montée en température, le maximum de pertes diélectriques se produit vers 55°C alors qu'au refroidissement, le pic se décale vers les hautes températures et la température de transition vitreuse est estimée à 81°C . La T_g du film recuit 60 min à 110°C est supérieure à celle du film recuit 10 min à 90°C . Cette différence est liée à la présence de solvant qui se trouve en plus forte concentration dans le film recuit à 90°C . Dans ce cas, la température de recuit est trop faible pour permettre une évaporation importante du solvant. Le décalage observé au cours du refroidissement est lié en partie à l'évaporation complète du solvant car avant que ne débute le refroidissement, l'échantillon est porté à 160°C et le phénomène de réticulation a été activé.

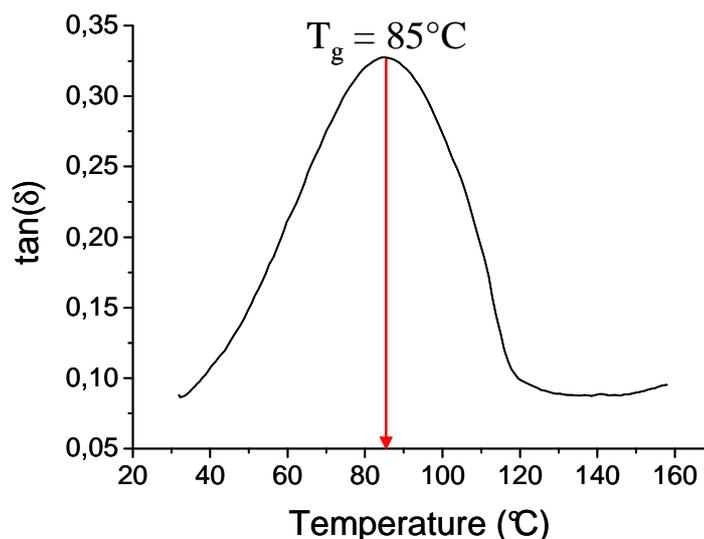


Figure 2.16 - Spectre diélectrique isochrone (10^4 Hz) des pertes obtenu avec un film de NEB22 de 170 nm, recuit pendant 60 min à 110°C .

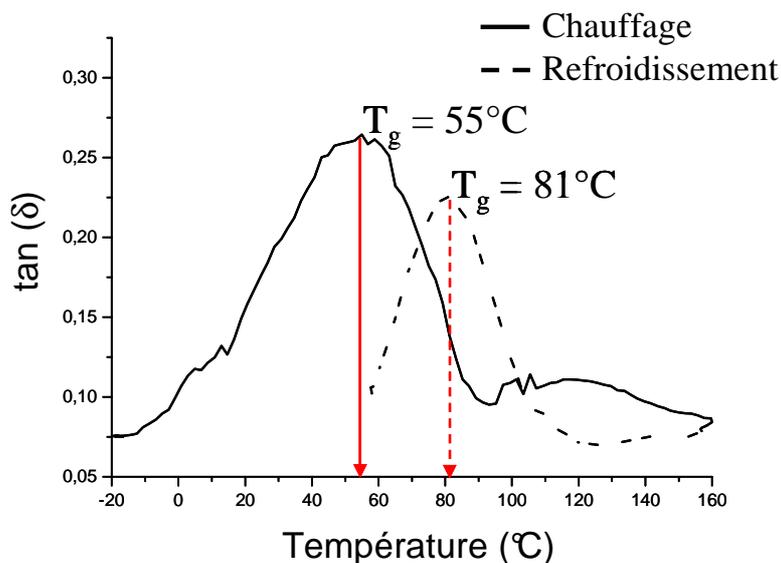


Figure 2.17 - Spectre diélectrique isochrone (10^4 Hz) des pertes obtenu avec un film de NEB22 de 245 nm, recuit pendant 10 min à 90°C .

D'autres expériences ont été réalisées par DEA mais cette méthode n'offre pas de résultats reproductibles. La cause exacte n'a pas été déterminée mais il est possible que cela soit lié à l'environnement de l'enceinte ou encore à la méthode de métallisation utilisée. De plus, il est possible que l'interface or (contact)/polymère ait une influence sur les valeurs de T_g déterminées par cette méthode. Nos résultats montrent néanmoins que la T_g est influencée par la concentration de solvant présente dans le film.

2.3.2.4 Par ellipsométrie spectroscopique

a L'outil de caractérisation

- **Principe [33, 34, 35]**

L'ellipsométrie est un outil de caractérisation optique qui permet de déterminer des propriétés de surface, de volume et d'interfaces de films minces telles que l'indice optique complexe \tilde{N} , l'épaisseur du film, la rugosité de surface, etc. Il est également possible de l'utiliser pour déterminer de façon indirecte la température de transition vitreuse de polymères déposés en film mince. On peut alors tester le film sur son support sans préparation particulière.

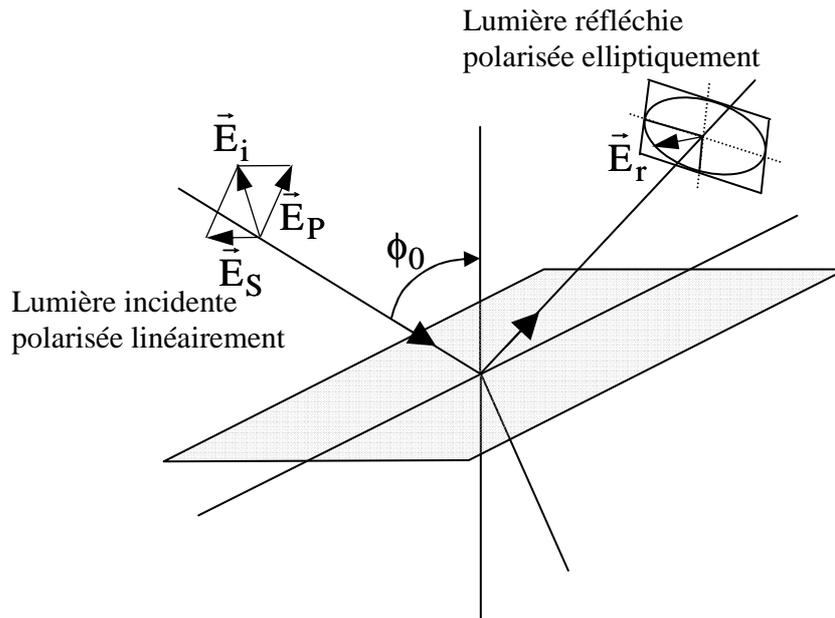


Figure 2.18 - Réflexion d'une onde lumineuse sur une surface [36].

Cette technique de caractérisation consiste à analyser le changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface de l'échantillon à étudier. La Figure 2.18 montre qu'après réflexion sur un échantillon, une lumière polarisée linéairement change et se polarise elliptiquement. Si l'on indice par p et s les composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, l'ellipsométrie mesure le rapport complexe ρ défini par :

$$\rho = \tan \Psi \exp(j\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.11)$$

où Ψ et Δ sont respectivement le rapport des amplitudes et le déphasage entre les composantes p et s du champ électrique. Ces paramètres sont appelés angles ellipsométriques. Les coefficients r_p et r_s sont les coefficients de réflexion pour la polarisation p et s respectivement. Dans le cas d'une interface entre deux milieux semi-infinis, ils sont directement reliés aux constantes optiques des matériaux par les relations de Fresnel :

$$r_p = \frac{E'_p}{E_p} = \frac{\tilde{N}_1 \cos \phi_0 - \tilde{N}_0 \cos \phi_1}{\tilde{N}_1 \cos \phi_0 + \tilde{N}_0 \cos \phi_1} \quad (2.12)$$

$$r_s = \frac{E'_s}{E_s} = \frac{\tilde{N}_0 \cos \phi_0 - \tilde{N}_1 \cos \phi_1}{\tilde{N}_0 \cos \phi_0 + \tilde{N}_1 \cos \phi_1} \quad (2.13)$$

\tilde{N}_0 et \tilde{N}_1 sont les indices optiques complexes du milieu ambiant et du substrat. L'indice optique complexe s'écrit en fonction de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) : $\tilde{N} = n - ik$. Les angles ϕ_0 et ϕ_1 sont reliés entre eux par la relation de Descartes :

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 \quad (2.14)$$

- Cas d'un substrat recouvert par un film d'indice \tilde{N}_1 [33]

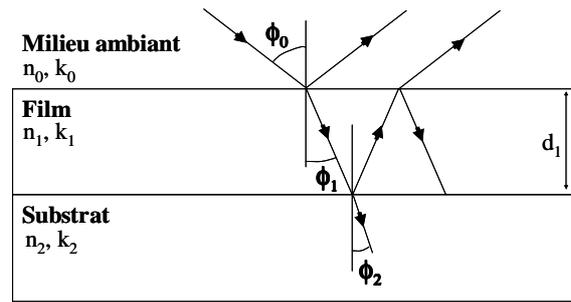


Figure 2.19 - Substrat recouvert par un film d'épaisseur d_1 .

Lorsqu'une onde incidente arrive sur un film (épaisseur d_1 et indice \tilde{N}_1) déposé sur un substrat semi-infini d'indice \tilde{N}_2 , une partie se réfléchit à la surface, tandis qu'une autre est transmise dans le film (voir Figure 2.19). La partie transmise va subir des réflexions multiples aux deux interfaces du film pour finalement être transmise dans le milieu ambiant. Le déphasage après un aller-retour dans le film s'écrit :

$$\beta = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)d_1 n_1 \cos \phi_1 \quad (2.15)$$

En sommant toutes les ondes réfléchies, nous obtenons une onde réfléchie résultante et à l'aide de quelques hypothèses et approximations [34], nous pouvons écrire les coefficients de réflexion totale comme suit :

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-i\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-i\beta}} \quad (2.16)$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{-i\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-i\beta}} \quad (2.17)$$

La notation r_{mn} signifie que ce coefficient de réflexion de Fresnel est relatif à l'interface séparant le milieu m du milieu n .

Comme précédemment, nous définissons ρ comme le rapport des coefficients de réflexion

totale. Nous avons donc $\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \exp(j\Delta) = f(\tilde{N}_0, \tilde{N}_1, \tilde{N}_2, d_1, \phi_0, \lambda)$. Dans ce cas, si

nous connaissons l'indice complexe du substrat alors seul d_1 , n_1 et k_1 sont les inconnues du système. Aussi, pour une longueur d'onde donnée, nous avons trois inconnues pour deux grandeurs mesurées (Ψ et Δ). Il n'existe donc pas de solution mathématique unique permettant d'inverser cette équation et le système reste indéterminé. Ce n'est plus le cas si on utilise, comme en ellipsométrie spectroscopique, plusieurs longueurs d'onde qui nous donneront des équations supplémentaires. Il faut malgré tout généralement émettre des hypothèses et utiliser des modèles pour déduire les paramètres du système à partir des valeurs expérimentales de $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$. Généralement, la simulation est comparée à la mesure à l'aide de méthodes d'optimisation, d'autant plus efficaces que le nombre de données expérimentales est grand, d'où l'intérêt d'une mesure spectroscopique.

- **Modèle utilisé**

Nous avons utilisé un ellipsomètre à polariseur tournant (AS4G, Sopra) pouvant travailler dans la gamme de longueur d'onde $0,23 \mu\text{m} - 1,7 \mu\text{m}$. Dans le cadre de notre étude et pour des raisons de temps d'acquisition, nous n'avons travaillé qu'entre $0,3$ et $0,8 \mu\text{m}$ avec un pas de mesure de $0,01 \mu\text{m}$. Ceci nous a permis d'avoir accès à 50 couples de point (Ψ, Δ) . Afin de déterminer les trois inconnues de notre système (épaisseur du film, indice de réfraction et coefficient d'extinction de la résine), nous avons utilisé le modèle de Cauchy qui décrit les équations de dispersion (évolution de n et k en fonction de la longueur d'onde λ) d'un matériau à l'aide des lois suivantes :

$$n(\lambda) = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_3}{\lambda^4} \quad (2.18)$$

$$k(\lambda) = k_1 + \frac{k_2}{\lambda^2} + \frac{k_3}{\lambda^4} \quad (2.19)$$

où n_1 , n_2 et n_3 sont les coefficients de Cauchy et k_1 , k_2 et k_3 sont les coefficients d'extinction de Cauchy. La Figure 2.20 compare la courbe de dispersion d'un film de NEB22 (à température ambiante) obtenue point par point et celle obtenue avec le modèle de Cauchy (transparent). Ces deux courbes se superposent entre 350 nm et 700 nm, ce qui définit le domaine de validité de l'interpolation de Cauchy.

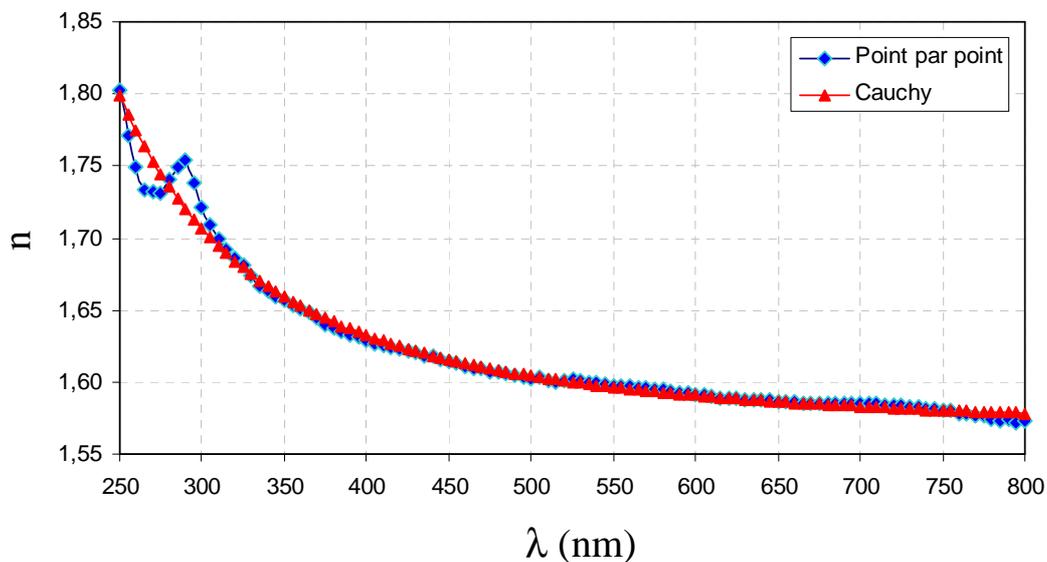


Figure 2.20 - Courbes de dispersion $n = f(\lambda)$ d'un film de NEB22 à température ambiante.

Le modèle de Cauchy présente l'inconvénient d'impliquer un grand nombre de paramètres. Dans le cas d'un film d'épaisseur d inconnue déposé sur un substrat, cela donne un minimum de sept paramètres. Sachant que ρ dépend d'un produit nd , on peut trouver artificiellement plusieurs couples de points nd qui, à une longueur d'onde donnée, permettent d'obtenir les mêmes solutions. Ici, ce modèle s'avère pratique puisque dans la gamme de longueur d'onde $350-700$ nm, Cauchy est une bonne approximation de la loi de dispersion « vraie ».

b Procédure expérimentale

Afin d'étudier les propriétés thermiques de nos films, nous avons utilisé un ellipsomètre couplé à un four. La température du four est contrôlable au degré près. Les films de résine étudiés sont des films de NEB22 d'épaisseurs différentes variant de 40 nm à 390 nm. Le silicium servant de substrat n'a subi aucun traitement avant utilisation et est recouvert en surface d'un oxyde natif d'une dizaine d'angströms. Après couchage, les films sont recuits à 110°C sur une plaque chauffante pendant 2 min, 10 min ou 60 min selon les échantillons. La détermination de la température de transition vitreuse se fait en traçant la courbe de variation de l'épaisseur en fonction de la température. Sur cette courbe, une rupture de pente indique T_g car cela traduit une modification du coefficient de dilatation thermique du film [37]. Sa position est estimée au mieux avec une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$. Certains auteurs choisissent de suivre la dérivée première de cette courbe, généralement plus sensible.

La méthode habituellement utilisée consiste à suivre en continu la variation des angles ellipsométriques (Ψ , Δ) d'un échantillon soumis à une rampe de température constante, on parle alors du mode cinétique [5]. Notre méthode de mesure est un peu différente. Son choix est essentiellement basé sur la volonté de mesurer notre échantillon dans une configuration proche de ses conditions d'impression. Elle consiste à placer un échantillon dans le four et à le stabiliser 5 min à la température désirée. Une fois l'échantillon stabilisé, nous réalisons un spectre ellipsométrique en utilisant des longueurs d'onde comprises entre 300 et 800 nm et nous recommençons la procédure avec une nouvelle température. Ceci a été réalisé pour des températures allant de 30°C à 140°C (température où débute la réticulation) par pas de 10°C. La position de la transition vitreuse ne change pas, que nous chauffions le même échantillon successivement aux différentes températures, ou que nous changions d'échantillon à chaque température. Pour des raisons pratiques, nous avons choisi de garder le même échantillon dans le four pour toutes les températures de mesure. De plus par cette méthode, les données sont moins sensibles aux erreurs introduites par le changement d'échantillon.

c Détermination de la température de transition vitreuse des films de NEB22

Sur les figures 2.21 et 2.22, nous avons représenté la variation de l'épaisseur d'un film de 243 nm avec la température, pour deux recuits différents (2 min et 60 min à 110°C). Face à l'augmentation de la température, on remarque que ces deux films n'ont pas le même comportement et on peut distinguer deux allures typiques de courbes. D'une manière générale, pour les recuits courts de 2 min, la courbe est toujours décroissante et pour les recuits plus longs, elle décroît seulement au passage de T_g .

Pour un film de 243 nm recuit 2 min à 110°C, la fraction volumique de solvant est de 3,9 %. Cette valeur est relativement importante et l'allure de la courbe est ici liée à l'évaporation du solvant à chaque palier de thermalisation. En effet, le solvant qui s'évapore laisse dans le film une fraction de volume libre qui disparaît sous l'effet de la température. Cela conduit à une relaxation du film qui se traduit par une diminution de son épaisseur. Dans le cas du film recuit 60 min à 110°C (cf. Figure 2.22), la valeur correspondante de la fraction volumique de solvant est plus faible ($\theta_v = 0,77\%$). La courbe ne doit sa forme qu'à l'effet de l'expansion thermique car la quantité de solvant évaporé est dans ce cas infime.

Pour résumer, au cours d'un recuit, la dilatation thermique du film entre en compétition avec l'évaporation du solvant. Le premier effet tend à augmenter l'épaisseur du film alors que le second est à l'origine de la diminution d'épaisseur. Nos différents résultats montrent que l'effet de l'évaporation du solvant est prédominant pour des films dont la fraction volumique de solvant est supérieure à environ 2 %. Dans le cas contraire, c'est l'expansion thermique qui

joue le premier rôle. Pour cette raison, la détermination de T_g devient très difficile pour des films contenant une fraction élevée de solvant car la rupture de pente est largement masquée par l'effet de l'évaporation du solvant. Cependant, en traçant la dérivée première de la courbe (cf. Figure 2.21), on voit un changement de pente vers 90°C. Pour l'échantillon recuit 60 min, la transition est clairement visible et T_g est estimée à 118°C. L'incertitude sur la mesure est de 10°C pour un échantillon recuit 2 min et de 5°C pour un échantillon recuit plus longtemps.

Sur la Figure 2.21, on peut voir vers 120°C une discontinuité de la variation d'épaisseur. Elle s'observe pour tous les films recuits 2 min à 110°C et elle indique la fin de l'évaporation du solvant contenu dans le film. A cette température, la variation de l'épaisseur ne dépend donc plus que de l'expansion thermique du film d'où ce saut d'épaisseur.

L'analyse de nos différentes courbes montre que pour des films contenant une fraction volumique de solvant inférieure à 2 %, le coefficient d'expansion thermique dans l'état vitreux des films supportés est de $2.10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec celles habituellement rencontrées dans la littérature [38, 39].

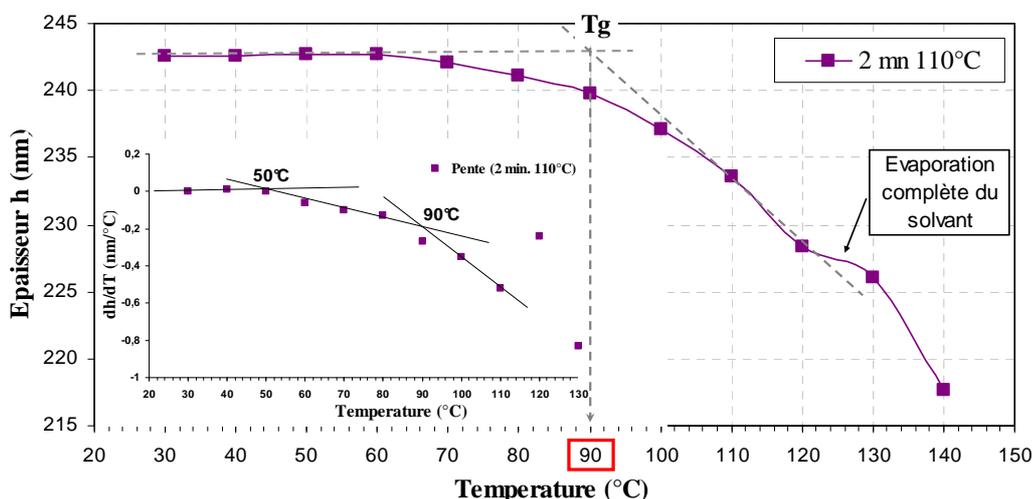


Figure 2.21 - Evolution de l'épaisseur d'un film de 243 nm recuit 2 min à 110°C avec la température.

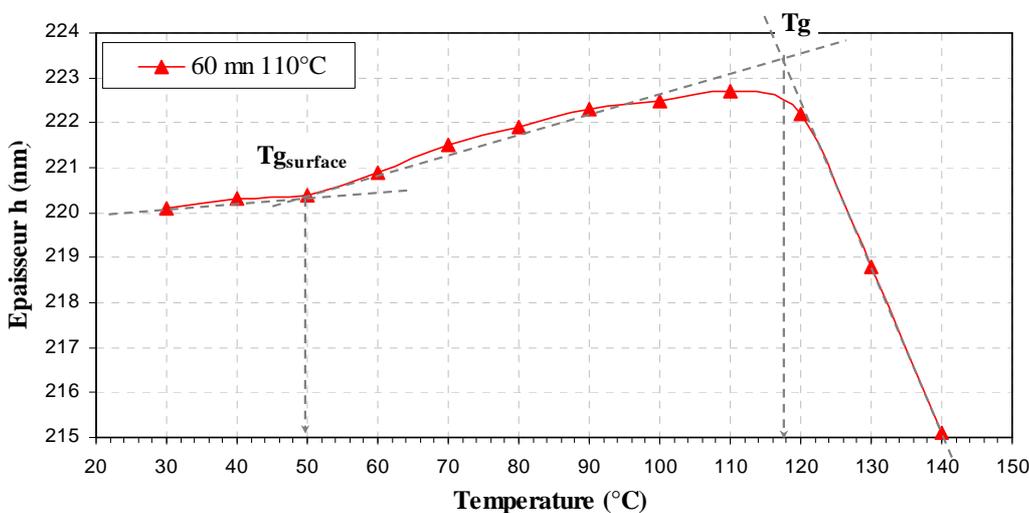


Figure 2.22 - Evolution de l'épaisseur d'un film de 243 nm recuit 60 min à 110°C avec la température.

Le Tableau 2.2 résume les valeurs de T_g obtenues pour différentes épaisseurs de film et différents temps de recuit. On remarque que la température de transition vitreuse augmente lorsque le temps de recuit croît (i.e. quand la fraction volumique de solvant diminue). Elle est une fonction décroissante de l'épaisseur, ce qui semble moins trivial. Nous reviendrons sur ces observations dans la section suivante.

T_g (°C)		<i>Épaisseur h (après un recuit de 2 min à 110°C)</i>				
		<i>41 nm</i>	<i>78 nm</i>	<i>158 nm</i>	<i>243 nm</i>	<i>390 nm</i>
<i>Conditions de recuit</i>	<i>2 min 110°C</i>	<i>112</i>	<i>94</i>	<i>90</i>	<i>90</i>	<i>90</i>
	<i>10 min 110°C</i>	<i>120</i>	<i>114</i>	<i>112</i>	<i>110</i>	<i>106</i>
	<i>60 min 110°C</i>	<i>130</i>	<i>125</i>	<i>116</i>	<i>118</i>	<i>118</i>

Tableau 2.2 - Valeurs de la température de transition vitreuse de films de NEB22 pour différentes épaisseurs et différents temps de recuit.

Sur toutes nos courbes, un second changement de pente apparaît vers 50°C quelle que soit l'épaisseur du film ou encore le temps de recuit. Il est attribué à la transition vitreuse de la région superficielle du film.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé deux pressages à 50 bar pendant 5 min dans un film de 78 nm recuit 10 min à 110°C. Le premier pressage a été réalisé à une température de 40°C et le second, à une température de 70°C. Les observations des échantillons au microscope électronique à balayage ont montré qu'à 40°C la surface du film n'est pas imprimée alors qu'à 70°C, elle l'est légèrement (profondeur d'impression de 27 nm). Cette expérience met en évidence l'existence d'une région de grande mobilité des chaînes en surface. La T_g d'un film de 78 nm recuit 10 mn à 110°C a été estimée à 114°C. Cette température est largement supérieure à la température d'impression et cela explique que seule la couche de surface ait été déformée.

2.3.3 Interprétation des résultats

2.3.3.1 Evolution de T_g avec θ_v

Nous avons vu dans le paragraphe 2.2.2, qu'un plastifiant tel qu'un solvant diminue la température de transition vitreuse d'un polymère. Sur la Figure 2.23, nous avons représenté T_g en fonction de la fraction volumique de solvant θ_v (cf. paragraphe 2.3.1). Cette figure montre qu'une augmentation du temps de PAB provoque une diminution de la fraction volumique de solvant ainsi qu'une augmentation de la température de transition vitreuse du film. En réalité, une diminution de θ_v conduit à une atténuation de l'effet plastifiant du PGMEA, ce qui explique cette augmentation de T_g . Afin de s'assurer que la diminution de la fraction volumique de solvant est directement responsable de l'augmentation de la température de transition vitreuse, nous avons tracé sur un même graphique θ_v et $(-T_g)$ en fonction du temps de recuit, pour les films de 158 nm, 243 nm et 390 nm d'épaisseur (cf. Figure 2.24). A l'aide de cette représentation, on peut voir que les deux fonctions, $\theta_v = f(t_{recuit})$ et $-T_g = f(t_{recuit})$,

suivent les mêmes variations (aux erreurs de mesure près). Cela montre clairement, dans nos conditions expérimentales, que pour un film donné (ici, pour $h > 100$ nm), l'augmentation de la température de transition vitreuse est bien liée à une évaporation du solvant.

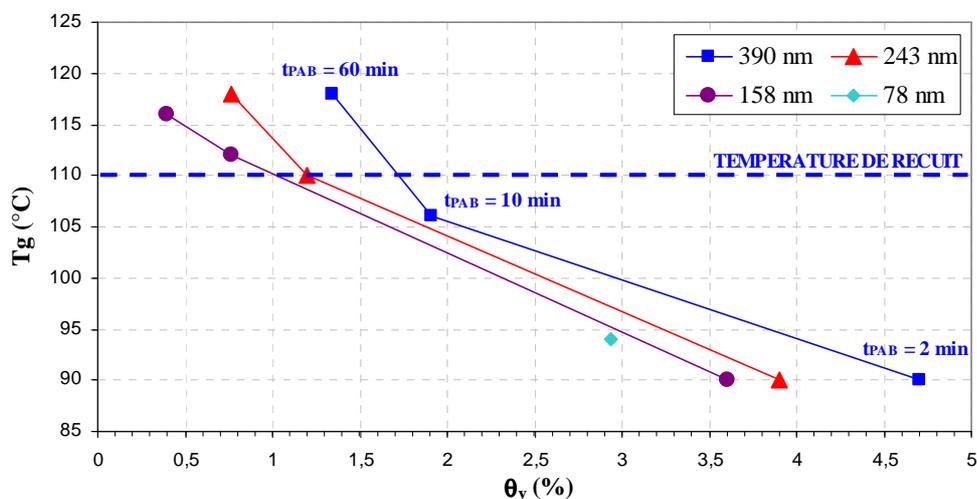


Figure 2.23 - Variation de la température de transition vitreuse avec la fraction volumique de solvant pour différentes épaisseurs de film.

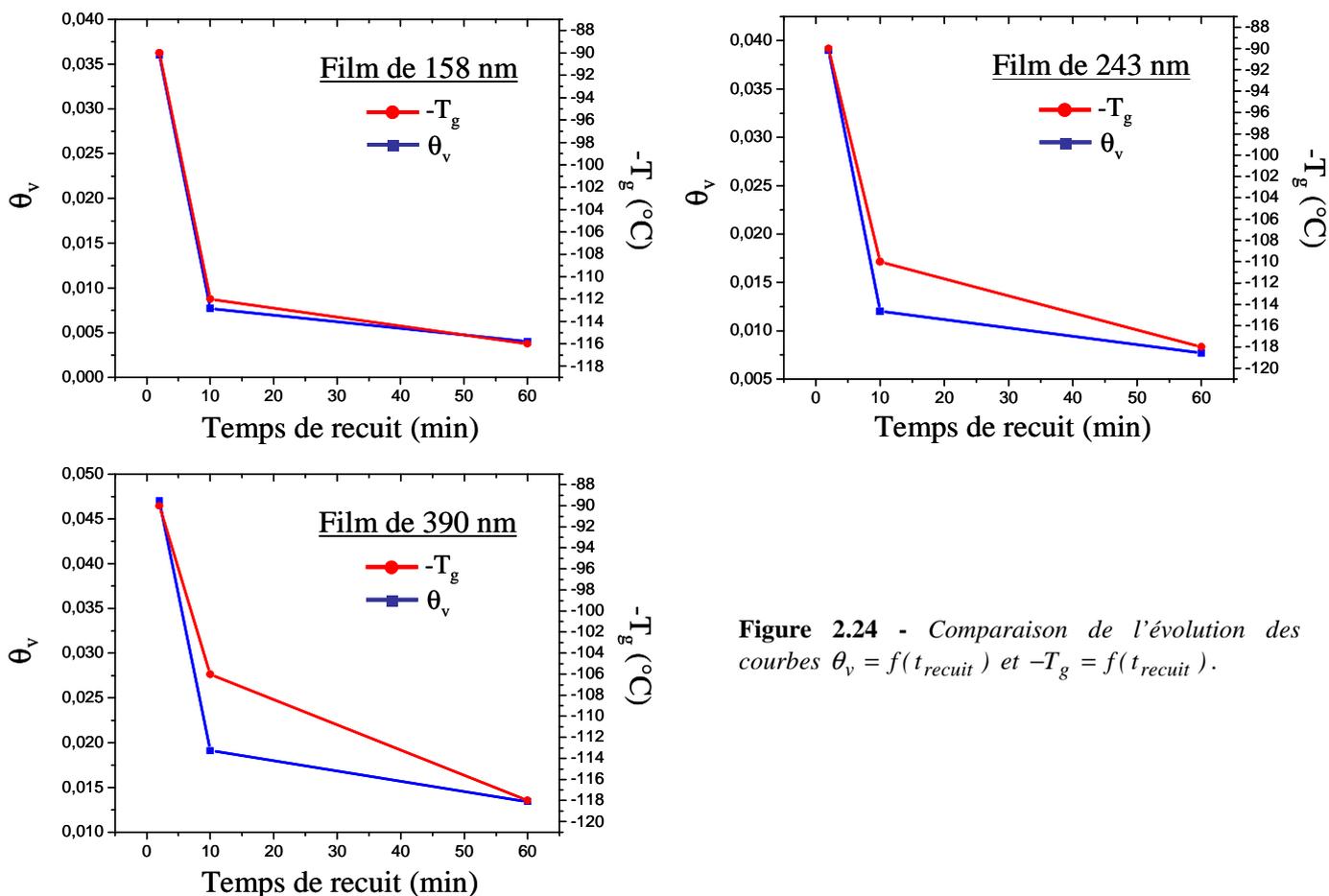


Figure 2.24 - Comparaison de l'évolution des courbes $\theta_v = f(t_{\text{recuit}})$ et $-T_g = f(t_{\text{recuit}})$.

On note qu'une augmentation du temps de PAB de 2 à 10 min fait chuter la concentration de solvant d'environ 60 % alors qu'un recuit supplémentaire de 50 mn continue de sécher le film mais de façon moins efficace : 35 % de perte seulement. Pour expliquer cette observation, il faut rappeler que l'évaporation du solvant se produit à la surface libre du film et qu'elle est proportionnelle à la concentration de solvant en surface, elle-même fonction de la capacité du solvant à diffuser à travers le film⁷. Selon Beverley [40], une telle évaporation implique une décroissance exponentielle de la fraction volumique de solvant avec le temps de PAB. Cependant, la Figure 2.25 montre que dans l'intervalle de temps considéré, la variation de $\text{Ln}\theta_v$ avec le temps de recuit n'est pas linéaire. Le ralentissement qui est observé ici est lié à une augmentation de la température de transition vitreuse du film. En effet, comme la température de recuit est maintenue constante (à 110°C) et que la température de transition vitreuse augmente, on sait d'après la loi de WLF⁸ que la viscosité à 110°C augmente exponentiellement avec T_g . Cela se traduit par une diminution rapide du coefficient de diffusion du solvant à travers la matrice polymère. Par conséquent, le solvant encore présent dans le film diffuse lentement vers une surface libre qui s'appauvrit d'autant plus rapidement en solvant. En réalité, le comportement proposé par Beverley ne s'observe que dans les premiers instants du recuit car dans ce cas, la diffusion du solvant n'est pas limitée par la viscosité assez faible du film (car $T_g \ll 110^\circ\text{C}$) et la surface est alors constamment alimentée en solvant.

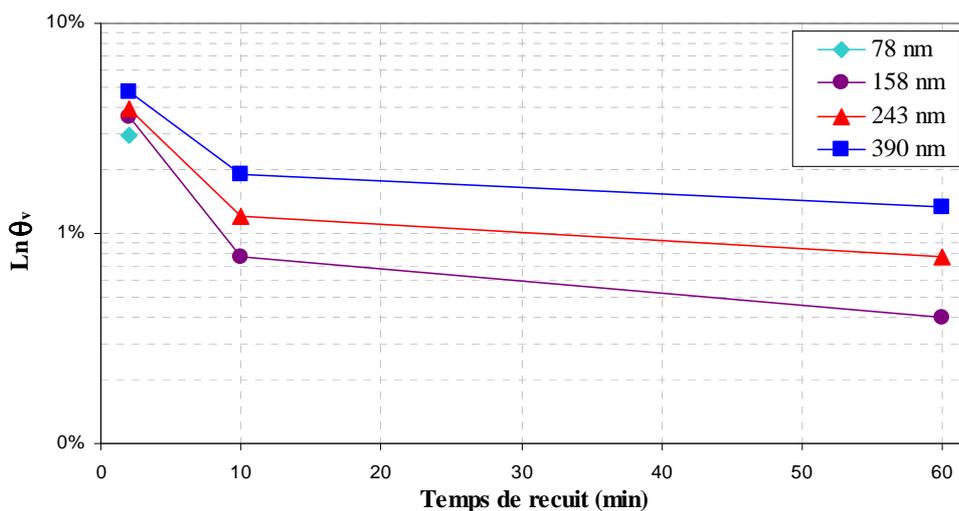


Figure 2.25 - Evolution de $\text{Ln}\theta_v$ avec le temps de recuit.

Sur la Figure 2.26, nous avons représenté la déformation (qui correspond à la profondeur de pénétration du moule dans le film de polymère comme présenté Figure 2.27) de deux films en fonction de la température de pressage. Les caractéristiques des films sont exposées dans le Tableau 2.3 ; l'un a subi un PAB de 2 min à 110°C, l'autre un PAB de 10 min à la même température. La déformation mesurée est obtenue pour le pressage d'une ligne isolée de 500 nm de large et de 400 nm de haut. Les impressions ont été réalisées à 50 bar pendant 5 min. Cette figure présente la conséquence directe de l'effet plastifiant du PGMEA

⁷ Les petites molécules de solvant migrent des zones de forte concentration vers les zones de plus faible concentration situées à la surface libre.

⁸ La loi de Williams-Landel-Ferry est une loi semi-empirique qui permet de prédire la variation de la viscosité η

d'un polymère fondu ($T_g < T < 1,5T_g$). Elle s'écrit :

$$\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \exp\left[\frac{-17,4(T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)}\right]$$

sur les résultats d'impression. En effet, nous pouvons voir qu'à une température de pressage donnée, la déformation est plus importante lorsque le film contient plus de solvant. Sa présence dans le film permet donc d'imprimer le polymère à des températures plus basses. On voit par exemple qu'une même déformation est obtenue à une température de 135°C pour le film recuit 10 min et à une température de 108°C, soit 27°C de moins, pour un film recuit 2 min seulement.

	<i>Conditions de PAB</i>	
	<i>2 min 110°C</i>	<i>10 min 110°C</i>
h_i	158 nm	148 nm
T_g	90°C	112°C
θ_v	3.6 %	0.77 %

Tableau 2.3 - Caractéristiques des deux films.

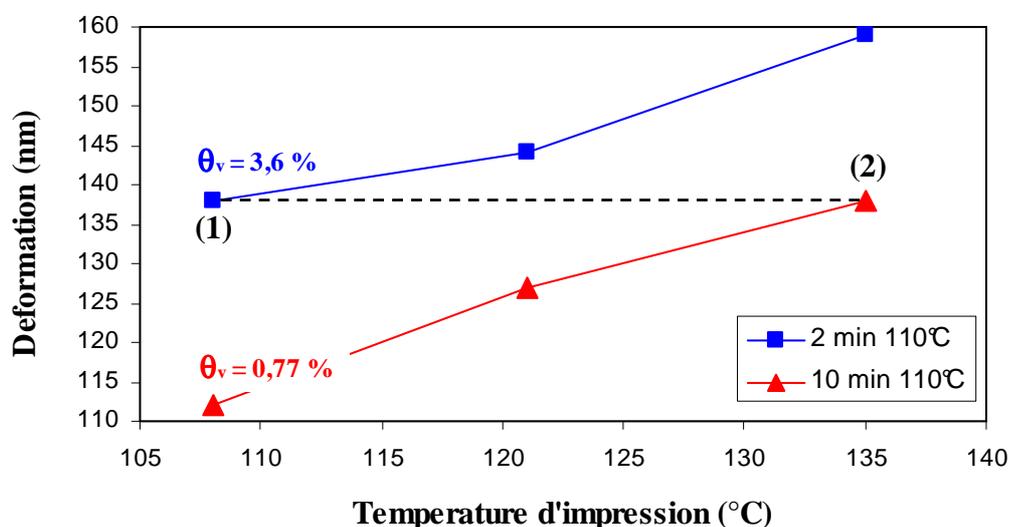
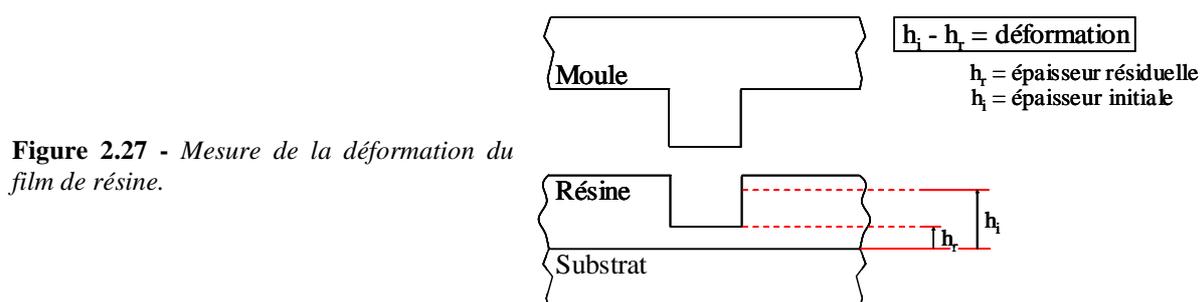


Figure 2.26 - Conséquence de l'effet plastifiant du PGMEA sur la déformation du film de résine.



2.3.3.2 Evolution de T_g avec l'épaisseur des films

Sur la Figure 2.28, on peut voir la variation de T_g en fonction de l'épaisseur du film pour trois temps de recuit différents. L'épaisseur de chacun des films est mesurée après le PAB et on observe un léger amincissement des films qui est dû à l'évaporation du solvant au cours du recuit. On observe également une importante augmentation de T_g lorsque l'épaisseur des films décroît et passe en dessous d'une épaisseur critique que nous avons estimée à 100

nm. Nous savons que pour de tels films, les fractions volumiques de solvant sont infimes. L'effet plastifiant ne peut donc pas être observé ici. L'augmentation de T_g a probablement d'autres origines comme la réorganisation des chaînes et/ou la nature des interactions entre le polymère et le substrat.

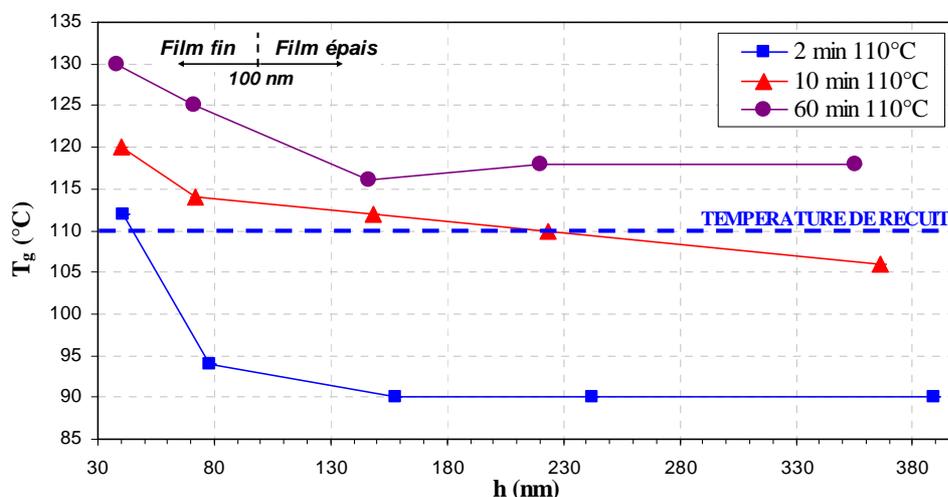


Figure 2.28 - Variation de la température de transition vitreuse avec l'épaisseur du film pour différents temps de recuit.

L'augmentation importante de T_g pour des films d'épaisseur inférieure à 100 nm peut s'expliquer par une réorganisation des chaînes polymères au voisinage de l'interface solide [15, 16, 41]. En effet, dans un matériau massif, les macromolécules adoptent une conformation sphérique stable sous forme de pelotes statistiques définies par un rayon de giration R_g . Au niveau d'une interface solide (sur quelques R_g environ), ceci n'est plus vrai. Les macromolécules se réarrangent et adoptent une conformation différente. Il a été montré qu'à haute température la densité de monomères et de bout de chaînes augmente fortement à l'interface. Les macromolécules adoptent en réalité une conformation ellipsoïdale et les monomères tendent à se positionner le long de l'interface solide. Cela se produit dans notre cas, mais comme il s'agit d'un effet local ($\sim 2R_g$ soit 5 nm), il est normal de se demander comment il peut modifier la T_g globale d'un film fin. La conformation allongée que prennent les macromolécules au voisinage de l'interface perturbe localement cette région. Cette perturbation se propage vers la surface libre en se transmettant d'une monocouche à une autre. Son effet s'atténue légèrement au passage d'une monocouche et s'annule au bout d'un certain nombre. Ce réarrangement des chaînes à l'interface réduit considérablement la mobilité des chaînes et conduit à une augmentation de T_g sur une épaisseur estimée à 50 nm. Comme l'épaisseur des films diminue, la contribution de cette perturbation augmente et son effet sur la valeur moyenne de la T_g du film total également.

Cet effet est le résultat des forces d'interaction (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, ...) qui s'établissent entre le polymère et le substrat et est d'autant plus important que l'interaction est forte [17]. Dans notre cas, la résine utilisée est principalement formée d'un copolymère à base de PHS et les interactions à l'origine de l'augmentation de T_g sont principalement dues à l'établissement de liaisons hydrogène entre les monomères des macromolécules et le substrat. En effet, nous savons qu'il existe en surface d'un oxyde natif des groupements silanols (~ 4 sites $Si-OH$ par nm^2) avec lesquels les monomères peuvent établir des liaisons hydrogènes. Ces liaisons sont de faible énergie mais elles se répètent autant de fois qu'il y a de monomères sur la chaîne. De par l'additivité de ses forces, l'énergie

résultante peut atteindre des valeurs très importantes. Cette propriété, associée à l'allongement des macromolécules le long de l'interface, améliore fortement le réseau de liaisons hydrogène et réduit considérablement la mobilité des chaînes à l'interface.

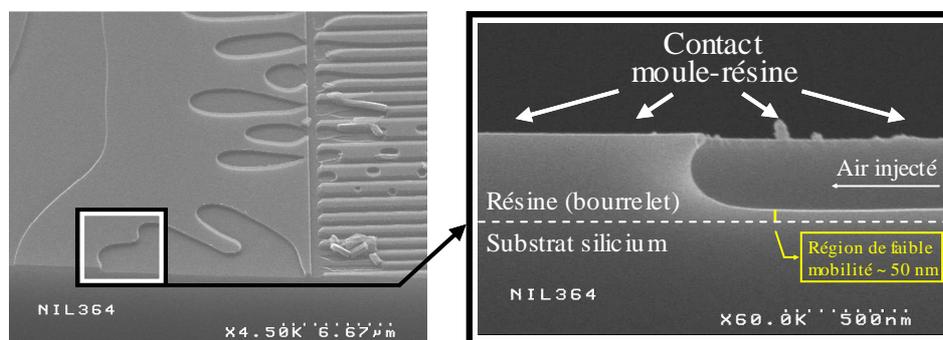


Figure 2.29 - Observation des instabilités de Saffman-Taylor lorsque l'impression est réalisée à l'air.

Une preuve de l'existence d'une région de grande viscosité à l'interface solide est présentée sur la Figure 2.29. Sur cette figure, on peut voir des instabilités de Saffman-Taylor [42]. Une telle instabilité apparaît lorsqu'un fluide moins visqueux déplace un fluide plus visqueux dans une cellule de Hele-shaw (cellule constituée de deux plateaux parallèles). En nanoimpression, nous observons ces instabilités lorsque l'impression est réalisée à l'air. Dans ce cas, l'air resté piégé dans les cavités du moule peut être comprimé puis injecté dans le bourrelet⁹ de matière fondue. Sur la vue en coupe de l'instabilité, on peut voir qu'il reste à l'interface une fine couche de résine de 50 nm environ (épaisseur mesurée sur l'ensemble des instabilités). Contrairement à la partie supérieure du bourrelet, cette couche, moins mobile, n'a pu être déplacée par l'air. Cette observation expérimentale confirme l'existence d'une fine couche de faible mobilité au voisinage de l'interface (~ 10 monocouches).

2.4 Conclusion

Les polymères sont utilisés en nanoimpression sous la forme de films minces de quelques dizaines de nanomètres. Déposés par centrifugation à partir d'une solution liquide, ils contiennent après recuit une fraction volumique de solvant de quelques pourcents. En présence de ce solvant résiduel, nous constatons qu'il est possible de réaliser des impressions à des températures plus faibles. Nos pressages ont également montré qu'un amincissement des films nécessitait une augmentation des températures d'impression. Ces observations trouvent leur explication dans la valeur de T_g qui est influencée à la fois par la concentration de solvant et l'accentuation des effets de surface et d'interface dans les films fins. Dans ce chapitre, nous avons déterminé par FTIR la fraction volumique de solvant contenue dans des films de NEB22 de différentes épaisseurs (40 nm à 390 nm) et recuits à 110°C pendant des temps variables. De tels films contiennent une fraction volumique de solvant comprise entre 0 et 5 % selon le temps de recuit et l'épaisseur du film. Par exemple, un film épais recuit 2 min a une fraction volumique de solvant plus importante qu'un film fin ou qu'un film recuit plus longtemps. Les premiers essais de mesure de la température de transition vitreuse ont été

⁹ La résine expulsée par les motifs imprimés forme autour de ces derniers un bourrelet de matière plus ou moins épais. Au cours de l'impression, il arrive que le moule entre en contact avec cette matière excédentaire et forme avec le substrat un canal linéaire et mince de résine.

réalisés par MT-DSC, DMA et DEA. Certaines de ces méthodes, comme la MT-DSC et la DMA, ne sont pas adaptées à l'étude des films minces supportés. Quant à l'analyse diélectrique, des problèmes dans sa mise en oeuvre ont abouti à un manque de reproductibilité des résultats. L'ellipsométrie spectroscopique s'est avérée être une méthode efficace et adaptée à l'analyse de films minces supportés. Les valeurs de T_g obtenues ont été confrontées aux valeurs de θ_v . Pour des films d'épaisseur supérieure à 100 nm, nous avons montré que l'augmentation de la température de transition vitreuse est directement liée à la diminution de la fraction volumique de solvant. Nous avons également observé cette augmentation pour des films minces dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm. Ces films contiennent peu voire plus de solvant et l'évaporation n'explique pas l'augmentation de T_g qui est observée ici. Il semble que les effets de surface soient à l'origine de ce comportement qui s'amplifie lors de l'amincissement des films. Ils sont alors plus sensibles à la force des interactions polymère-substrat. Dans notre cas, la portée de cet effet est d'environ 50 nm et on l'attribue aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogène qui s'établissent entre le substrat et le polymère. L'ellipsométrie a également permis de détecter, vers 50°C, une seconde température de transition vitreuse, indépendante de l'épaisseur du film. Des impressions ont montré qu'il s'agissait probablement de la température de transition vitreuse de la surface du film.

Bibliographie

- 1 **G.W. Ehrenstein, F. Montagne**
Matériaux polymères : Structure, propriétés et applications
Hermes Science Publications, Paris (2000)
- 2 **M. Fontanille, Y. Gnanou**
Structure moléculaire et morphologie des polymères
Techniques de l'ingénieur, Doc. A 3042
- 3 **M.F. Ashby, D.R.H. Jones**
Matériaux, tome 2 : Microstructure et mise en forme
Dunod, Paris (1991)
- 4 **D.J. Williams**
Polymer Science and Engineering
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1971)
- 5 **J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory**
Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films
Europhys. Lett. **27** (1), 59-64 (1994)
- 6 **J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory**
Interface and surface effects on the glass transition temperature in thin polymer films
Faraday Discuss. Chem. Soc. **98**, 219-230 (1994)
- 7 **J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Dutcher**
Interface and chain confinement effects on glass transition temperature of thin polymer films
Phys. Rev. E **56** (5), 5705-5716 (1997)
- 8 **J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Stevens, J.R. Dutcher**
Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films
Phys. Rev. Lett. **77** (10), 2002-2005 (1996)
- 9 **D.S. Fryer, R.D. Peters, E.J. Kim, J.E. Tomaszewski, J.J. de Pablo, P.F. Nealey**
Dependence of the glass transition temperature of polymer films on interfacial energy and thickness
Macromolecules **34**, 5627 (2001)
- 10 **W.E. Wallace, J.H. van Zanten, W.L. Wu**
Influence of impenetrable interface on a polymer glass transition temperature

-
- Phys. Rev. E **52**(4), R3329-R3332 (1995)
- 11 **J.H. van Zanten, W.E. Wallace, W.L. Wu**
Effect of strongly favourable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin films
Phys. Rev. E **53** (3), R2053-R2056 (1996)
- 12 **G.B. De Maggio, W.E. Frieze, D.W. Gidley, M. Zhu, H.A. Hristov, A.F. Yee**
Interface and surface effects on the glass transition in thin polystyrene films
Phys. Rev. Lett. **78** (8), 1524-1527 (1997)
- 13 **K.F. Mansfield, D.N. Theodorou**
Atomistic simulation of a glassy polymer surface
Macromolecules **23**, 4430-4445 (1990)
- 14 **K.F. Mansfield, D.N. Theodorou**
Molecular dynamics simulation of a glassy polymer surface
Macromolecules **24**, 6283-6294 (1991)
- 15 **J. Baschnagel, K. Binder**
On the influence of hard walls on structural properties in polymer glass simulation
Macromolecules **28**, 6808-6818 (1995)
- 16 **J. Baschnagel, K. Binder**
Dynamics of glassy polymer melts in confined geometry: a Monte Carlo simulation
J. Phys. I **6**, 1271-1294 (1996)
- 17 **J.A. Torres, P.F. Nealey, J.J. de Pablo**
Molecular simulation of ultrathin polymeric films near the glass transition
Phys. Rev. Lett. **85**, 3221-3224 (2000)
- 18 **K. Tanaka, A. Taura, S.-R. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama**
Molecular weight dependence of surface dynamic viscoelastic properties for the monodisperse polystyrene film
Macromolecules **29**, 3040-3042 (1996)
- 19 **G.F. Meyers, B.M. De Koven, J.T. Seitz**
Is the molecular surface of polystyrene really glassy?
Langmuir **8**, 2330-2335 (1992)
- 20 **Y.C. Jean, R. Zhang, H. Cao, J.-P. Yuan, C.-M. Huang, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar**
Glass transition of polystyrene near the surface studied by slow-positron-annihilation spectroscopy
Phys. Rev. B **56** (14), R8459-R8462 (1997)
- 21 **T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara**
Surface molecular motion of the monodisperse polystyrene
Macromolecules **30**, 280-285 (1997)
- 22 **A.M. Mayes**

-
- Glass transition of amorphous polymer surface*
Macromolecules **27**, 3114-3115 (1994)
- 23 **P. Doruker, W.L. Mattice**
Mobility of the surface and interior of thin films composed of amorphous polyethylene
Macromolecules **32**, 194-198 (1999)
- 24 **P. Doruker, W.L. Mattice**
Segregation of chain ends is a weak contributor to increased mobility at free polymer surfaces
J. Phys. Chem. B **103**, 178-183 (1999)
- 25 **J.A. Forrest, J. Mattson**
Reductions of the glass transition temperature in thin polymer films: probing the length scale of cooperative dynamics
Phys. Rev. E **61** (1), R53 - R56 (2000)
- 26 **E. Donth**
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **34**, 2881(1996)
- 27 **U. Okoroanyanwu**
Thin film instabilities and implications for ultrathin resist processes
J. Vac. Sci. Technol. B **18** (6), 3381-3387 (2000)
- 28 **F. Lazzarino, J.-H. Tortai, P. Schiavone, C. Gourgon, N. Rochat**
Characterization of Si supported thin resist films by spectroscopic ellipsometry and FTIR
A paraître dans Microelectronic Engineering
- 29 **James E. Stewart**
Infrared Spectroscopy : Experimental Methods and Techniques
Marcel Dekker, New York (1970)
- 30 **P.J. Paniez, S. Brun, S. Derrough**
Modulated Temperature DSC (MT-DSC) : A new technique for the extensive thermal characterization of complex chemically amplified systems
Proc. SPIE vol. **3049**, 168-177 (1997)
- 31 **T. Murayama**
Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials
Material Science Monographs 1, Elsevier: N.Y. (1978)
- 32 **L.W. Hill, K. Kozlowski**
Coat. Technol. **59**, N° 751, 63-71 (1987)
- 33 **C. Vallée**
Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon
Thèse de doctorat, Université de Nantes (1999)
- 34 **R.M.A. Azzam, N.M. Bashara**

-
- Ellipsometry and Polarized Light*
North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1977)
- 35 **H.G. Tompkins**
A User's Guide to Ellipsometry
Academic Press, Boston (1993)
- 36 **P. Revol**
Etude de la porosité de différentes couches à faible constante diélectrique : «Ultra Low-k»
Rapport de stage CEA-LETI, Grenoble (2001)
- 37 **G. Beaucage, R.J. Composto, R.S. Stein**
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **30**, 131 (1993)
- 38 **O.K.C. Tsui, T.P. Russel, C.J. Hawker**
Effect of interfacial interactions on the glass transition of polymer thin films
Macromolecules **34**, 5535-5539 (2001)
- 39 **D.J. Pochan, E.K. Lin, S.K. Satija, W.-L. Wu**
Thermal Expansion of supported thin polymer films : A direct comparison of free surface vs total confinement
Macromolecules **34**, 3041-3045 (2001)
- 40 **K.J. Beverley, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher**
Evaporation rates of structured and non-structured liquid mixtures
Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 4173-4177 (2000)
- 41 **J. Kraus, P. Müller-Buschbaum, T. Kuhlmann, D.W. Schubert, M. Stamm**
Confinement effects on the chain conformation in thin polymer films
Europhys. Lett. **49** (2), 210-216 (2000)
- 42 **P.G. Saffman, G.I. Taylor**
The penetration of a fluid into a porous medium or a Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid
Proc. R. Soc. London, Ser. A **245**, 312 (1958)

Chapitre 3

Uniformité des Pressages et

Déformation du Moule

La qualité d'un pressage est fonction de différents critères dont le principal est l'uniformité. Ici, ce terme renvoie à l'uniformité de l'épaisseur résiduelle sur l'ensemble de la surface imprimée. Elle est essentielle car elle garantit le respect des dimensions critiques lors du transfert des motifs par gravure plasma. Cependant, nous allons voir qu'il est très difficile, voire impossible, d'obtenir un pressage complètement uniforme car l'épaisseur résiduelle est une fonction croissante de la densité des zones à imprimer. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'impression de réseaux périodiques et aperiodiques et nous montrerons comment la densité contrôle l'épaisseur résiduelle. Nous examinerons également l'uniformité à l'échelle d'un substrat de 200 mm de diamètre et enfin, nous nous intéresserons aux déformations du moule et à ses conséquences (inhomogénéité de l'épaisseur résiduelle, dégradation du moule ou de la surface du film de résine...).

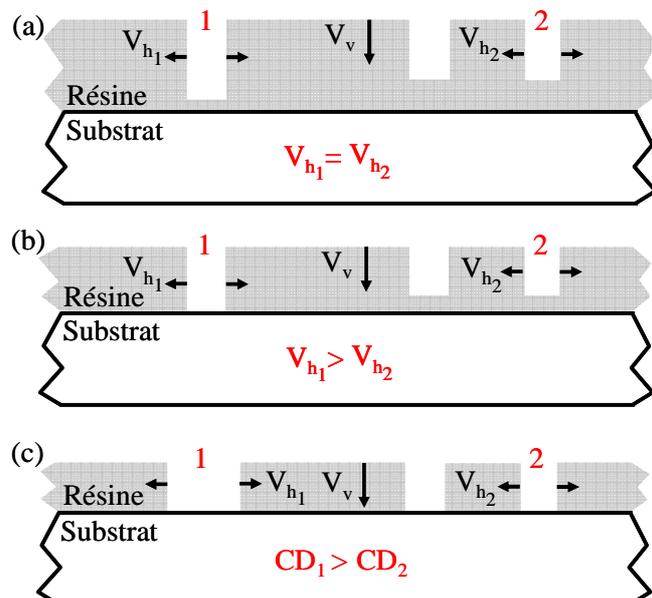
3.2 Pressages et uniformité

3.2.1 Introduction

La recherche de l'uniformité de l'épaisseur résiduelle à l'échelle de l'échantillon est un point essentiel dans le développement d'un procédé de nanoimpression. Si l'épaisseur résiduelle est homogène alors son retrait se fera de manière identique sur tout l'échantillon. Dans le cas contraire, il conduira à une perte de cote au niveau des zones de faibles épaisseurs résiduelles.

Au cours d'une étape de gravure, les motifs de résine sont gravés simultanément dans les directions horizontale et verticale à des vitesses V_h et V_v constantes (cf. Figure 3.1 (a)). L'anisotropie de la gravure étant essentielle à ce niveau, on optimise le procédé tel que la composante horizontale de la vitesse soit réduite à son minimum. Il existe cependant une légère gravure latérale des motifs. Au cours de la gravure, les épaisseurs résiduelles les plus petites sont retirées en premier tandis que les plus épaisses nécessitent un temps de gravure supplémentaire (cf. Figure 3.1 (b)). C'est durant ce temps supplémentaire qu'une perte de cote apparaît au niveau des zones déjà gravées (cf. Figure 3.1 (c)). L'uniformité de l'épaisseur résiduelle est donc, pour cette raison, essentielle. Elle est un gage de la qualité de l'impression et favorise le respect des dimensions lors du transfert des motifs dans le substrat sous-jacent. Nous allons voir que, malheureusement, l'uniformité est difficile à atteindre.

Figure 3.1 - Gravure d'épaisseurs résiduelles différentes : (a) Début de la gravure ($V_{h1} = V_{h2}$), (b) Retrait de l'épaisseur résiduelle la plus petite ($V_{h1} > V_{h2}$), (c) Fin de la gravure ($CD_1 > CD_2$).



3.2.2 Quelques résultats expérimentaux

3.2.2.1 Uniformité à l'échelle des motifs

a Dans un réseau périodique

L'évaluation de l'uniformité d'un pressage passe par l'observation de l'épaisseur résiduelle sur l'ensemble de la zone imprimée. Nous la mesurons généralement par microscopie électronique à balayage sur la section des motifs étudiés. Dans le cas présent, nous allons nous intéresser à l'impression de réseaux périodiques de différentes dimensions (cf. descriptif du moule XPS en annexe 1). Chacun d'eux est limité par des zones non imprimées. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux réseaux ayant des lignes de largeur constante égale à 500 nm. Les impressions sont réalisées dans un film de NEB22 recuit 2 mn à 110°C. Les conditions de pressage (pression P, température T et temps t), l'épaisseur du film de NEB22 ainsi que la profondeur de gravure du moule seront indiqués dans les différentes parties.

- **Effet de bord**

La Figure 3.2 présente la variation de l'épaisseur résiduelle dans un réseau périodique ($L = S = 500$ nm) en fonction de la position des différentes lignes. La première, située au bord du réseau, correspond à l'origine de notre axe. La figure montre qu'il existe à cet endroit une diminution de l'épaisseur résiduelle. On peut voir que cette chute, de 60 nm environ, s'atténue lorsque l'on s'éloigne du bord. On atteint, au bout de 50 μm , une valeur constante de l'épaisseur résiduelle. Celle-ci est stable jusqu'à l'autre extrémité du réseau où le phénomène se reproduit. Ici, l'épaisseur initiale du film est de 460 nm, ce qui explique pourquoi les épaisseurs résiduelles sont très élevées. L'amplitude et la portée de cet effet de bord dépendent des conditions de pressages (T, P, t) et de la densité des motifs. Pour cette raison et les besoins de l'étude, toutes nos mesures ont été réalisées au centre des réseaux, là où l'épaisseur résiduelle est constante.

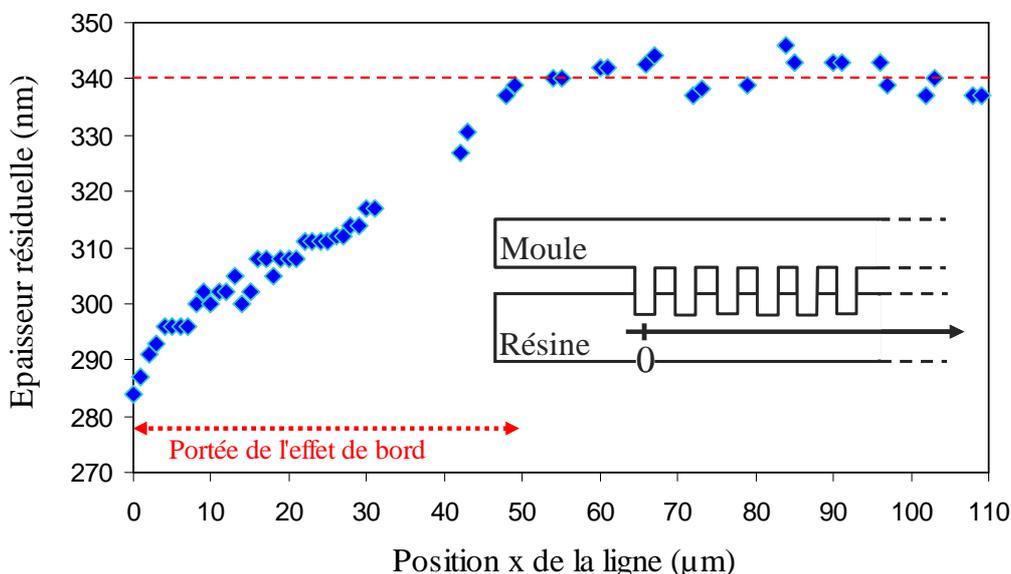


Figure 3.2 - Variation de l'épaisseur résiduelle dans un réseau périodique en fonction de la position de la ligne. Ce pressage a été réalisé avec un film de 460 nm de NEBR2 (polymère pur en solution, sans agent réticulant) à 160°C, 50 bar pendant 5 mn [1].

- **Influence de la densité des motifs**

Premier régime de pressage : le remplissage est incomplet

La Figure 3.3 présente la variation de l'épaisseur résiduelle avec le rapport L/S (où L désigne la largeur d'une ligne du moule, fixée ici à 500 nm et S renvoie à l'espacement entre les lignes qui varie de 0,4 μm à 1,7 μm) pour trois températures de pressage (100°C, 120°C et 140°C). Ce film a une température de transition vitreuse de 90°C et commence à réticuler vers 140 °C (cf. chapitre 2). Le temps de pressage est fixé à 5 mn et la pression à 15 bar. La profondeur de gravure du moule h_{moule} est de 220 nm et l'épaisseur initiale de résine h_i de 230 nm.

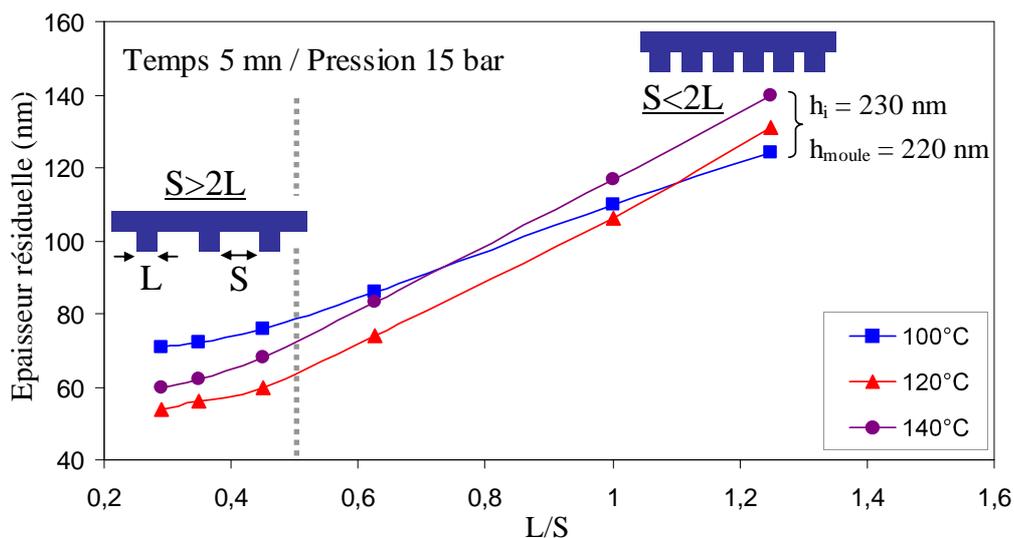


Figure 3.3 - Variation de l'épaisseur résiduelle avec le rapport L/S. Les pressages sont réalisés à 15 bars pendant 5 mn pour différentes températures de pressage dans un film de NEB22 de 230 nm d'épaisseur. La profondeur de gravure du moule est de 220 nm.

Cette figure montre que l'épaisseur résiduelle varie comme une fonction croissante et quasi-linéaire de la densité des réseaux (i.e. le rapport L/S). Ce résultat est le reflet du comportement du polymère face à la déformation. En effet, lorsque le réseau progresse dans l'épaisseur du film, le polymère s'oppose à cette progression avec une force qui est proportionnelle à la surface pressée donc, dans le cas de lignes à L : plus la surface à imprimer est grande et plus la résistance est importante. Par conséquent, les épaisseurs résiduelles sont d'autant plus petites que la densité des réseaux est faible. Il existe donc une forte corrélation entre l'épaisseur résiduelle et la densité des motifs à imprimer.

La courbe réalisée à 140°C présente des épaisseurs résiduelles plus grandes que celle réalisée à 120°C. Ce comportement est dû à la réticulation du film qui débute vers 140°C. Cela le rend plus visqueux et donc moins déformable. Ces deux courbes ont une évolution semblable et présentent un changement de pente quand $L/S = 0,5$. Ce comportement sera expliqué dans le paragraphe suivant. Par contre, ce changement de pente n'est pas observé sur la courbe réalisée à 100°C, ce qui n'est pas expliqué.

En regardant de plus près les courbes réalisées à 120°C et 140°C, on constate l'apparition de deux comportements différents : le premier pour $L/S < 0,5$ (i.e. aux grands espacements) et le second pour $L/S > 0,5$ (i.e. aux petits espacements). Nous avons vérifié que dans tous les cas, nous sommes dans une situation où le remplissage des motifs du moule est incomplet. Dans cette phase de remplissage, il semble qu'aux grands espacements, les épaisseurs résiduelles ne dépendent que de la densité des réseaux alors qu'aux petits

espacements, le changement observé semble être le résultat d'une contribution supplémentaire. Dans le premier cas, le polymère expulsé évolue librement dans un espace relativement large alors que dans le second cas, il est poussé dans un espace restreint, ce qui ralentit la progression du moule. On explique ce phénomène en utilisant la loi de Darcy qui traduit l'écoulement unidirectionnel d'un fluide de viscosité η dans un milieu poreux de perméabilité K (proportionnel à S dans notre cas) et de section A (la surface du réseau). Cette loi s'écrit [2]:

$$Q = \frac{K}{\eta} A \frac{\Delta P}{l} \quad (3.1)$$

où Q est le débit volumique, ΔP est le gradient de pression et l la distance de l'écoulement. On voit ainsi que le débit décroît rapidement lorsque l'espacement diminue. C'est probablement ce qui explique le changement de pente observé lorsque $S < 2L$. On atteint aux densités les plus élevées des épaisseurs résiduelles au moins deux fois plus grandes que celles obtenues aux faibles densités. En résumé, on devient plus sensible aux effets de la densité lorsque $S < 2L$. Cependant, nous n'expliquons pas pourquoi la rupture de pente se produit à $S = 2L$. Nous allons voir que ce comportement est aussi vrai dans le cas de réseaux apériodiques.

Second régime de pressage : le remplissage est complet

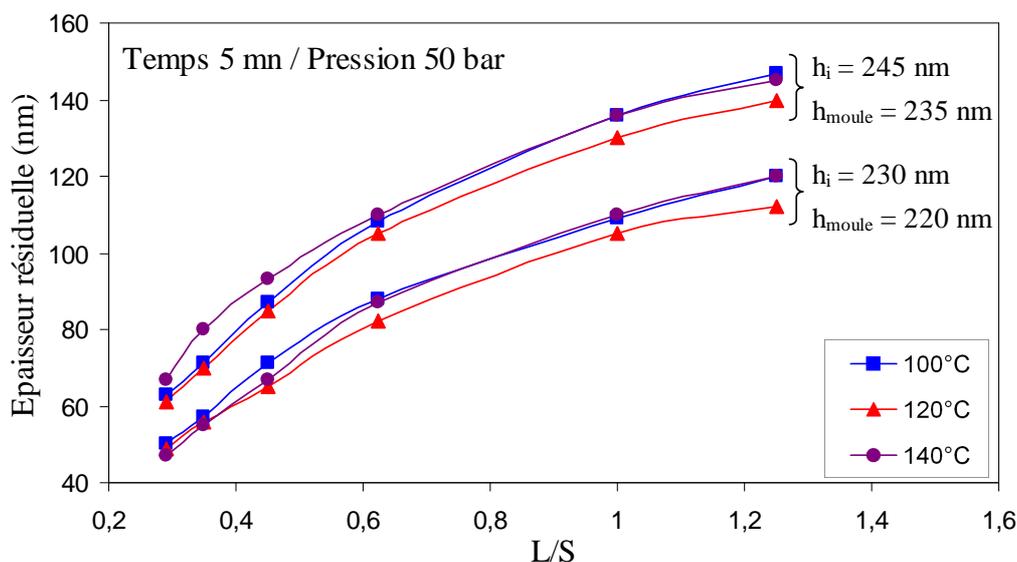


Figure 3.4 - Variation de l'épaisseur résiduelle avec le rapport L/S. Les pressages sont réalisés à 50 bars pendant 5 mn pour différentes températures de pressage dans deux films de NEB22 de 230 nm et de 245 nm d'épaisseur. Pour les moules, deux profondeurs de gravure ont été utilisées : 220 nm et 235 nm.

La Figure 3.4 présente la variation de l'épaisseur résiduelle avec le rapport L/S pour trois températures de pressage (100°C, 120°C et 140°C). Le temps de pressage est maintenu à 5 mn mais la pression est cette fois fixée à 50 bars. Nous avons réalisé une première série de pressages avec le moule et le film de résine utilisés pour les impressions à 15 bar (cf. Figure 3.3). Une seconde série a été réalisée en changeant la profondeur de gravure du moule et l'épaisseur initiale du film de résine.

Comme précédemment et pour des raisons identiques, on voit l'épaisseur résiduelle augmenter avec la densité du réseau. Cependant, les courbes montrent clairement qu'à 50 bar le régime d'impression établi est différent de celui à 15 bar. Ce régime peut être modélisé par une fonction simple qui dépend de l'épaisseur initiale du film de résine (h_i) et de la profondeur de gravure du moule (h_{moule}). Cette fonction s'écrit sous la forme suivante et est vérifiée pour les deux séries de pressages :

$$h_r = h_i - \frac{h_{\text{moule}}}{1 + \frac{L}{S}} \quad (3.2)$$

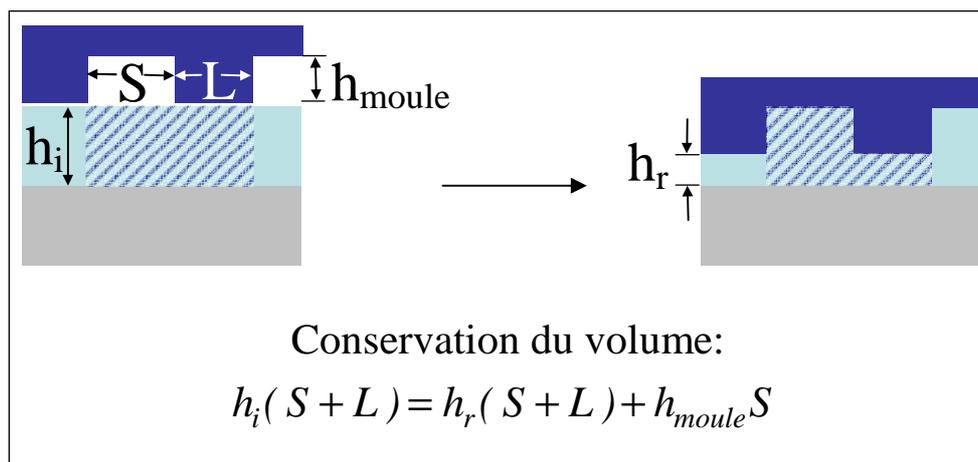


Figure 3.5 - Remplissage complet des cavités du moule et conservation du volume de matière.

Notons que cette équation extrêmement simple ne fait intervenir aucun paramètre propre à la résine ou aux conditions de pressage comme la viscosité, le temps de pressage, la température, la pression ou encore sa vitesse d'application. Cela montre que l'état visualisé ici est un état final qui ne dépend plus que de la profondeur du moule, de sa densité et de l'épaisseur initiale du film de résine. Contrairement au cas précédent, le remplissage des réseaux est ici complet et l'équation traduit ici simplement la conservation du volume de matière. Pour s'en assurer, il suffit d'écrire cette équation de conservation sur une période du moule, comme nous l'avons fait sur la Figure 3.5. En exprimant h_r en fonction des autres paramètres, nous retrouvons l'équation 3.2. Ainsi, l'épaisseur résiduelle varie comme une fonction croissante de la densité. Ce résultat s'explique en considérant qu'une augmentation de densité (i.e. diminution des espaces entre les lignes) traduit simplement une diminution de la capacité d'accueil du polymère évacué par les lignes. Aussi, tant que l'espace n'est pas rempli, le polymère expulsé trouve où se loger mais dès que celui-ci est comblé, le polymère ne parvient plus à s'écouler et le moule est freiné. Nous trouvons alors des épaisseurs résiduelles petites aux densités les plus faibles et inversement. Dans ce régime, l'augmentation de la température (de 100 à 140°C) n'a d'ailleurs que peu d'effet : une fois les motifs remplis, le moule est stoppé malgré la diminution de la viscosité. En réalité, pour permettre au moule de progresser encore, il faut déplacer le polymère sur de plus longues distances (au-delà des réseaux), ce qui est très difficile à réaliser, même avec un film quasi-liquide.

Afin de résoudre ce problème de non uniformité, on peut par exemple modifier le design du moule en ajoutant des zones « réservoirs » (un moule plus profond par exemple) ou des motifs « fictifs » autour des zones à imprimer. On peut aussi apporter à chaque zone un

volume de matière lié à la densité des motifs. C'est d'ailleurs cette méthode qui est utilisée par Molecular Imprints Inc. (MII) pour leurs équipements utilisant la technologie UV-NIL [3]. Leur technique consiste à déposer sur le substrat des gouttes de monomères (solutions liquides polymérisables sous UV) dont le volume est fonction de l'espace à remplir¹. Le moule est mis en contact avec le liquide qui monte par capillarité dans les cavités (pression < 1 psi²) et un flash UV vient activer la polymérisation de la solution. Parmi d'autres avantages, cette méthode permet d'accéder à l'uniformité des épaisseurs résiduelles sur l'ensemble de la zone imprimée.

- **Influence de la température**

Sur la Figure 3.3, nous pouvons remarquer que la température de pressage semble n'avoir que peu d'effet sur les valeurs des épaisseurs résiduelles. En effet, on s'attend à voir apparaître à 100°C des épaisseurs résiduelles bien plus grandes qu'à 120°C ou qu'à 140°C, ce qui n'est pas le cas ici puisque pour une densité donnée, la variation globale de h_r est faible. Il a été montré avec l'utilisation de polymères de plus haut poids moléculaire, que ce comportement particulier est lié à la résine utilisée ($M_w \sim 3 \text{ kg.mol}^{-1}$) [4]. A cause de son faible poids moléculaire, les variations de la viscosité de cette résine avec l'augmentation de la température ne sont pas significatives. Par conséquent, la valeur des épaisseurs résiduelles est peu sensible aux changements de température (pour $T > T_g$).

- **Influence du temps de pressage**

Nous avons représenté sur la Figure 3.6 les valeurs des épaisseurs résiduelles (obtenues à 120°C (a) et à 140°C (b)) en fonction du rapport L/S. Nous y comparons les courbes réalisées à 15 bars pour des temps de pressage variables (5 mn, 15 mn et 30 mn) et les courbes réalisées à 50 bars pour un temps de pressage de 5 mn. Nous remarquons, quelle que soit la température de pressage, que le temps a pour effet de modifier le régime d'impression établi à 15 bars et de l'amener vers le régime d'impression établi à 50 bars. Les changements s'opèrent principalement dans les réseaux denses entre 5 mn et 15 mn de pressage et nous constatons qu'au-delà de 15 mn (Figure 3.6 (b), courbe 140°C / 30 mn / 15 bars), le système tend vers un état que nous avons qualifié ci-dessus d'état final, défini par l'équation (3.2). Dans la partie peu dense où $L/S < 0,4$, on peut voir qu'un temps de pressage de 30 mn n'est pas encore suffisant pour atteindre complètement cet état. Afin de permettre un remplissage complet de ces motifs, il faudrait augmenter soit le temps de pressage, soit la pression de travail, soit la température. Ici, il n'est pas possible de travailler au-delà de 140°C car la réticulation de la résine la rend plus visqueuse, ce qui va contrebalancer l'effet de la température. De plus, des températures, des pressions ou des temps de pressages élevés rendent la technique beaucoup moins attractive. Il semble alors plus intéressant de travailler avec des films quasi-liquides ou encore des gouttes de monomères à la manière de Molecular Imprints Inc.

¹ Le système de dispense embarqué dans les équipements distribués par MII est capable de distribuer des gouttes de moins de 5 nL en volume.

² psi : pounds per square inch (1 bar = 14,7 psi).

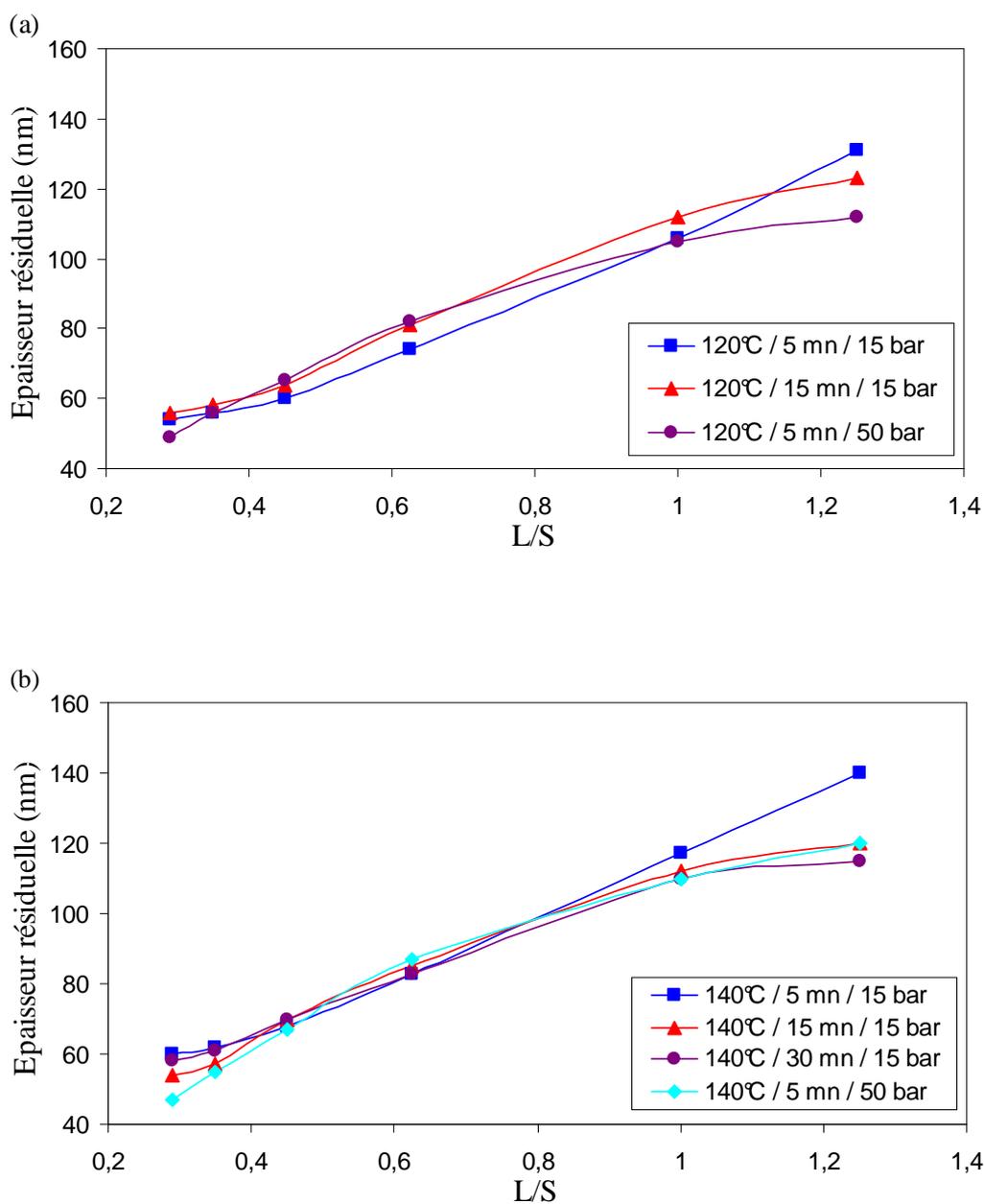
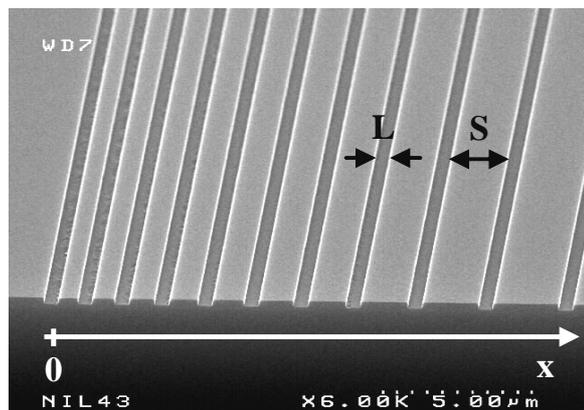


Figure 3.6 - Influence du temps de pressage : (a) à 120°C et (b) à 140°C. Les pressages sont réalisés dans un film de NEB22 de 230 nm d'épaisseur. La profondeur de gravure du moule est de 220 nm.

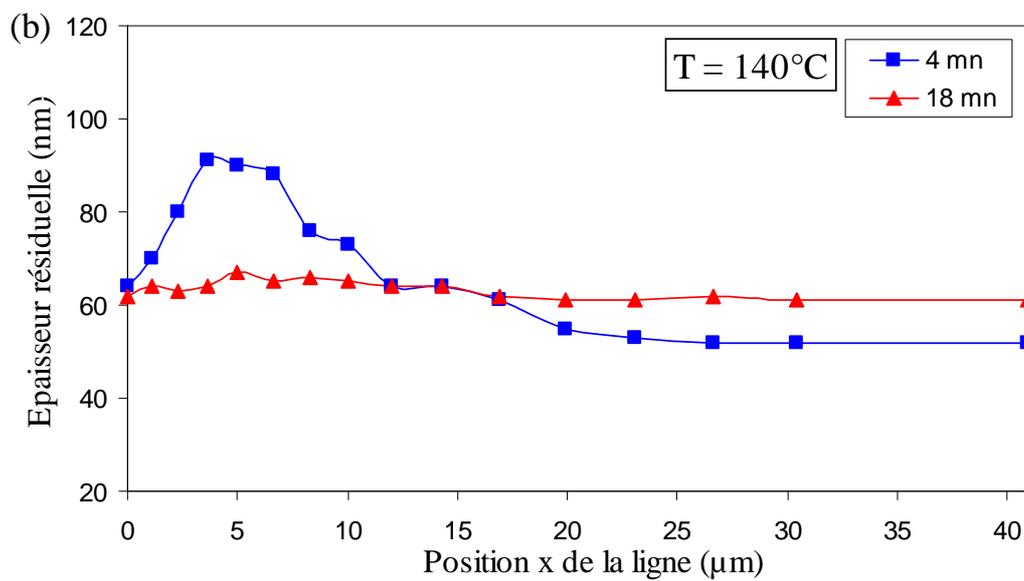
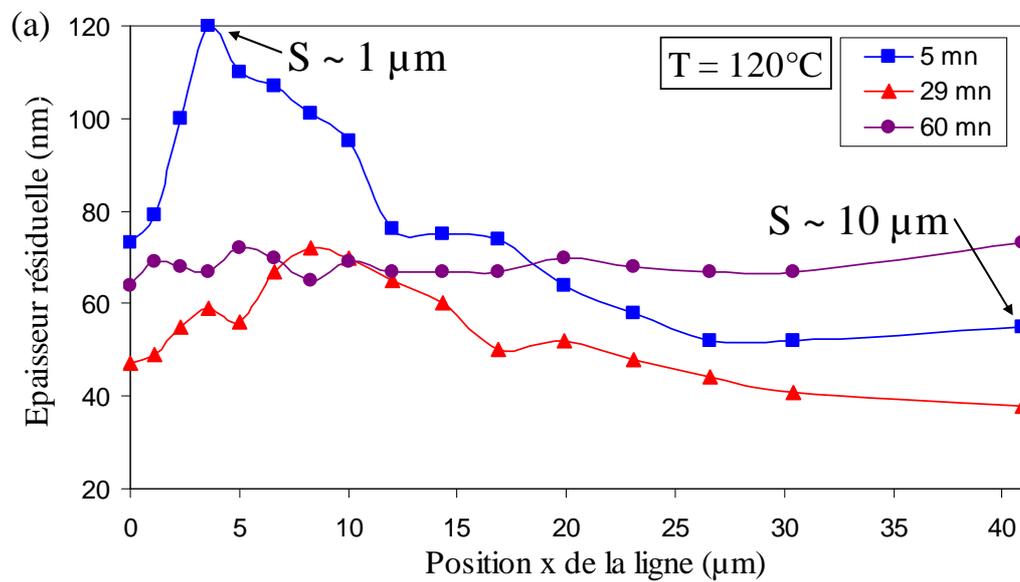
b Dans un réseau aperiodique

L'analyse réalisée sur les réseaux périodiques apporte une information importante sur le comportement de zones de densité différente face à l'impression. En effet, nous venons de voir que l'épaisseur résiduelle est proportionnelle au rapport L/S. On imagine alors sans peine la complexité de ce comportement lors de l'impression d'une zone contenant des densités différentes. Le réseau aperiodique présenté ci-dessous en est un exemple.

Figure 3.7 - Impression d'un réseau aperiodique dans un film de NEB22. La largeur L des lignes est de 500 nm et l'espacement S est variable ($0,6 \mu\text{m} < S < 10 \mu\text{m}$).



On montre sur la Figure 3.7 le résultat obtenu après le pressage d'un réseau aperiodique dans des conditions standard. Les lignes, seize au total, ont une largeur constante L de 500 nm. L'espacement S entre chacune d'elles est variable et on passe d'un espace de $0,6 \mu\text{m}$ entre les deux premières lignes ($x_1 = 0$ et $x_2 = 1,1 \mu\text{m}$) à un espace de $10 \mu\text{m}$ entre les deux dernières. Le réseau est reproduit plusieurs fois sur une distance de 4 mm ; chaque réseau étant séparé de son voisin par une zone non-imprimée de $10 \mu\text{m}$ de large. L'épaisseur résiduelle est mesurée sur la section du réseau et son évolution pour différentes températures et temps de pressage est présentée en fonction de la position x de la ligne sur la Figure 3.8. Pour ces essais, la pression est fixée à 50 bar et l'impression est réalisée dans un film de NEB22 de 245 nm d'épaisseur, recuit 2 mn à 110°C . Les trois courbes de la Figure 3.8 (a) ont été obtenues à une température de 120°C . Elles correspondent toutes trois à un temps de pressage différent de 5 mn , 29 mn et 60 mn . On peut noter qu'à cette température, un pressage plus court ($< 30 \text{ mn}$) conduit à une dispersion importante de l'épaisseur résiduelle. Comme nous l'avons vu précédemment, cette dispersion est le résultat du changement de densité avec la position de la ligne ; notons d'ailleurs qu'elle tend vers un maximum quand S diminue et se rapproche de $2L$. C'est aux temps courts que cette dispersion est la plus forte mais elle s'atténue avec le temps de pressage ou l'augmentation de la température (Figure 3.8 (b)). L'uniformité est alors atteinte au bout d'un temps plus court. Il est de 60 mn pour un pressage à 120°C ($T_g + 30^\circ\text{C}$) et de 18 mn pour un pressage à 140°C ($T_g + 50^\circ\text{C}$). Ce résultat traduit la diminution de viscosité du polymère avec la température. Cette chute de viscosité favorise les déplacements locaux de matière qui mènent alors plus rapidement à l'uniformité. Les pressages à 160°C ne permettent pas d'atteindre l'uniformité en un temps plus court (Figure 3.8 (c)). En effet, à cette température il y a activation thermique du processus de réticulation. Cela rigidifie le matériau et bloque le mécanisme d'uniformisation. Des pressages réalisés dans le polymère pur, sans agent réticulant, ont montré que l'état uniforme peut être obtenu à des températures supérieures à 160°C (cf. Figure 3.9). Cet état est permis grâce, il est vrai, à l'absence de réticulation mais il est surtout lié à la très faible viscosité du polymère à ces hautes températures (50°C à 90°C au dessus de T_g). L'uniformisation à 5 mn 140°C montre d'ailleurs que cette formulation sans agent réticulant est moins visqueuse que la NEB22 à la même température.



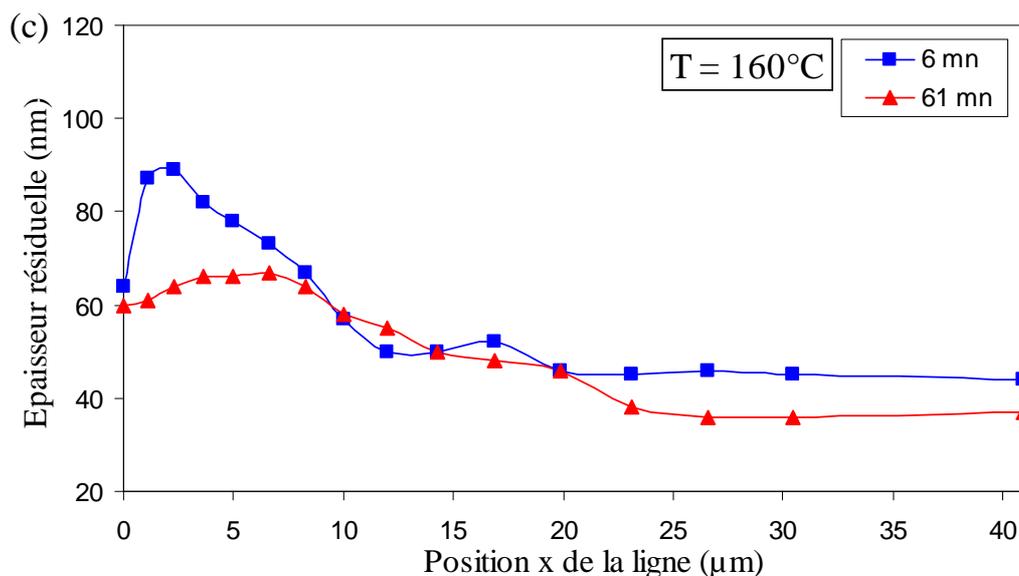


Figure 3.8 - Variation de l'épaisseur résiduelle dans un réseau aperiodique pour différentes conditions d'impression : (a) 5 mn, 29 mn et 60 mn à 120°C / 50 bar ; (b) 4 mn et 18 mn à 140°C / 50 bar ; (c) 6 mn et 61 mn à 160°C / 50 bar. Les pressages ont été réalisés dans un film de NEB22 de 245 nm recuit 2 mn à 110°C, la profondeur du moule est de 235 nm [1, 4].

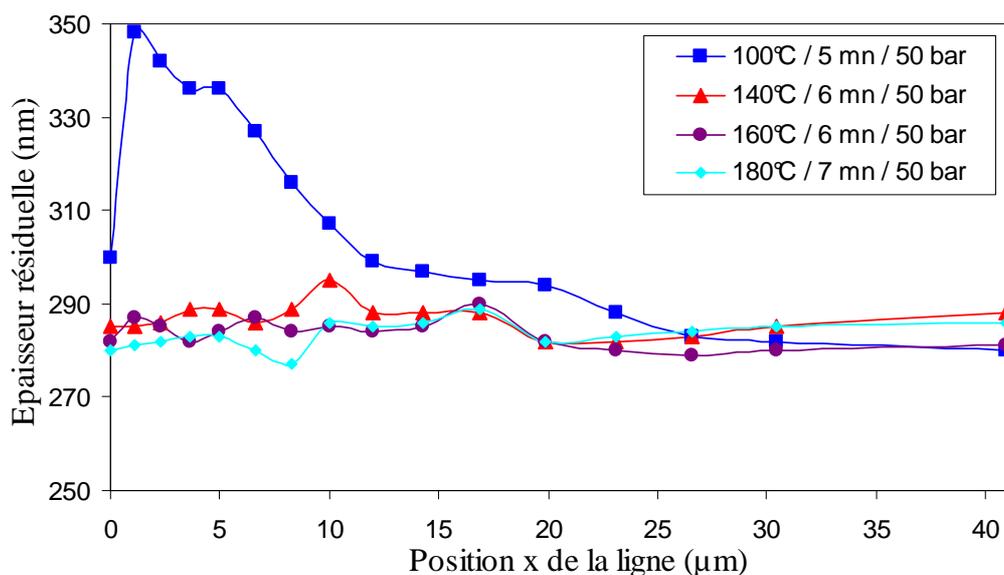


Figure 3.9 - Variation de l'épaisseur résiduelle dans un réseau aperiodique pour différentes conditions d'impression. Les pressages sont réalisés dans un film de NEBR2 de 460 nm.

La Figure 3.10 est une description des mécanismes d'impression d'une zone de densités multiples. Elle montre comment le moule déclenche un mouvement local de matière qui permet l'uniformisation. Dès l'application de la pression, les motifs commencent à pénétrer dans le film de polymère fondu (cf. Figure 3.10 (1)). Les zones denses progressent alors plus lentement que les zones isolées et il apparaît, entre ces deux zones, une différence d'épaisseur résiduelle. Les différences de densité créent une déformation du moule. Dans le même temps, un bourrelet de matière se forme de part et d'autre des motifs. Celui-ci remplit plus rapidement les cavités des zones denses puisque l'espace entre les lignes est plus petit (cf. Figure 3.10 (2)). Lorsque le polymère touche le fond du moule dans les zones où les

structures sont les plus denses, son écoulement est très fortement limité (cf. Figure 3.10 (3)). Pourtant, la pression continue de s'exercer et on voit la zone dense progresser encore un peu plus tandis que la zone isolée se soulève. Le moule relaxe ainsi sa déformation et on obtient alors une position d'équilibre qui correspond à l'uniformisation de l'épaisseur résiduelle (cf. Figure 3.10 (4)).

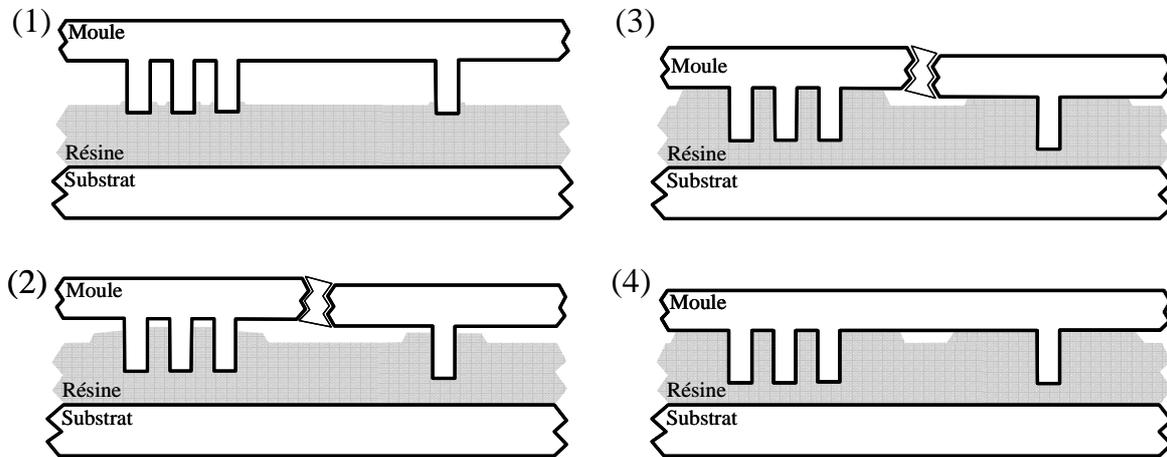


Figure 3.10 - Uniformisation de l'épaisseur résiduelle dans une zone de densités multiples.

Cette uniformisation est possible dans les réseaux aperiodiques car des mouvements de matières ont lieu à l'échelle locale, au sein même des réseaux. La matière étant à déplacer sur de courtes distances, la température a ici un rôle plus marqué que dans le cas de réseaux périodiques. En effet, ces derniers sont séparés par de larges zones non imprimées (~ 1 mm de large) et il est très difficile de déplacer la matière de l'un à l'autre.

3.2.2.2 Uniformité à grande échelle

a Généralités



Sillons du plateau supérieur de la presse.

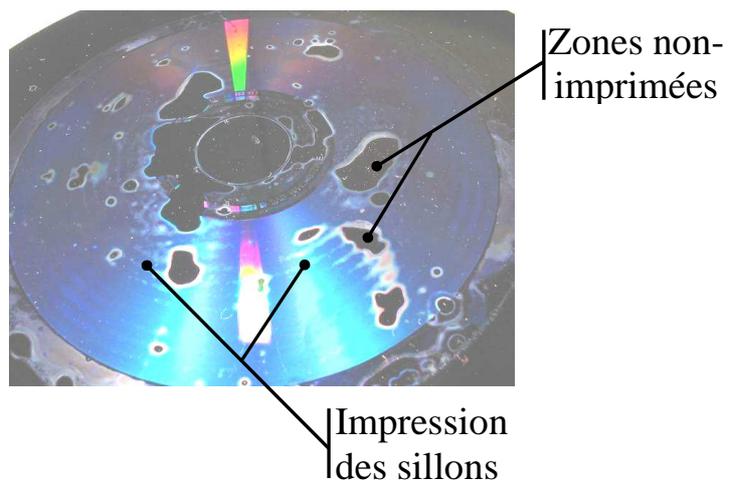


Figure 3.11 - Impression dans le film de résine des sillons du plateau supérieur, en plus des motifs du moule (matrice DVD-Rom). On peut aussi voir des auréoles non-imprimées qui proviennent des défauts de planéité du moule.

A l'échelle de l'échantillon (petits échantillons de 4 cm² ou substrats de 100 et 200 mm de diamètre), la non-uniformité peut avoir des origines différentes comme le manque de planéité du moule et du plateau supérieur ou encore la présence de poussières. Ces défauts empêchent l'application uniforme de la pression sur toute la surface de l'échantillon et peuvent avoir des conséquences sur la qualité des pressages.

Sur la Figure 3.11, on peut voir le résultat du pressage sous vide ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) d'une matrice DVD³ dans un film de NEB22. Cette matrice qui fait office de moule est réalisée en nickel et son épaisseur est d'environ 500µm. Elle est en principe utilisée pour la fabrication de DVD par injection de polycarbonate. Pour les besoins du pressage, nous l'avons recouverte d'un dépôt de SiOC servant de démoulant. La surface imprimée révèle deux principaux défauts. On peut signaler dans un premier temps la présence de zones non-imprimées⁴ qui sont aléatoirement réparties sur le film de résine. Ces zones vierges, de forme et de taille différentes, peuvent être liées à la présence de défauts de planéité sur le plateau supérieur ou encore sur le moule. Dans notre cas ces défauts proviennent essentiellement des spécifications de la matrice qui autorisent un écart d'épaisseur de 5 % maximum, ce qui correspond à une déviation tolérée de 50 µm. En nanoimpression, les épaisseurs de résine considérées sont beaucoup plus faible (< 500 nm) et un tel défaut de planéité du moule est a fortiori préjudiciable. Avec des moules en silicium, la planéité est meilleure (~ 5 µm) et ces défauts se produisent quelquefois lorsque des poussières s'introduisent entre le moule et le film de résine. Elles bloquent alors localement la progression du moule et peuvent, si les pressions exercées sont importantes, conduire à sa rupture. Le second défaut correspond à l'impression dans le film de résine des sillons⁵ (~ 1 mm de large) présents sur le plateau supérieur de la presse. La déformation initialement localisée sur la face arrière du moule se propage dans l'épaisseur de la plaquette de silicium et apparaît sur l'autre face, côté résine. Cette observation prouve qu'une contrainte suffisante peut provoquer une déformation importante de la plaque de silicium [5,6].

Pour palier à ces problèmes, nous avons adopté une méthode simple et peu coûteuse qui consiste à placer entre le moule et le plateau supérieur un film de téflon épais (~ 2 mm). Ce film absorbe les déformations et gomme les défauts de planéité du plateau supérieur et du moule. Son utilisation améliore de façon importante la qualité des pressages en uniformisant la pression. La presse EVG possède également des plateaux supérieurs sans sillon qui permettent des pressages de bonne qualité sur des surfaces allant de 100 à 200 mm de diamètre.

b L'impression sur des substrats de 200 mm de diamètre

La fabrication de structures par nanoimpression sur des échantillons de quelques cm² est aujourd'hui chose courante. Afin de s'adapter aux outils de production actuels, les laboratoires s'intéressent depuis quelques années au pressage de substrats de plus grandes tailles tels que des plaquettes de silicium de 100 mm de diamètre et plus [7, 8, 9]. A l'aide de la presse EVG[®]520HE, les premiers pressages sur des substrats de 200 mm de diamètre ont été réalisés et l'uniformité à grande échelle a pu être évaluée [10].

Les résultats présentés sur la Figure 3.12 et la Figure 3.13 ont été obtenus en imprimant un film de NEB22 de 245 nm recuit 2 mn à 110°C. La pression appliquée est de 8

³ Digital Versatile Disc.

⁴ Notons que ces zones sont bordées par une frontière de ponts capillaires (cf. paragraphe 3.2.2).

⁵ Les sillons ou v-grooves sont de petits canaux qui permettent de faire le vide pour maintenir la plaque contre le plateau supérieur.

bar⁶, la température de 130°C et la durée du pressage de 5 mn. On peut voir sur la Figure 3.12 que la totalité de la surface est imprimée. Cette reproduction fidèle du moule fournit, même à l'œil nu, certaines informations sur la qualité de l'équipement utilisé. En effet, un tel pressage est le résultat d'un bon parallélisme des deux plateaux de la presse, d'une homogénéité correcte de la température mais aussi d'une application de la pression qui est uniforme sur la surface du substrat. Cette combinaison permet alors de dupliquer les motifs du moule sur toute la surface de l'échantillon. De plus, l'uniformité est vérifiée en comparant dans un premier temps les couleurs et contrastes de motifs identiques (des carrés de 100 μm de côté contenant huit lignes de 2 μm de large et placés en différents points du moule) au microscope optique. Une seconde vérification consiste à mesurer au microscope électronique à balayage l'épaisseur résiduelle. Elle est d'environ 130 nm sur l'ensemble de la plaquette, ce qui confirme nos observations.

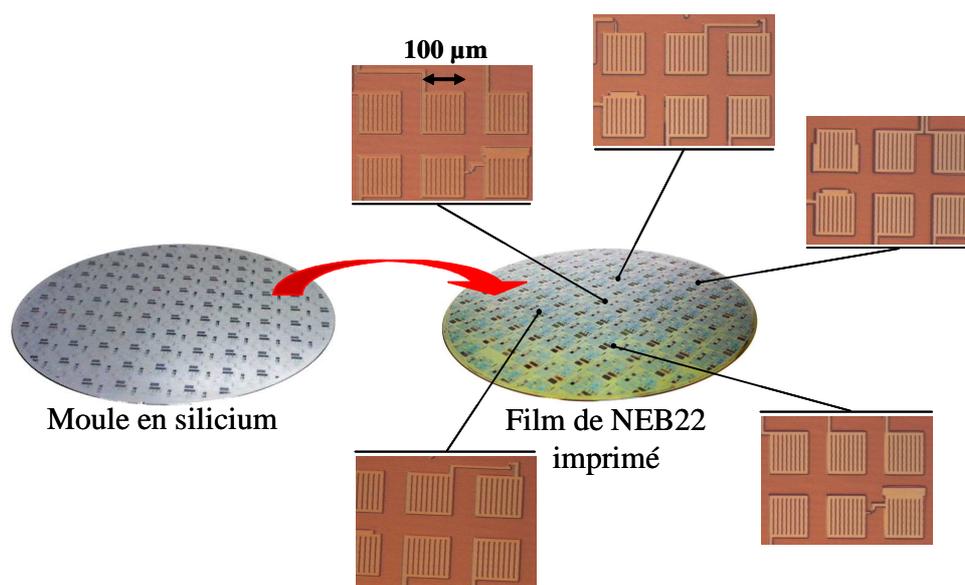


Figure 3.12 - Pressage sur un substrat de 200 mm de diamètre et uniformité à l'échelle d'une plaque de 200 mm de diamètre : h_r est constant pour des motifs carrés de 100 μm de côté.

Nous venons de montrer qu'il est possible d'atteindre, sur une surface de 200 mm de diamètre, l'uniformité pour des motifs carrés de 100 μm de côté. Il convient maintenant de se poser la question de l'uniformité entre des motifs de formes et de tailles différentes. Pour cela, nous avons réalisé ce même travail en mesurant cette fois l'épaisseur résiduelle dans des lignes de 250 nm de large (cf. Figure 3.13). Cette mesure a été faite sur quatre puces différentes, ce qui nous permet à nouveau de vérifier l'uniformité à l'échelle de la plaquette. Les trois premières sont situées vers l'intérieur de la plaquette et présentent une épaisseur résiduelle d'environ 80 nm. La quatrième zone, située au bord de la plaquette, donne une valeur différente de 116 nm. On attribue cette différence à la position périphérique de la puce⁷. En comparant ce résultat au précédent, on constate que les épaisseurs résiduelles mesurées au niveau des lignes de 250 nm sont plus faibles de 50 nm que celles mesurées au niveau des motifs carrés de 100 μm de côté. Par conséquent, le pressage n'est plus uniforme si on considère des motifs différents sur la plaque. On parle alors d'uniformité du pressage pour un motif donné.

⁶ Ce qui correspond à une force de 20000N, appliquée par le piston sur un substrat de 200 mm de diamètre.

⁷ Le moule, à cet endroit, est souvent moins bien gravé qu'au centre. Les motifs sont donc plus petits, ce qui explique certainement le résultat obtenu.

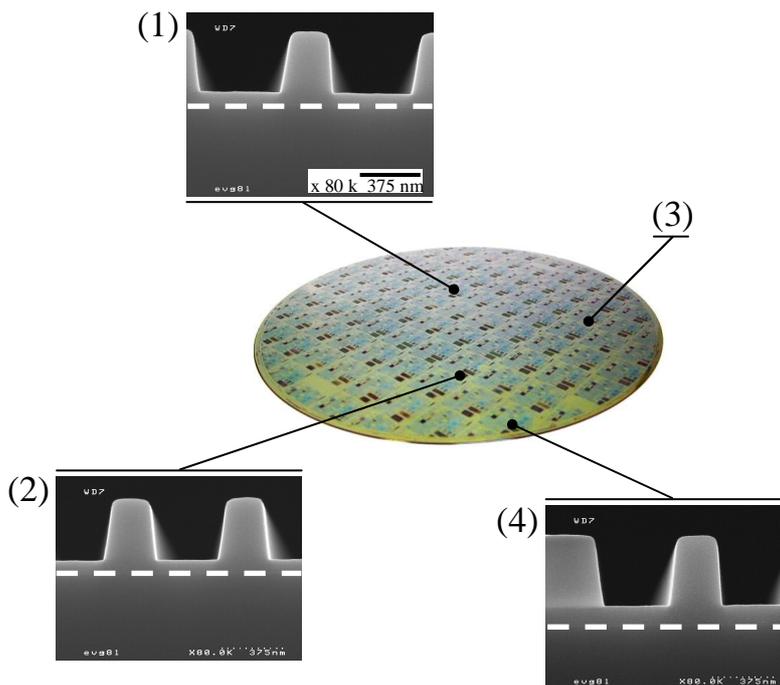


Figure 3.13 - Uniformité au niveau de lignes périodiques de 250 nm : (1) $h_r = 80$ nm, (2) $h_r = 83$ nm, (3) $h_r = 85$ nm et (4) $h_r = 116$ nm.

3.2.2.3 Comment améliorer l'uniformité ?

L'uniformité est difficile à atteindre car elle dépend de la densité des zones à imprimer. Dans certains cas comme celui des réseaux aperiodiques, nous avons vu qu'il est possible d'y accéder en optimisant les paramètres de pressage tels que la pression, la température ou le temps. Cependant, à l'échelle de la plaquette, si les différences de densités entre les zones du moule sont trop grandes, l'optimisation des paramètres d'impression n'est plus suffisante et on peut tenter d'agir sur d'autres paramètres. La profondeur de gravure du moule, par exemple, peut avoir un effet notable sur les épaisseurs résiduelles et leur uniformité. Son augmentation permet d'élargir la capacité d'accueil des zones « réservoirs » et la matière expulsée n'est plus gênée par le manque de place. Sur la Figure 3.14, on peut voir l'influence de la profondeur de gravure du moule sur l'épaisseur résiduelle. Un réseau aperiodique est imprimé dans des conditions de pressage standard (120°C / 5 mn / 50 bar). L'épaisseur du film (245 nm) est soit plus petite que la profondeur de gravure du moule, soit quasiment équivalente. Dans le premier cas, la profondeur du moule est de 400 nm soit 155 nm de plus que l'épaisseur de résine. Cette valeur, suffisamment grande, garantit des épaisseurs résiduelles faibles en évitant un remplissage complet des cavités du moule par le polymère expulsé. La matière peut alors s'écouler sans gêne dans les espaces libres et le moule n'est plus bloqué. On atteint alors des épaisseurs résiduelles acceptables pour une future gravure et une uniformité largement améliorée. Ici, l'uniformisation est probablement permise grâce à l'existence d'une couche de polymère de faible mobilité à l'interface (cf. chapitre 2). Selon les conditions de pressage, cette couche freine le moule et stabilise sa position. L'uniformité parfaite s'acquiert en ajustant les paramètres T, P et t mais une pression trop grande peut conduire à un contact destructif entre le moule et le substrat. L'utilisation de moules plus profonds est donc une solution envisageable pour l'amélioration de l'uniformité par l'augmentation de la capacité d'accueil des zones « réservoirs ». De plus, de tels moules

permettent d'obtenir de faibles valeurs d'épaisseurs résiduelles. Des expériences supplémentaires avec des réseaux périodiques permettraient de valider cette solution.

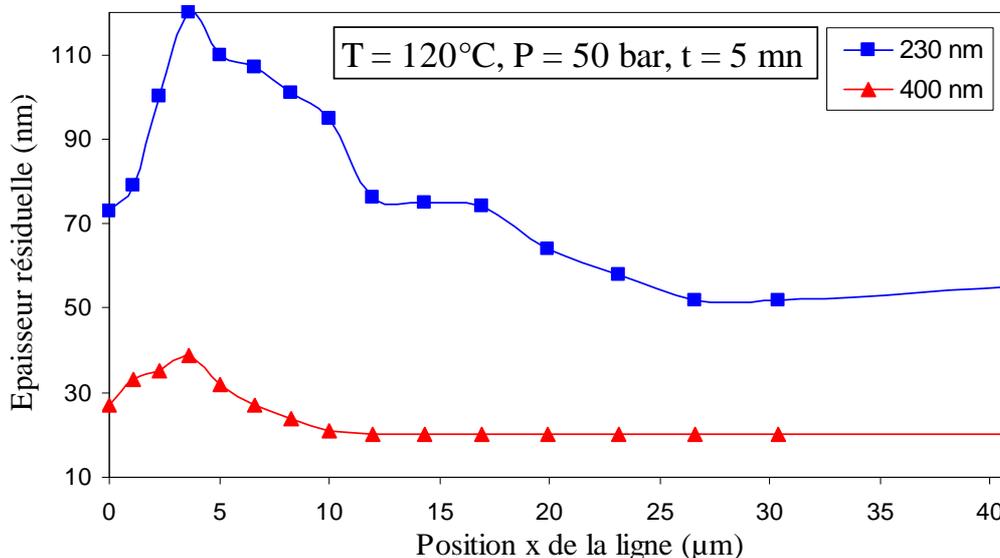


Figure 3.14 - Influence de la profondeur de gravure des motifs du moule sur l'épaisseur résiduelle. Le film imprimé est de 245 nm d'épaisseur.

Comme les budgets temps et température accordés à un pressage tendent à diminuer, l'une des solutions consiste à utiliser des polymères thermoplastiques de faible T_g qui vont permettre de travailler à des températures raisonnables tout en bénéficiant de la faible viscosité du matériau [11]. L'utilisation de solutions liquides polymérisables tels que les thermodurcissables dont le prépolymère est liquide à l'ambiante est également une solution envisageable puisqu'elle permet l'utilisation de faibles pressions [12, 13, 14].

On peut également penser à ajouter autour des zones à imprimer, des motifs « fictifs » qui auront un rôle stabilisateur et permettront de prévenir les déformations du moule, à l'origine de l'effet de bord par exemple.

3.3 Origine de la non-uniformité : la déformation du moule

3.3.1 Dans les zones avec motifs

3.3.1.1 L'existence d'une force de réaction

Nous venons de voir qu'un des paramètres clés en nanoimpression est l'uniformité de l'épaisseur résiduelle sur l'ensemble des motifs imprimés. Cela signifie que quel que soit le design du moule (forme, taille et densité des motifs), les épaisseurs résiduelles mesurées sur la plaquette entière doivent être les mêmes afin de garantir un bon contrôle dimensionnel lors du transfert des motifs par gravure plasma. Ce n'est pourtant pas ce qui est observé et nous allons essayer d'en comprendre l'origine.

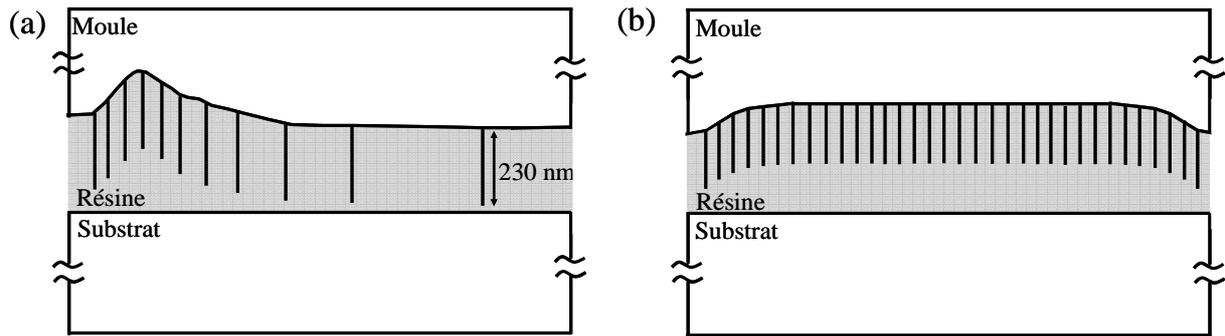


Figure 3.15 - Déformation du moule dans un réseau aperiodique (a) et dans un réseau périodique (b).

Reprenons le cas d'un film de NEB22 imprimé à 120°C pendant 5 mn (cf. Figure 3.8 (a)). On y montre la variation de l'épaisseur résiduelle obtenue après l'impression d'un réseau aperiodique dans un film de 245 nm d'épaisseur. Le pressage d'un tel réseau s'accompagne habituellement d'une grande inhomogénéité de l'épaisseur résiduelle. Cette non-uniformité traduit en réalité une déformation du moule qui est représentée sur la Figure 3.15 (a). Dans le cadre (b), nous avons schématisé, selon la Figure 3.2, cette déformation dans le cas d'un réseau périodique. Ces déformations sont de faibles amplitudes et peuvent varier entre 50 et 70 nm. Elles sont observées lorsque les réseaux sont entourés de zones vierges. Dans le cas contraire, la déformation pourrait s'annuler pour une zone de même densité ou s'inverser pour une zone de densité plus élevée. Sur la Figure 3.15 (a), nous remarquons que la déformation est principalement centrée au niveau de la zone dense du réseau aperiodique. La zone située le plus à droite du réseau est constituée de lignes isolées qui ne subissent quasiment aucune déformation. Sur la Figure 3.2, le réseau imprimé est périodique et la déformation apparaît uniquement sur le bord du réseau (cf. Figure 3.15 (b)). Tout comme les lignes isolées du réseau aperiodique, le centre du réseau n'est pas touché par la déformation. On peut déduire de ces observations qu'une déformation du moule a bien lieu au niveau des motifs et que son amplitude est fonction de la variation de la densité « moyenne » des motifs imprimés. Par exemple, dans le cas du réseau périodique, le bord du réseau est caractérisé par une chute brutale de la densité (c'est aussi le cas du réseau aperiodique à ses deux extrémités) qui affecte localement le moule en le déformant. Dans le cas du réseau aperiodique (pour $3,6 \mu\text{m} < x < 40,9 \mu\text{m}$), lorsqu'on s'éloigne de la zone dense, la densité décroît lentement et la déformation s'atténue progressivement.

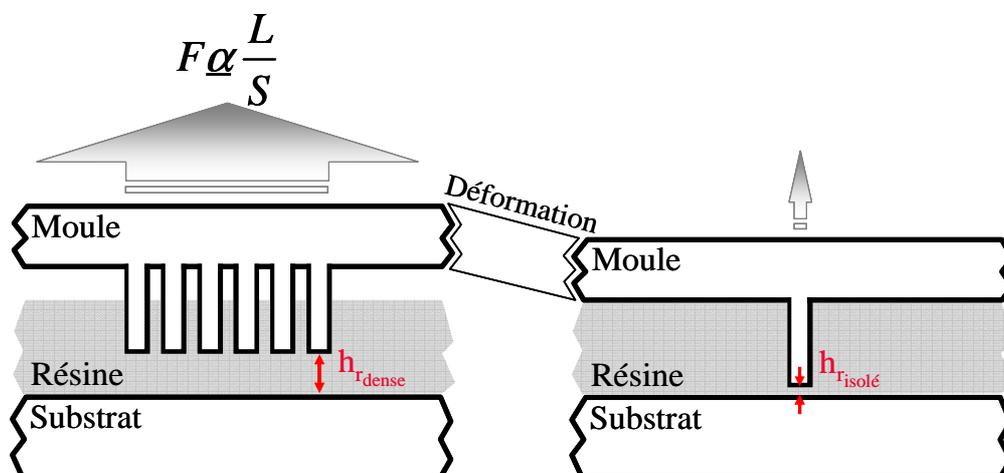


Figure 3.16 - Schéma représentant la force de réaction F en fonction de la densité des motifs.

Pour comprendre ce comportement, il faut remarquer que dans les zones avec motifs, la déformation apparaît sous l'effet de deux forces opposées [1]. La première est celle qui s'applique mécaniquement sur la face arrière du moule ; elle permet l'impression des motifs dans le polymère fondu. La seconde est une force de réaction qui s'oppose à la progression du moule (cf. Figure 3.16). Elle est due au comportement viscoélastique du polymère fondu et à son écoulement entre les motifs (cf. loi de Darcy). Elle est donc fonction de la viscosité du polymère et par conséquent des conditions de pressage. De plus, cette force de réaction est directement proportionnelle au rapport surface imprimée sur surface non-imprimée, soit au rapport L/S pour des réseaux. En résumé, elle croît quand L augmente ou quand S diminue. Cela explique pourquoi l'impression de réseaux (ou motifs) différents, ne donne pas les mêmes épaisseurs résiduelles (cf. Figure 3.16).

3.3.1.2 Les conséquences

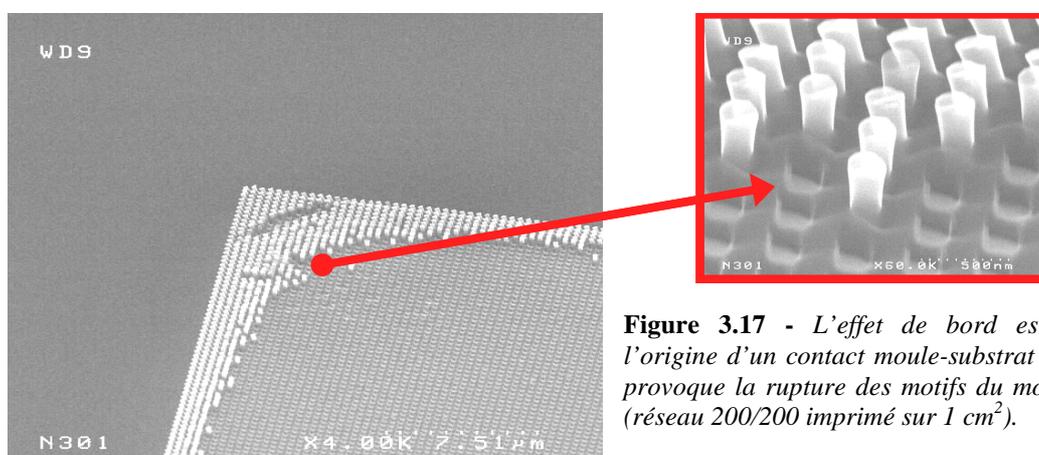


Figure 3.17 - L'effet de bord est à l'origine d'un contact moule-substrat qui provoque la rupture des motifs du moule (réseau 200/200 imprimé sur 1 cm^2).

La Figure 3.17 montre une conséquence immédiate de l'effet de bord discuté précédemment. L'impression d'un réseau produit sur ses bords une flexion (cf. Figure 3.15 (b)). Cette déformation, si elle est suffisante, peut conduire à un contact moule-substrat destructif qui provoque la rupture des motifs. C'est ce que nous observons sur la Figure 3.18. Les plots (200 nm / 200 nm) d'un réseau carré (1 cm^2) ont rompu sous l'effet du contact moule-substrat. On peut voir en périphérie de la zone imprimée une forêt de plots fichés dans le film. Dans ce cas précis, il existe un facteur favorable à la rupture puisque les plots de silicium reposent sur un masque dur en SiO_2 . Quoi qu'il en soit, le contact a bien eu lieu et la conséquence est grave puisqu'elle impacte la durée de vie des moules.

3.3.2 Dans les zones sans motif

3.3.2.1 Comment le moule se déforme-t-il ?

La Figure 3.18 présente une vue optique de la surface du polymère après pressage [1]. Sur cette photo, les zones non-imprimées⁸ sont facilement reconnaissables par une auréole

⁸ Les zones non-imprimées correspondent au pressage des zones sans motif, qui n'entrent à priori pas en contact avec le polymère. Les dimensions latérales de ces zones peuvent varier entre 200 μm et 2 mm. La profondeur de gravure est de 230 nm.

centrale. Cette tache est le résultat d'un contact moule-résine. Afin d'établir les preuves de ce contact, nous avons utilisé un moule présentant une importante rugosité de surface (dépôt de 500 nm d'aluminium sur un substrat silicium suivi des étapes de photolithographie et de gravure). Après le dépôt d'un démoulant, le moule est utilisé pour imprimer un film de NEB22. On remarque après démoulage que les taches sont toujours présentes. Une observation de l'intérieur de l'auréole montre que les rugosités du moule sont transférées en surface (cf. Figure 3.19). Par contre, l'extérieur de la tache présente une surface parfaitement lisse.

Dans le cas d'un moule en silicium recouvert d'un démoulant de mauvaise qualité, une zone d'arrachage de la résine apparaît au milieu de la tache, ce qui prouve également le contact (Figure 3.19). Les taches observées sont donc le résultat d'un contact entre le moule et la résine.

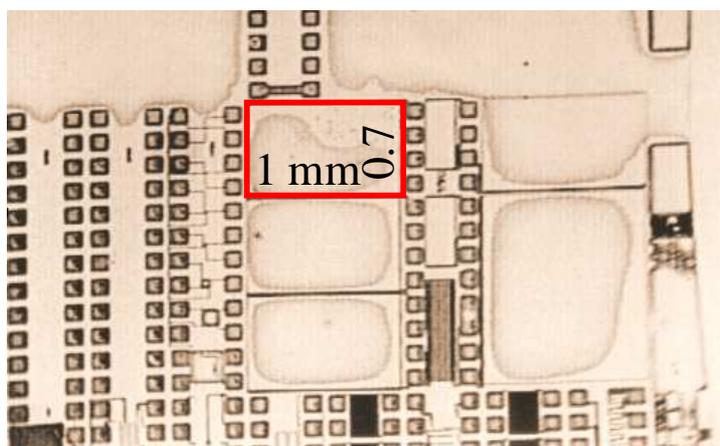


Figure 3.18 - Vue au microscope optique de la surface du polymère après impression. une tache apparaît dans les zones sans motif.

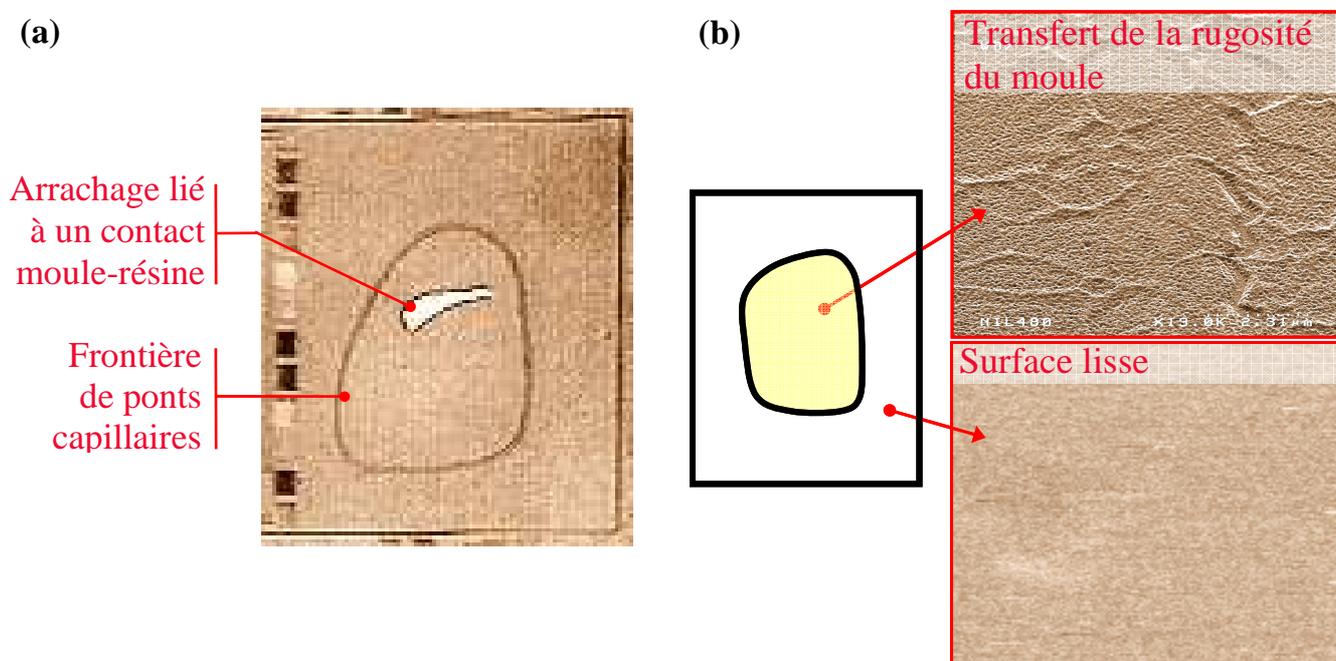


Figure 3.19 - Mise en évidence du contact moule-résine : (a) avec un moule en silicium recouvert d'un démoulant de mauvaise qualité, (b) avec un moule présentant une importante rugosité de surface.

De ces trois observations, nous pouvons déduire que le moule se déforme également dans les zones sans motif. La Figure 3.20 est une représentation schématique de cette

déformation avec la surface de contact au centre de la zone sans motif. Les dimensions et la forme de ce contact sont fonction de la taille de la zone considérée, de son voisinage (les densités de motifs alentours) mais aussi des paramètres de pressage. C'est le prolongement de l'effet de bord (flexion du moule en bord des zones imprimées, cf. Figure 3.15) qui est à l'origine du contact observé au centre des zones sans motif.

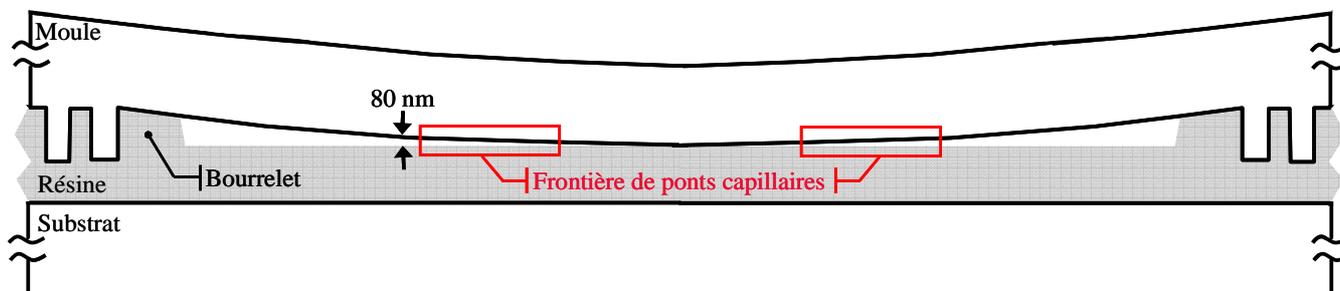


Figure 3.20 - Déformation du moule au cours du pressage dans une zone sans motif.

3.3.2.2 Conséquence : la formation de ponts capillaires

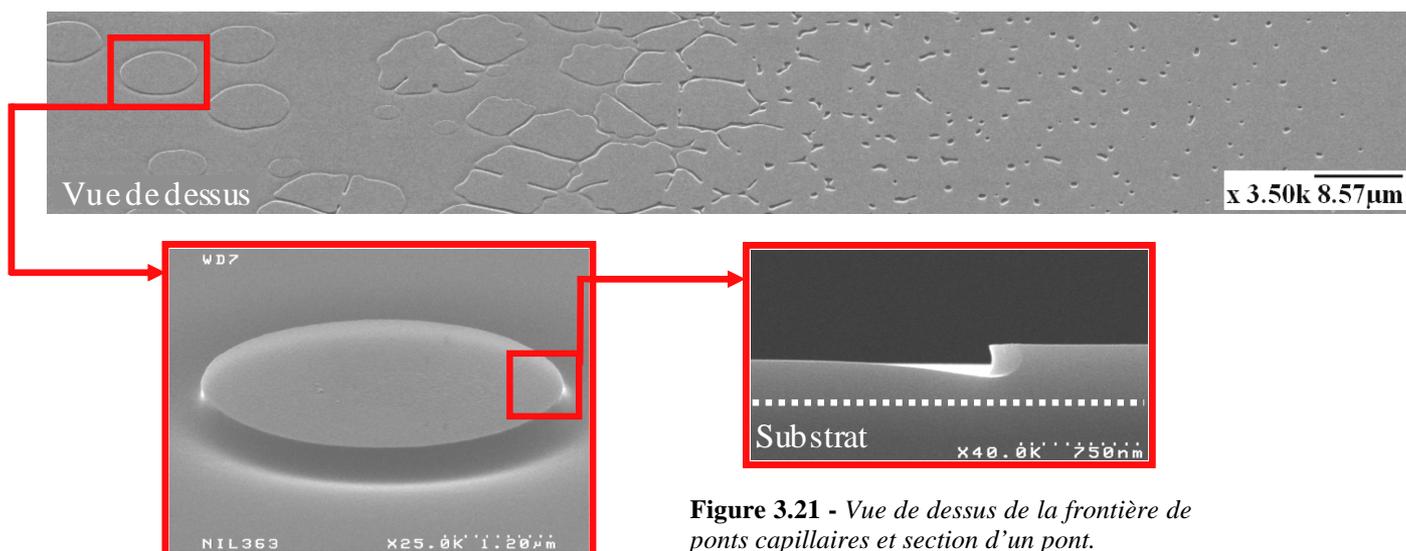
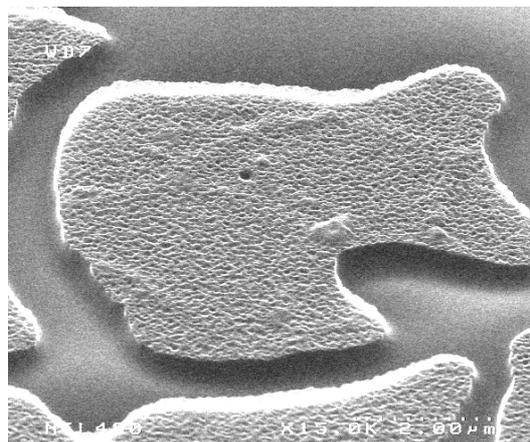


Figure 3.21 - Vue de dessus de la frontière de ponts capillaires et section d'un pont.

Le contact moule-résine dû à la déformation du moule conduit à une tache qui est limitée par une couronne plus sombre. Cette dernière fait office de frontière de la surface en contact (cf. Figure 3.20). Elle est constituée de tranchées, de trous et de structures circulaires, plus ou moins régulières, identifiés comme étant des ponts capillaires (cf. Figure 3.21). Nous ne discuterons pas ici du mécanisme de formation de ces ponts capillaires, ce sujet sera abordé dans le chapitre 4. Ces ponts sont des liens de résine qui s'établissent entre le moule et la surface du polymère au cours du pressage. Tout comme le contact au centre des zones sans motif, celui-ci a été mis en évidence grâce au transfert de la rugosité du moule en aluminium sur la partie supérieure des ponts (Figure 3.22). Sur la Figure 3.21, on peut voir que ces ponts sont entourés d'une zone de déplétion de polymère qui forme une tranchée. Le polymère absent a servi à former le pont puisque ce dernier est né d'un mouvement de matière et non

d'une condensation capillaire⁹ comme souvent rencontré en microscopie à force atomique¹⁰. Ces ponts se forment lorsque la distance qui sépare le moule et la surface de la résine est de quelques dizaines de nanomètres (80 nm pour de la NEB22 à 130°C). Cette distance est déterminée en soustrayant l'épaisseur initiale du film à la hauteur des ponts (on choisit les ponts qui n'ont pas été écrasés par le moule). Elle dépend de la température de pressage qui conditionne la viscosité de la résine donc la facilité de formation de ces ponts. Pour la même raison, elle dépend des conditions de recuit du film (cf. chapitre 2). En résumé, cette distance décroît lorsque le film est plus visqueux.

Figure 3.22 - Mise en évidence du contact par le transfert de la rugosité d'un moule en aluminium sur la surface du pont capillaire.



Les ponts capillaires poseraient peu de problèmes si leur zone de déplétion n'évoluait pas avec le temps de pressage (c'est-à-dire avec le rapprochement du moule de la surface). Or, au cours d'un pressage, les ponts se forment et grandissent. Leur tranchée se creuse en atteignant parfois le substrat. Les ponts se comportent alors comme des motifs de résine et sont, à ce titre, transférables dans le substrat par gravure plasma ou lift-off (cf. Figure 3.23).

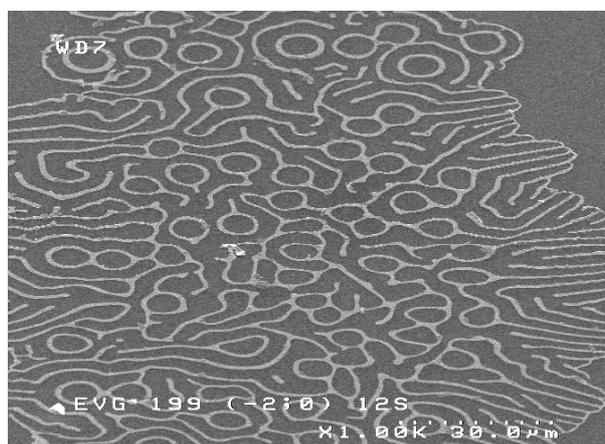


Figure 3.23 - Transfert des ponts capillaires après un plasma d'O₂ et un lift-off.

Si les conditions sont favorables (viscosité et distance moule-résine), les ponts capillaires peuvent apparaître et évoluer entre des zones imprimées. Les structures complexes qui en découlent parfois sont capables de connecter des zones imprimées, voire même les détériorer. Cela impacte de façon importante la qualité du pressage en rendant inutilisable

⁹ Condensation de molécules provenant de la phase vapeur.

¹⁰ En microscopie à force atomique, lorsqu'on ne travaille pas sous vide, il se forme souvent entre la pointe et l'échantillon un ménisque d'eau provenant d'une condensation capillaire.

certaines surfaces mais aussi certains dispositifs et objets imprimés. La formation de ces ponts étant étroitement liée à la viscosité du polymère, on les rencontre moins aux faibles température de pressage (T proche de T_g) ou pour des films recuits longtemps. Il reste alors à trouver le bon compromis entre la qualité du pressage (faible valeur de l'épaisseur résiduelle et uniformité) et les dimensions de ces ponts (essentiellement la profondeur de la tranchée). Malheureusement, souvent ce compromis est difficilement réalisable. Une autre solution consiste à utiliser des films plus épais qui permettent d'établir un contact sur toute la surface du moule mais dans ce cas, les épaisseurs résiduelles deviennent plus grandes. On peut également ajouter des motifs « fictifs » aux endroits critiques pour éviter les déformations du moule et donc la formation de ces ponts.

3.3.2.3 Evolution de la déformation

Lorsque la pression est appliquée sur la face arrière du moule, celui-ci commence sa progression dans le film de résine. Il se déforme « en cuvette » dans les larges zones négatives du moule en établissant un premier contact au centre. La déformation est alors maximale. Ce premier contact n'est pas ponctuel mais correspond en réalité à une tache de ponts capillaires (cf. Figure 3.24). Avec le temps, cette aire de contact évolue. Les ponts capillaires du centre sont écrasés et une frontière de ponts capillaires apparaît en périphérie (cf. Figure 3.19). Lorsque le moule progresse dans le polymère, l'aire de contact s'étend et la frontière s'écarte du centre en se rapprochant des motifs (cf. Figure 3.25). Le moule commence alors à relaxer les contraintes [1].

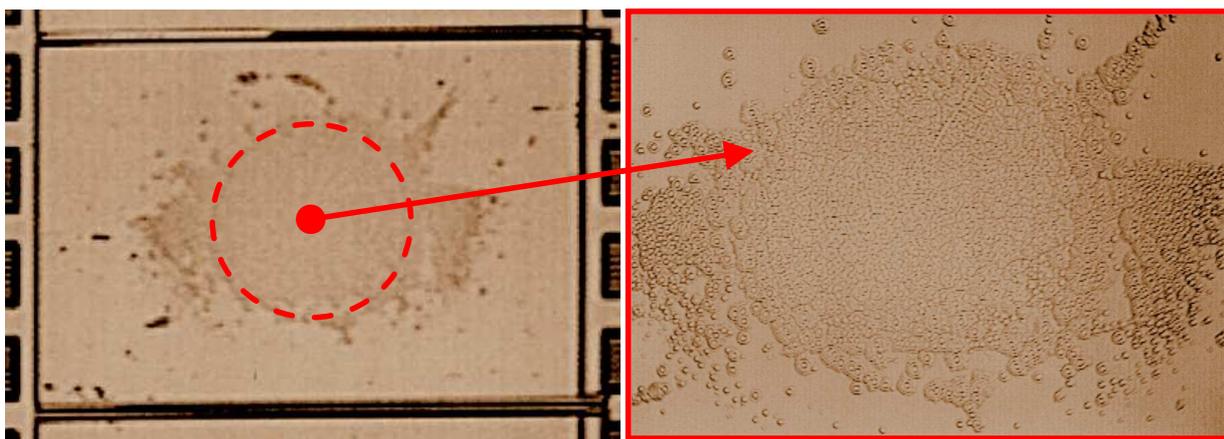


Figure 3.24 - Dans les premiers instants du pressage, une tache circulaire formée de ponts capillaires apparaît au centre de la zone sans motif.

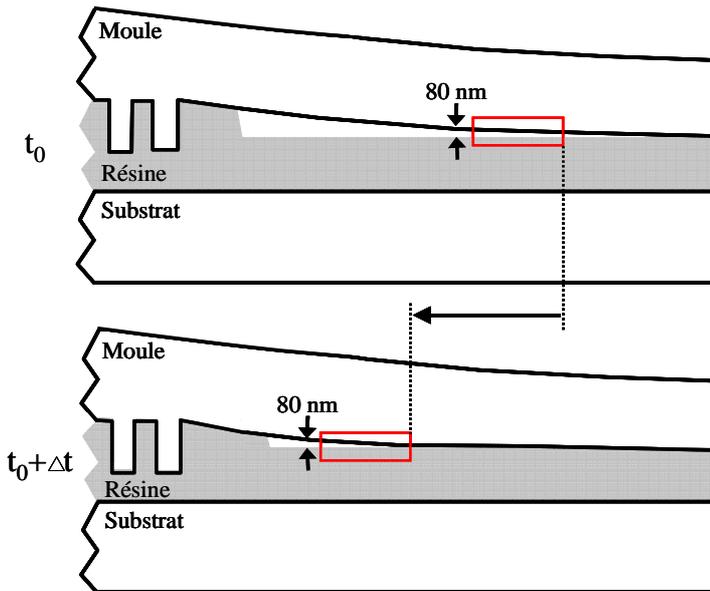


Figure 3.25 - Relaxation des déformations du moule au cours de l'impression et déplacement de la frontière de ponts capillaires.

La position de la frontière est déterminée par la distance moule-résine qui permet l'apparition de ponts capillaires. Pour une distance de 80 nm, dans nos conditions de pressage, les premiers ponts capillaires se forment et commencent leur croissance. Cela correspond, sur la Figure 3.26, à la zone de la frontière située complètement à gauche. On peut également identifier deux autres zones. Une zone centrale ($\sim 40 \mu\text{m}$) qui est formée de ponts capillaires plus larges et de formes irrégulières. Ici, le moule plus proche écrase légèrement les ponts qui sont alors moins hauts. Certains d'entre eux se rencontrent et coalescent. Dans cette zone, les tranchées se creusent davantage et commencent à disparaître. La dernière zone ($\sim 60 \mu\text{m}$) est aussi la zone plus proche du centre. Elle est constituée de trous (anciennes tranchées rebouchées) très profonds qui peuvent atteindre le silicium. Ici, le moule écrase la surface pour finalement effacer toutes traces de l'instabilité. Étonnamment, on retrouve ensuite une surface parfaitement nivelée et d'épaisseur égale à l'épaisseur de résine initialement déposée.

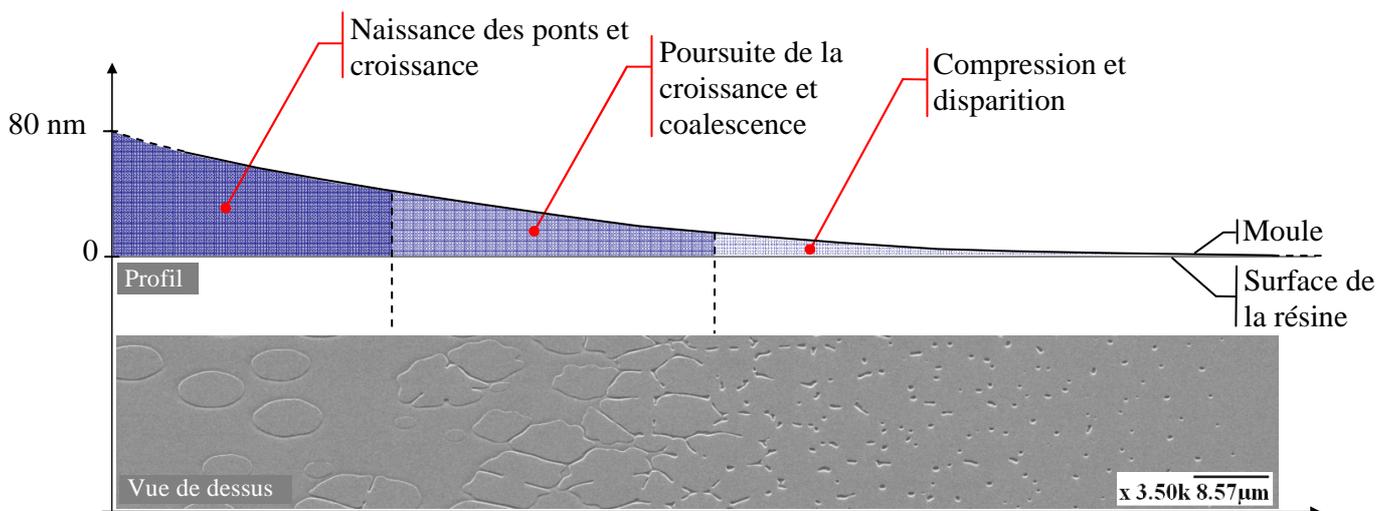


Figure 3.26 - Naissance, vie et mort des ponts capillaires.

3.3.2.4 Calcul de la flèche à l'aide de la théorie des plaques minces élastiques

Les moules peuvent être assimilés à un assemblage de structures micrométriques, voire nanométriques telles que des colonnes, des poutres ou des plaques en liaison avec un substrat plus massif. Une telle architecture soumise à des sollicitations mécaniques subit des efforts du type traction, compression, flexion ou encore torsion. L'architecture d'un moule est donc extrêmement complexe et l'étude de son comportement mécanique, au cours d'un pressage, l'est tout autant. Pour une analyse complète de son comportement, on peut avoir recours à des logiciels de simulation par éléments finis. Ici, pour nous faire une idée des déformations qui apparaissent dans les zones sans motif, nous avons utilisé la théorie des plaques minces élastiques [15]. En l'appliquant, à des zones rectangulaires ou carrées du moule, nous pouvons calculer leur flèche respective lorsqu'elles supportent une densité de charge constante p sur toute leur surface. Les zones considérées ici étant délimitées de chaque côté par des motifs (pavés de 100 μm par 100 μm ou lignes), nous les assimilerons à des plaques minces appuyées sur quatre côtés. La flèche au centre s'écrit alors :

$$f = -\left(\frac{5pa^2b^2}{384D}\right)f(\rho) \quad (3.3)$$

où a et b sont les dimensions de la zone, D est la rigidité à la flexion de la plaque qui s'écrit $D = \frac{EI}{(1-\nu^2)}$, ν est le coefficient de poisson du silicium égal à 0,28, I est le moment d'inertie

d'une section unité de la plaque qui s'écrit $I = \frac{h^3}{12}$, E est le module d'Young du silicium égal à 130 GPa et h son épaisseur égale à 750 μm . Les valeurs de $f(\rho)$ sont tabulées en fonction du rapport a/b [16]. Les flèches calculées sont présentées dans le Tableau 3.1.

	Zone carrée (2 mm x 2 mm)		Zone rectangulaire (1 mm x 0,65 mm)	
	$p = 50.10^5 \text{ N/m}^2$	$p = 15.10^5 \text{ N/m}^2$	$p = 50.10^5 \text{ N/m}^2$	$p = 15.10^5 \text{ N/m}^2$
f (nm)	-65	-20	-2	-1

Tableau 3.1 - Calcul des flèches pour des zones carrée et rectangulaire supportant une densité de charge constante sur toute leur surface.

Les valeurs de flèches obtenues ici supposent que le moule est placé sur un support solide indéformable. Le cas de la nanoimpression est bien différent puisque le moule est en appui sur un film de polymère fondu. Pour une flèche donnée, il faut donc tenir compte de la position du moule tout au long du pressage. En effet, au début du pressage, la flèche peut prendre, selon les conditions de pressage et les dimensions de la zone, une des valeurs du Tableau 3.1. Elle reste alors maximale jusqu'au contact au centre de la zone. Une fois celui-ci établi, elle diminue avec la progression du moule comme présenté sur la Figure 3.25.

Pour appliquer ces flèches à notre cas, il faut tenir compte du fait que les motifs en bord de zones vierges pénètrent dans le film d'environ 130 nm. Cette valeur est obtenue pour un pressage réalisé dans un film de 240 nm à 130°C, 50 bar pendant 5 mn. La profondeur de gravure des motifs est de 230 nm, cela laisse par conséquent un écart de 100 nm entre la surface du moule et la résine. D'après les valeurs de flèches obtenues ci-dessus, on peut voir qu'elles sont trop faibles pour que le contact puisse s'établir. Pourtant, quelque soit la pression appliquée (de 15 bar à 50 bar) ou la température (de 100°C à 130°C), des taches plus ou moins étendues apparaissent dans les zones prises en exemple. L'équation (3.3) modélise

le cas simple d'une plaque mince appuyée sur quatre côtés. Ici, les conditions qui régissent les appuis semblent plus compliquées et les flèches obtenues avec cette équation ne reflètent pas complètement le cas réel. Néanmoins, les équations des plaques donnent un ordre de grandeur des déformations tout à fait raisonnable par rapport à nos observations.

3.4 Conclusion

En nanoimpression, l'uniformité de l'épaisseur résiduelle sur l'ensemble de l'échantillon est essentielle. Ce point est important car sans uniformité, le transfert des motifs par gravure plasma introduit une perte des cotes préjudiciable au bon fonctionnement du dispositif, qu'il soit électrique, optique ou magnétique. L'étude de l'uniformité nous a amené à travailler avec des réseaux périodiques et apériodiques. Les premiers, nous ont permis de mettre en évidence au moins deux régimes de pressages et les seconds, nous ont permis d'étudier un mécanisme d'impression permettant l'uniformisation. Nous avons ainsi montré que l'épaisseur résiduelle est une fonction croissante de la densité de motifs et qu'elle dépend à la fois des propriétés viscoélastiques du polymère fondu et de sa capacité à s'écouler entre les motifs (principalement aux faibles espacements : $S < 2L$). Nous avons également constaté que dans la phase finale de l'impression, les épaisseurs résiduelles vérifient une équation qui ne fait intervenir que l'épaisseur du film de résine, la profondeur de gravure du moule et la densité. Cette équation n'est autre que la traduction d'une conservation du volume de matière lors de l'impression. Ainsi, l'utilisation de réseaux périodiques a montré que la progression du moule est quasiment stoppée dès la fin du remplissage des motifs. Une uniformisation nécessiterait alors un déplacement de matière sur de grandes distances et dans un espace extrêmement réduit, ce qui n'est pas réalisable dans nos gammes de pression et de température. L'impression de réseaux apériodiques, nous a cependant amené à la conclusion qu'un mouvement local de matière peut favoriser l'uniformisation. Malgré tout, il s'agit d'un cas particulier et l'uniformisation de l'épaisseur résiduelle pour des zones de différentes densités semble pratiquement impossible. On peut imaginer l'utilisation de technique d'amélioration de l'uniformité comme l'ajout sur le moule de motifs « fictifs » autour des zones à imprimer ou de zones « réservoirs ». La méthode employée par Molecular Imprints Inc. (i.e. dépôt de gouttes de monomères calibrées selon la densité de motif) semble néanmoins être une solution très intéressante.

La non-uniformité est le résultat de déformations du moule qui se produisent au cours de l'impression. Elles sont à l'origine non seulement d'une inhomogénéité de l'épaisseur résiduelle mais aussi de dégradations au niveau des motifs du moule. Une autre conséquence de ces déformations est la formation, en surface du film, de ponts capillaires, indésirables car transférables par gravure plasma dans le substrat sous-jacent.

Bibliographie

- 1 **F. Lazzarino, P. Schiavone, C. Gourgon, C. Perret**
Mold deformation in NanoImprint Lithography
J. Vac. Sci. Technol. B **22** (6), Nov-Dec 2004
- 2 **E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit**
Hydrodynamique physique
Savoirs Actuels, Paris (1991)
- 3 <http://www.molecularimprints.com>
- 4 **C. Gourgon, C. Perret, G. Micouin, F. Lazzarino, J.H. Tortai, O. Joubert**
Influence of pattern density in nanoimprint lithography
J. Vac. Sci. Technol. B **21** (1), 98-105 (2003)
- 5 **L. Bendfeldt, H. Shultz, N. Roos, H.C. Sheer**
Groove design of vacuum chucks for hot embossing lithography
Microelectronic Engineering **61-62**, 455-459 (2002)
- 6 **K. Deguchi, N. Takeuchi, A. Shimizu**
Evaluation of pressure uniformity using a pressure-sensitive film and calculation of wafer distortions caused by mold press in imprint lithography
Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 4178-4181 (2002)
- 7 **B.Heidari, I.Maximov, L.Montelius**
Nanoimprint lithography at the 6 in. wafer scale
J.Vac. Sci. Technol. B **18** (6), 3557-3560 (2000)
- 8 **M. Li, L. Chen, W. Zhang, S.Y. Chou**
Pattern transfer fidelity of nanoimprint lithography on six-inch wafers
Nanotechnology **14**, 33-36 (2003)
- 9 **N. Roos, M. Wissen, T. Glinsner, H.C. Scheer**
Impact of vacuum environment on the hot embossing process
Proc. SPIE **5037**, 211-218 (2003)
- 10 **C. Perret, C. Gourgon, F. Lazzarino, J. Tallal, S. Landis, R. Pelzer**
Characterization of 8-in. wafers printed by nanoimprint lithography
Microelectronic Engineering **73-74**, 172-177 (2004)
- 11 **H. Schultz, H.C. Scheer, T. Hoffmann, C.M. Sotomayor Torres**

-
- New polymer materials for nanoimprinting*
J.Vac. Sci. Technol. B **18** (4), 1861-1865 (2000)
- 12 **K. Pfeiffer, M. Fink, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, H. Schulz, H.C. Scheer, T. Hoffmann, C.M. Sotomayor Torres, F. Gaboriau, Ch. Cardinaud**
Novel linear and crosslinking polymers for nanoimprinting with high etch resistance
Microelectronic Engineering **53**, 411-414 (2000)
- 13 **K. Pfeiffer, M. Fink, G. Ahrens, G. Gruetzner, F. Reuther, J. Seekamp, S. Zankovych, C.M. Sotomayor Torres, I. Maximov, M. Beck, M. Graczyk, L. Montelius, H. Schulz, H.C. Scheer, F. Steingrueber**
Polymer stamps for nanoimprinting
Microelectronic Engineering **61-62**, 393-398 (2002)
- 14 **M. Sagnes, L. Malaquin, F. Carcenac, C. Vieu, C. Fournier**
Imprint lithography using thermo-polymerisation of MMA
Microelectronic Engineering **61-62**, 429-433 (2002)
- 15 **J. Courbon**
Plaques minces élastiques
Eyrolles, Paris (1980)
- 16 **R. Bares**
Tables pour le calcul des dalles et des parois
Dunod, Paris (1971)

Chapitre 4

Instabilités du Film Polymère :

Etude des Ponts Capillaires

Le système considéré, est constitué d'un substrat plan, sur lequel repose un film mince de polymère fondu de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Un moule formé de cavités et de motifs dont les dimensions vont de la dizaine de nanomètre à quelques dizaines de microns vient compléter le dispositif d'impression. Dans un tel microsysteme, le rapport surface sur volume est très important. Par conséquent, les phénomènes intervenant aux interfaces, entre le polymère fondu, le substrat et le moule, sont nombreux. A ces échelles, les forces de gravité deviennent négligeables et les instabilités qui apparaissent sont souvent dominées par des forces de surface comme la capillarité. Nous verrons que ce phénomène est à l'origine des nombreuses instabilités observées tels que des démouillages et autres effets d'aspiration qui dégradent les zones imprimées. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'apparition de ponts capillaires. Nous tenterons d'en expliquer le mécanisme de formation en faisant l'hypothèse d'une interaction électrostatique et/ou de van der Waals entre la surface du moule et celle de la résine. Cette démarche nous permettra également d'interpréter la périodicité des structures obtenues. Nous montrerons qu'elle est fonction de la distance qui sépare le moule de la résine mais aussi de l'épaisseur du film polymère.

4.2 Observations courantes

4.2.1 Stabilité des films de NEB22 vis-à-vis du démouillage

Les films de NEB22 habituellement utilisés ont une épaisseur de l'ordre de 200 nm et leur température de transition vitreuse T_g est située entre 90°C et 120°C, selon leur fraction volumique de solvant. Lorsqu'ils sont recuits plus d'une heure au-delà de cette température, ces films ne présentent aucun signe de démouillage et restent stables. Même la présence de trous que nous avons volontairement réalisés dans le film, à l'aide d'une goutte de solvant, n'a pu déclencher le démouillage (i.e. croissance des trous) sous l'effet de la température. Cette remarquable stabilité a également été constatée par C.L. Soles avec des films minces de PHS (5 nm d'épaisseur au minimum) déposés sur des surfaces plus ou moins hydrophobes [1]. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2 (cf. paragraphe 2.3.3.2), cette grande stabilité est liée à la présence de liaisons hydrogène qui s'établissent entre le polymère et l'interface solide mais aussi à la grande viscosité du polymère utilisé (estimée, à partir de lois semi-empiriques, à 25 Pa.s à la température de 120°C). Ainsi, les conditions favorisant le mouillage de la NEB22 sur le substrat silicium sont satisfaites et dans cette gamme d'épaisseur le film ne rompt ni par nucléation et croissance, ni par décomposition spinodale (cf. Annexe 3, paragraphe 3.2.2). En d'autres termes, un film de NEB22 déposé sur un substrat de silicium et chauffé plus d'une heure au-delà de T_g est stable vis-à-vis du démouillage. Aux plus faibles épaisseurs, les forces de Van der Waals n'ont pas l'effet déstabilisant qui est habituellement rencontré avec, par exemple, des films de polystyrène (cf. Annexe 3, paragraphe 3.2.2).

Un film de NEB22 semble donc stable. Pourtant, sous certaines conditions il est habituel de constater que, par la seule présence du moule, la surface libre du film peut être perturbée au point de conduire à un démouillage du film. La naissance de ponts capillaires, le démouillage et les phénomènes d'aspiration sont des observations courantes en nanoimpression.

4.2.2 La formation de ponts capillaires

4.2.2.1 Constatations expérimentales

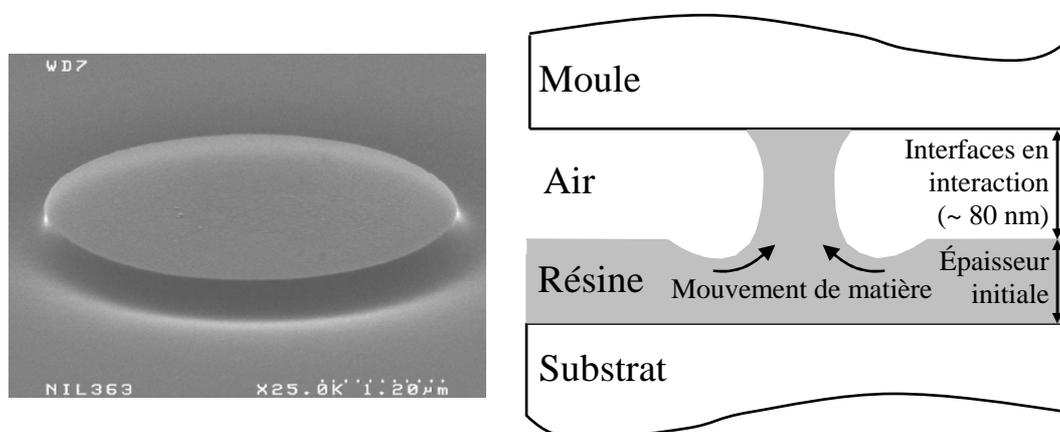


Figure 4.1 - Formation d'un pont capillaire au travers d'une couche d'air.

Lors de pressages, il n'est pas rare d'observer de fortes perturbations de l'interface polymère/air. Ces instabilités se traduisent par la formation de colonnes ou de bandes de polymère que nous appellerons ponts capillaires. Les bandes sont quelquefois le résultat d'une évolution des colonnes avec la distance moule-résine.

C'est au cours de l'impression, lorsque le polymère est un liquide visqueux déformable, que ces géométries apparaissent et s'établissent entre le film de polymère et la surface du moule (cf. Figure 4.1 et chapitre 3, paragraphe 3.3.2.2). Elles évoluent ensuite avec la distance moule-résine et au gré des déformations du moule. Sur la Figure 4.2 (a) on peut voir par exemple certains de ces ponts ($\sim 4 \mu\text{m}$ de diamètre) entourés d'une ou deux couronnes avant que l'instabilité n'évolue en bande lorsque le moule se rapproche. On peut constater ce changement de géométrie sur la Figure 4.2 (b) où les bandes naissent soit de ponts, soit du bourrelet de polymère bordant le motif imprimé.

En mesurant la hauteur de ces structures et en connaissant l'épaisseur initiale du film de polymère, nous pouvons déterminer la distance moule-résine à laquelle le contact s'établit (cf. Figure 4.1). Nous trouvons, pour un pressage à 130°C , une distance moyenne de 80 nm pour les ponts capillaires et une distance, plus faible, de 50 nm pour les bandes. Notons de plus que ces structures présentent une certaine périodicité. Pour un film de NEB22, lorsque la température de pressage est de 130°C et que le moule est recouvert de CF_x (couche anti-adhésive de quelques nanomètres), la période des ponts capillaires peut être comprise entre 2 et $8 \mu\text{m}$, selon l'épaisseur du film. Dans le cas où des bandes se forment (pour des distances moule-résine d'environ 50 nm) au côté des ponts, alors leur période est toujours inférieure à celle des ponts.

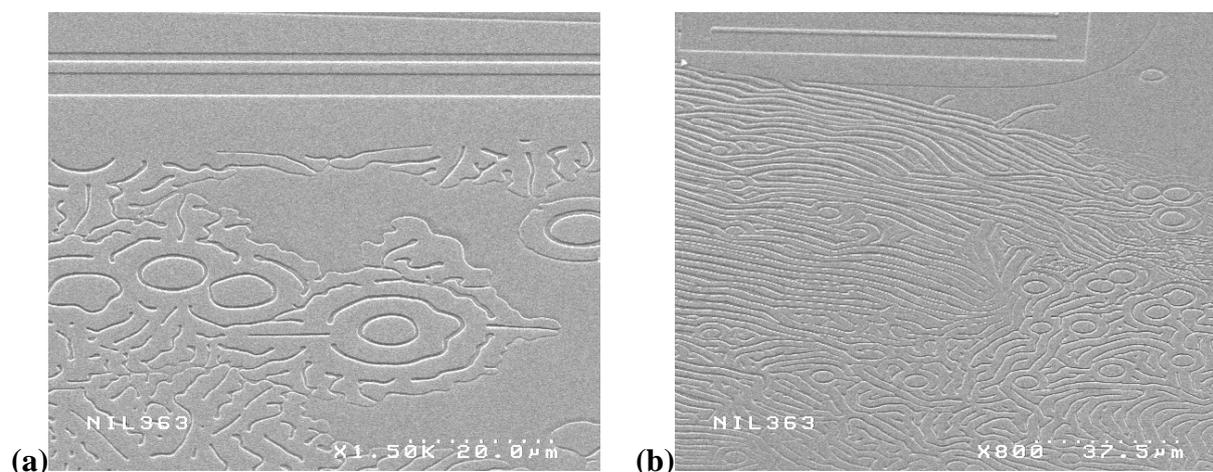


Figure 4.2 - (a) Naissance de ponts capillaires pour une distance moule-résine de 80 nm . (b) Avec le rapprochement du moule, la géométrie change pour former des bandes présentant une périodicité.

Afin d'appréhender l'origine physique de ces ponts, nous avons modifié certains paramètres du système en changeant par exemple le matériau du moule, ou encore en court-circuitant le moule, la surface du film et le substrat (cf. Figure 4.3), mais aussi en modifiant le film par un recuit plus long ou un dépôt métallique en surface. L'utilisation de matériaux nouveaux pour le moule (substrat silicium recouvert d'un dépôt épais d'aluminium, de tungstène, d'oxyde de silicium ou encore de nitrure de silicium)¹, n'a rien changé à nos observations si ce n'est la forme des ponts qui est conditionnée par la mouillabilité et la

¹ Tous les dépôts sont recouverts avant utilisation d'une couche anti-adhésive de quelques nanomètres d'épaisseur.

rugosité du matériau (cf. chapitre 3, Figure 3.23). De même, le court-circuit réalisé entre le moule, la surface du film et le substrat (plaque de silicium recouverte de 20 nm de Titane) n'a eu aucun impact sur l'apparition de ces ponts (cf. Figure 4.3). Cette tentative sommaire de mise à la masse n'a pas empêché la formation de ponts qui sont apparus même sous le contact électrique. Nous avons également essayé d'imprimer un film de résine recouvert d'un dépôt métallique de 20 nm d'Au-Pd. Le résultat est présenté sur la Figure 4.4 où on peut voir la surface du dépôt métallique, déformée voire déchirée par la croissance des ponts. Ici, les ponts se forment malgré la présence du métal mais leur amplitude (~ 10 à 15 nm) est largement diminuée, ce qui peut être dû à la rigidité du dépôt. Enfin, on s'aperçoit qu'il est plus difficile de faire naître des ponts lorsque le film a subi un recuit long ou pour un pressage à plus basse température. Dans ce cas, le polymère est plus visqueux et le mouvement de matière nécessaire à la formation des ponts devient moins probable. Les distances moule-résine qui déclenchent l'instabilité deviennent alors plus petites.

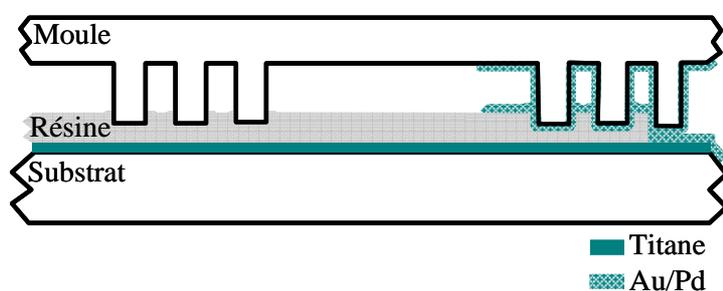


Figure 4.3 - Représentation schématique du court-circuit réalisé entre le moule, le film de résine et le substrat. Le contact électrique sur le moule est réalisé en déposant 20 nm d'Au-Pd. Au niveau du substrat, on retire avec de l'acétone une partie du film de résine sur laquelle on réalise ce dépôt conducteur. On place ensuite le moule sur le film en prenant soin de mettre en contact les deux dépôts et on imprime l'ensemble.

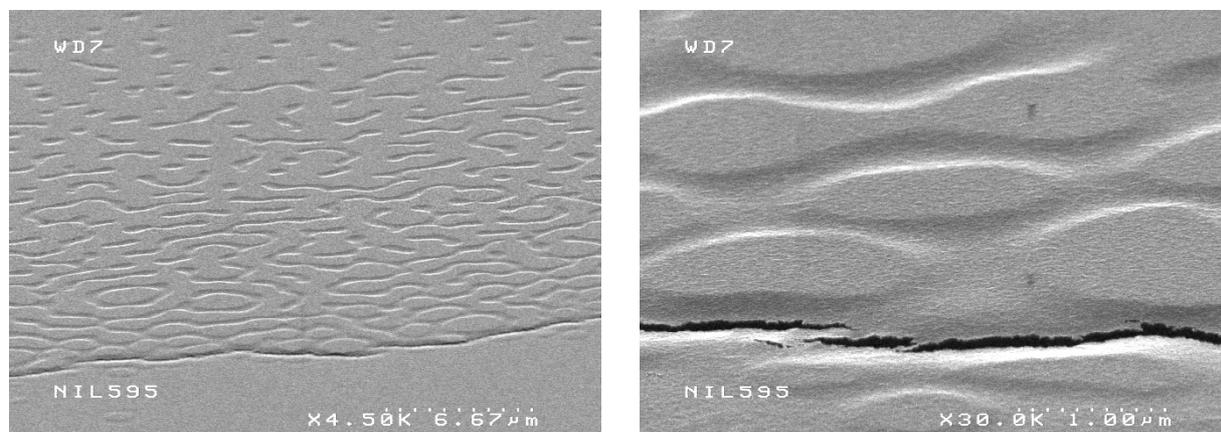


Figure 4.4 - Instabilités observées lors de l'impression d'un film de résine recouvert de 20 nm d'Au-Pd.

Depuis quelques années, des observations semblables ont été rapportées dans la littérature [2, 3, 4, 5, 6]. Stephen Y. Chou a d'ailleurs utilisé ce phénomène pour reproduire les motifs d'un moule² ou encore pour générer des structures périodiques dans le film³ de résine [7, 8, 9]. Erik Schäffer a tenté avec succès la même expérience mais en déstabilisant l'interface soit par un champ électrique [10, 11], soit en établissant un gradient de température entre le substrat supportant le film de polymère et le moule [12, 13, 14]. Il est parvenu ainsi à former des structures périodiques et s'est aperçu d'un changement de géométrie lors du

² Il nomme ce procédé LISC pour Lithographically induced self-construction [7].

³ Il nomme ce procédé LISA pour Lithographically induced self-assembly [8].

rapprochement du moule. Le système passe d'une structure en colonne à une structure formée de bandes [13, 14]. Pour expliquer le phénomène, il s'appuie sur les travaux réalisés par A. Vrij pour décrire les instabilités électrohydrodynamiques [15]. Notons que cela a déjà été utilisé pour décrire le démouillage spinodal [16, 17, 18].

Hors du domaine de la nanoimpression, il faut s'intéresser à celui de la microscopie à force atomique pour trouver des phénomènes voisins [19, 20, 21]. On rencontre alors entre la pointe et le substrat des interactions dues à l'action des forces de Van der Waals (aux courtes distances) et à l'action des forces électrostatiques (aux grandes distances). On peut donc tout à fait imaginer qu'une interaction entre une surface solide plane et un film liquide puisse déformer l'interface du film sous l'action combinée de ces deux forces. Afin de mieux comprendre nos observations, nous allons suivre le même cheminement que Stephen Y. Chou et Erik Schäffer en introduisant, en plus de la contribution électrostatique, une contribution provenant des interactions de Van der Waals entre la surface du moule et celle de la résine (cf. Annexe 2, paragraphe 2.2).

4.2.2.2 Mécanisme de formation

a Bilan des forces à l'interface

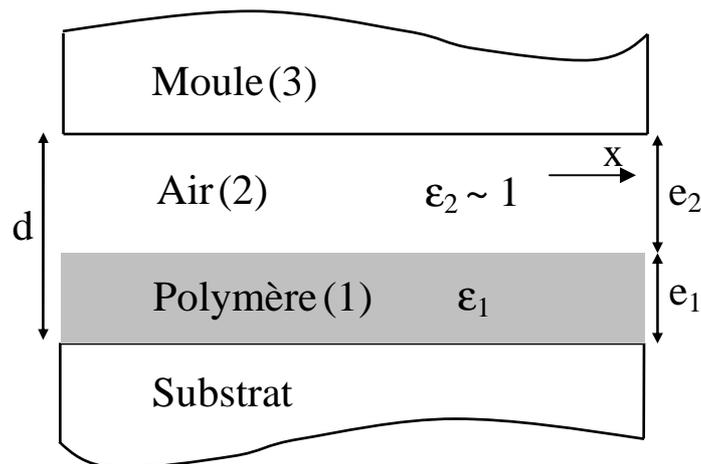


Figure 4.5 - Système polymère/air/moule.

Le système qui nous intéresse est celui décrit Figure 4.5. L'interface dont il est question, est l'interface polymère/air. Cette dernière subit de fortes perturbations qui donnent lieu à la formation de colonnes ou de bandes présentant tous deux une certaine périodicité. Nous allons nous intéresser aux origines possibles de cette instabilité en identifiant les forces en compétition à l'interface polymère/air :

1. La pression de la phase vapeur (ici le milieu (2)).
2. La pression de Laplace qui tend à minimiser la surface de l'interface en aidant le film à retrouver sa planéité.
3. La pression électrostatique (dans l'hypothèse où il existe une différence de potentiel entre le moule et le substrat) qui tend à déstabiliser l'interface.
4. La pression de disjonction du milieu (2) qui est également déstabilisante pour l'interface (cf. Annexe 2, paragraphe 2.2).

Ce bilan nous conduit au point de départ de notre démonstration : la distribution interne de pression P à l'intérieur du film. A l'équilibre, P a la forme suivante [22] :

$$P = P_0 - \gamma \frac{\partial^2 e_1}{\partial x^2} + P_{el}(e_1) + P_{disj}(e_1) \quad (4.1)$$

où P_0 est la pression de la phase vapeur, le second terme correspond à la pression de Laplace⁴ dans l'approximation des faibles pentes (elle est nulle lorsque e_1 est constant), $P_{el}(e_1)$ correspond à la pression électrostatique et $P_{disj}(e_1)$ correspond à la pression de disjonction du milieu (2).

b Comparaison des forces électrostatique et dispersive

- **Pression électrostatique $P_{el}(e_1)$**

En considérant le moule et le substrat comme deux électrodes aux bornes desquelles il existe une différence de potentiel U , on peut décrire le système comme un condensateur plan de capacité équivalente donnée par :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_1 S}{\epsilon_1 d - e_1 (\epsilon_1 - 1)} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_1 S}{U} E_1 \quad (4.2)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), ϵ_1 est la constante diélectrique du milieu (1) ($\epsilon_1 \approx 2,5$ pour la NEB 22), S est l'aire des faces en regard, d est la distance entre les deux électrodes, e_1 est l'épaisseur du milieu (1) et E_1 est le champ électrique existant dans

le film polymère ($E_1 = \frac{U}{\epsilon_1 d - e_1 (\epsilon_1 - 1)}$). L'expression (4.2) s'obtient en considérant le

système comme une association en série de deux condensateurs ; l'un donné par le milieu (1) et l'autre donné par le milieu (2). Dans notre cas, le milieu (2) est de l'air de constante diélectrique $\epsilon_2 \approx 1$ et d'épaisseur e_2 . Enfin, en imaginant que le film subit une modulation de son épaisseur e_1 , la pression est elle aussi modulée en phase avec l'épaisseur. Nous pouvons alors écrire la pression électrostatique :

$$P_{el}(e_1) = -\frac{U^2}{S} \frac{dC}{de_1} \quad (4.3)$$

En tenant compte de l'expression (4.2), on obtient :

$$P_{el}(e_1) = -\epsilon_0 \epsilon_1 (\epsilon_1 - 1) E_1^2 = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_1 (\epsilon_1 - 1) U^2}{[\epsilon_1 d - e_1 (\epsilon_1 - 1)]^2} \quad (4.4)$$

⁴ Elle est égale au produit de la tension de surface du liquide γ par la courbure de l'interface. Pour une surface faiblement courbée, on peut confondre la courbure avec la dérivée seconde du profil c'est-à-dire $-\frac{\partial^2 e_1}{\partial x^2}$.

- **Pression de disjonction $P_{disj}(e_1)$**

Quant à la pression de disjonction, elle représente la pression qu'il faut physiquement appliquer sur la surface du film pour le maintenir à son épaisseur initiale. Elle s'écrit selon l'équation (2.6) de l'Annexe 2 et l'équation (3.16) de l'Annexe 3 comme :

$$P_{disj}(e_1) = -\frac{A_{123}}{6\pi(d - e_1)^3} \quad (4.5)$$

où A_{123} est la constante de Hamaker du système. Elle peut s'exprimer en fonction des constantes respectives de chacun des milieux. Nous avons :

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})(\sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{22}}) \quad (4.6)$$

où $A_{11} \approx 8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $A_{22} \approx 0$ et $A_{33} \approx 23 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ sont les constantes de Hamaker des milieux (1), (2) et (3) respectivement [23]. Pour le système Polymère/Air/Silicium, la constante de Hamaker est donc $A_{123} = 1,35 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

- **Comparaison des pressions électrostatiques $P_{el}(e_1)$ et de disjonction $P_{disj}(e_1)$**

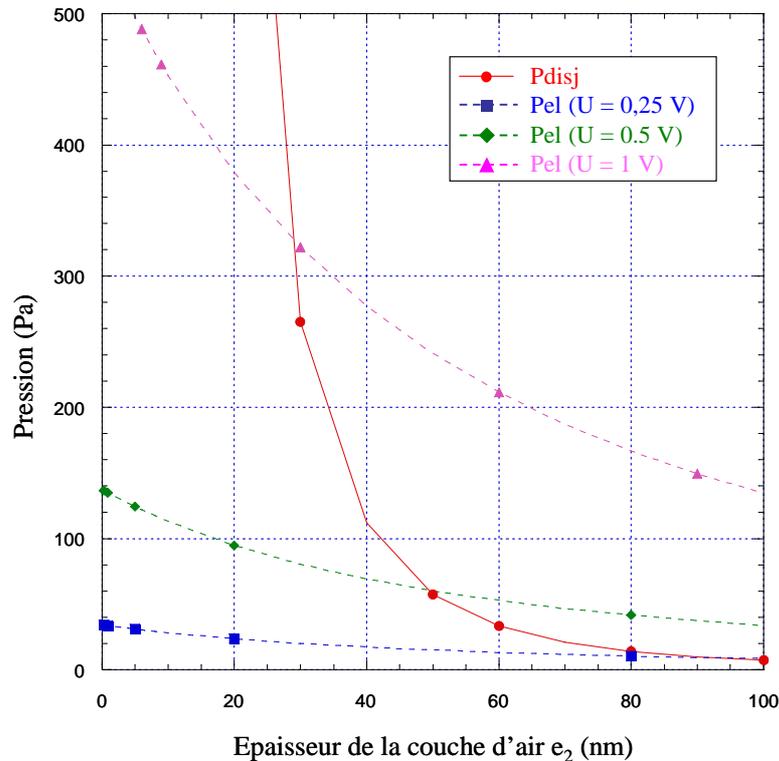


Figure 4.6 - Comparaison des pressions électrostatique et de disjonction du système.

Sur la Figure 4.6, nous avons représenté le module des pressions électrostatique et de disjonction en fonction de la distance moule-résine, pour un film de résine d'épaisseur $e_1 = 245 \text{ nm}$. La pression électrostatique est tracée pour différentes valeurs du potentiel U (0,25

V, 0,5 V et 1 V). Sur ces courbes, on peut voir que la portée des forces de Van der Waals entre le moule et la surface du film est d'environ 30 nm. Cela signifie que pour des distances moule-résine supérieures à 30 nm, les interactions de Van der Waals sont très faibles. Elles sont d'ailleurs négligeables face aux interactions électrostatiques si le potentiel U est supérieur à 1 V. Par contre lorsque le potentiel devient petit devant 1, les interactions de Van der Waals sont quasiment équivalentes pour des distances moule-résine supérieure à 30 nm et elles dominent largement les interactions électrostatiques pour des distances inférieures.

Dans notre système, il n'existe aucune différence de potentiel établie volontairement entre le moule et le substrat. S'il en existe une, celle-ci devrait être faible et pourtant nous allons voir que les forces de Van der Waals seules sont incapables de conduire aux géométries observées et qu'une contribution électrostatique forte explique mieux le phénomène. De plus, notre système est perturbé pour des distances moule-résine de 80 nm, ce qui est bien supérieur à la portée des forces de Van der Waals qui est ici de 30 nm.

c Longueur d'onde caractéristique du système

Imaginons maintenant que la perturbation de la surface libre se traduise par une modulation de l'épaisseur du film (dans la direction x) autour de son épaisseur moyenne e_0 et intéressons-nous à l'évolution de ces fluctuations de l'épaisseur. Pour traiter ce problème, nous nous placerons dans l'approximation de lubrification⁵ [24] et nous considérerons le régime linéaire des petites amplitudes ($u \ll e_0$).

Le bilan des forces à l'interface polymère/air nous a amené à l'expression de la distribution de pression P dans le film (cf. équation (4.1)). D'après les équations (4.4) et (4.5), on peut écrire P sous la forme suivante :

$$P = P_0 - \gamma \frac{\partial^2 e_1}{\partial x^2} + \left(-\frac{\epsilon_0 \epsilon_1 (\epsilon_1 - 1) U^2}{[\epsilon_1 d - e_1 (\epsilon_1 - 1)]^2} \right) + \left(-\frac{A_{123}}{6\pi (d - e_1)^3} \right) \quad (4.7)$$

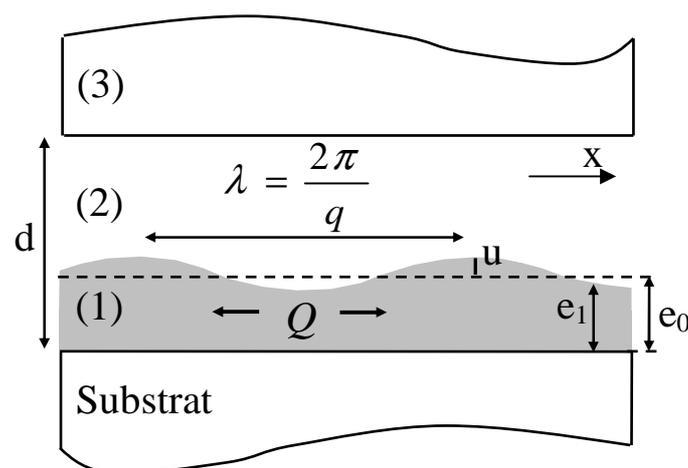


Figure 4.7 - Croissance spontanée d'ondulation de faible amplitude à la surface du film.

⁵ Cette approximation est employée en hydrodynamique interfaciale lorsque les écoulements ont une taille transverse très petite devant les autres longueurs et que leur vitesse v est modérée.

Supposons maintenant que l'interface subisse une déformation sinusoïdale exprimée en notation complexe $e_1 = e_0 + ue^{iqx}e^{\frac{t}{\tau}}$ (cf. Figure 4.7). Cette déformation est caractérisée par son amplitude u ($u \ll e_0$), son vecteur d'onde q ($q = 2\pi/\lambda$) ainsi que le temps de croissance τ de la fluctuation. Cette modulation de l'épaisseur va créer dans le film une modulation de la pression P . Il résulte de ce gradient de pression un flux de matière Q qui s'écrit d'après la loi de poiseuille :

$$Q = \frac{e_0^3}{3\eta} \left(-\frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (4.8)$$

où η est la viscosité du liquide. Dans cette expression, nous avons approximé l'épaisseur du film par son épaisseur moyenne e_0 car $u \ll e_0$. On peut ensuite écrire la conservation du flux entre une position x et $x + dx$ comme :

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = -\frac{\partial e_1}{\partial t} \quad (4.9)$$

En tenant compte de l'expression de e_1 et en ne conservant dans $\frac{\partial Q}{\partial x}$ que les termes variant linéairement avec l'amplitude de la déformation, cela nous conduit à une relation de dispersion donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{e_0^3}{3\eta} [\gamma q^4 - q^2 F(e_1)] \quad (4.10)$$

$$\text{où } F(e_1) = \frac{A_{123}}{2\pi(d - e_1)^4} + \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_1(\varepsilon_1 - 1)^2 U^2}{(\varepsilon_1 d - e_1(\varepsilon_1 - 1))^3}.$$

Regardons maintenant ce qui se passe pour un film d'épaisseur initiale constante e_0 . Si $F(e_0) > 0$, alors τ est positif et la fluctuation est amplifiée. Dans ce cas, tous les modes avec $q < q_M$ (vecteur d'onde du mode de croissance le plus rapide) sont instables. Le vecteur d'onde q_M s'obtient en maximisant l'équation (4.10), ce qui nous conduit à :

$$\frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{1}{\tau} \right) = 0 \Rightarrow q_M = \sqrt{\frac{A_{123}}{4\gamma\pi(e_2)^4} + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_1(\varepsilon_1 - 1)^2 U^2}{\gamma(\varepsilon_1 e_2 + e_0)^3}} \quad (4.11)$$

La longueur d'onde caractéristique du mode de croissance le plus rapide à s'établir s'écrit donc :

$$\lambda_M = 2\pi / \sqrt{\frac{A_{123}}{4\gamma\pi(e_2)^4} + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_1(\varepsilon_1 - 1)^2 U^2}{\gamma(\varepsilon_1 e_2 + e_0)^3}} \quad (4.12)$$

où γ sera pris égale à 30 mN/m^6 et A_{123} à $1,35 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. D'un point de vue expérimental, cette longueur d'onde caractéristique correspond à la période observée dans nos structures (colonnes ou bandes).

d Analyse

- **Influence de la différence de potentiel U**

Sur la Figure 4.8, nous avons tracé λ_M en fonction de e_2 (épaisseur de la couche d'air) pour $e_0 = 245 \text{ nm}$ et différentes valeurs du potentiel U. La courbe correspondant à une différence de potentiel nulle représente uniquement la contribution dispersive. Considérée seule, cette contribution conduit à des valeurs de λ_M beaucoup trop élevées en comparaison de nos observations expérimentales (une période comprise entre 2 et 8 μm pour un film de 245 nm d'épaisseur). En y associant une contribution électrostatique (cf. Figure 4.8, courbes tracées pour $0,25 \text{ V} < U < 10 \text{ V}$), nous observons une diminution de la longueur d'onde caractéristique du système. Celle-ci chute d'autant plus vite que la différence de potentiel est importante. Pour atteindre une gamme de longueur d'onde compatible avec nos observations expérimentales, nous devons nous placer à un potentiel supérieur à 10 V. Dans ce cas, pour e_2 compris entre 50 nm et 80 nm (distances moule-résine pour lesquelles apparaissent respectivement les bandes et les ponts capillaires), la longueur d'onde du système varie entre 2 et 8 μm , ce qui rejoint nos observations.

Sur la Figure 4.9, nous avons réduit la fenêtre des λ_M entre 0 et 10 μm et nous avons tracé λ_M dans la cas d'une contribution dispersive seule ($\lambda(U = 0 \text{ V})$) puis dans le cas d'une contribution électrostatique seule ($\lambda_{el}(U = 10 \text{ V})$) et enfin en tenant compte des deux contributions pour $U = 10 \text{ V}$ ($\lambda(U = 10 \text{ V})$). Pour e_2 situé entre 30 nm et 100 nm, nous remarquons que la contribution dispersive n'intervient pas et que les courbes $\lambda_{el}(U = 10 \text{ V})$ et $\lambda(U = 10 \text{ V})$ se confondent. En dessous de 30 nm, les interactions de Van der Waals entrent en jeu et nous observons une divergence des courbes $\lambda_{el}(U = 10 \text{ V})$ et $\lambda(U = 10 \text{ V})$ qui s'accroît avec la diminution de e_2 . Comme nous l'avons vu précédemment, cela montre que les interactions de Van der Waals n'ont aucun rôle pour des distances moule-résine supérieures à 30 nm. Dans ce cas, c'est le phénomène électrostatique qui domine et conduit à l'instabilité. Par contre lorsque e_2 devient petit ($< 30 \text{ nm}$), l'instabilité est aussi pilotée par les forces de Van der Waals et la longueur d'onde décroît fortement.

⁶ A l'état fondu, un polymère est moins cohésif, ce qui se traduit par une diminution de son énergie de surface. Pour la NEB22, elle est de 40,4 mN/m dans l'état vitreux et nous la prendrons égal à 30 mN/m à 130°C, ce qui correspond à la valeur typique des polymères dans l'état viscoélastique.

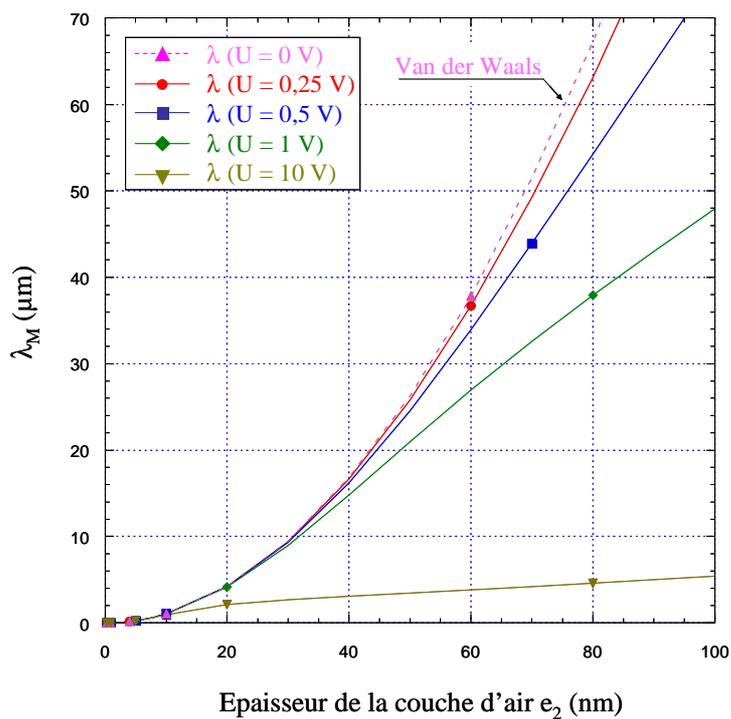


Figure 4.8 - Evolution de la longueur d'onde caractéristique avec l'épaisseur de la couche d'air.

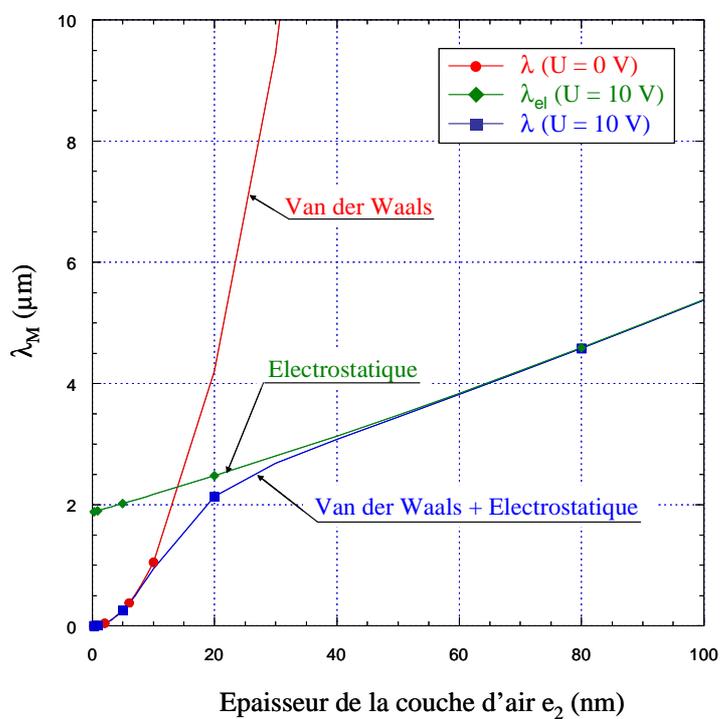


Figure 4.9 - Comparaison des contributions électrostatique et dispersive.

- **Influence de l'épaisseur du film**

Sur la Figure 4.10, nous avons représenté λ_M en fonction de e_2 pour un potentiel de 10 V et trois épaisseurs de film différentes ($e_0 = 145$ nm, 230 nm et 370 nm). Ces trois courbes nous montrent qu'à une distance moule-résine fixée, la longueur d'onde caractéristique du système augmente avec l'épaisseur du film de résine. Pour vérifier cette information, nous avons réalisé trois expériences dans les mêmes conditions, en ne modifiant que l'épaisseur de film de résine. Les résultats sont présentés à droite du graphique sur la Figure 4.10. Les photographies ont été prises dans la couronne de ponts capillaires située dans les zones sans motif (cf. chapitre 3, paragraphe 3.3.2.1). Sur ces clichés et l'ensemble des photographies réalisées, on voit effectivement une augmentation de la période des ponts capillaires avec l'épaisseur du film. Ces valeurs se situent d'ailleurs dans la bonne gamme de longueur d'onde pour $U = 10$ V. Elles sont cependant légèrement différentes des valeurs théoriques obtenues pour $e_2 = 80$ nm, notamment pour les films de 145 nm et de 230 nm. Pour trouver des valeurs qui soient en accord avec l'expérience, il faut tracer les courbes pour $U = 20$ V (cf. Figure 4.10). Ceci est probablement lié, à certains endroits, à des fluctuations importantes de la différence de potentiel qui existe entre le moule et la résine. Par ailleurs, le modèle utilisé est unidimensionnel. Il s'agit d'une simplification importante qui peut également expliquer certaines différences entre les prédictions théoriques et les mesures.

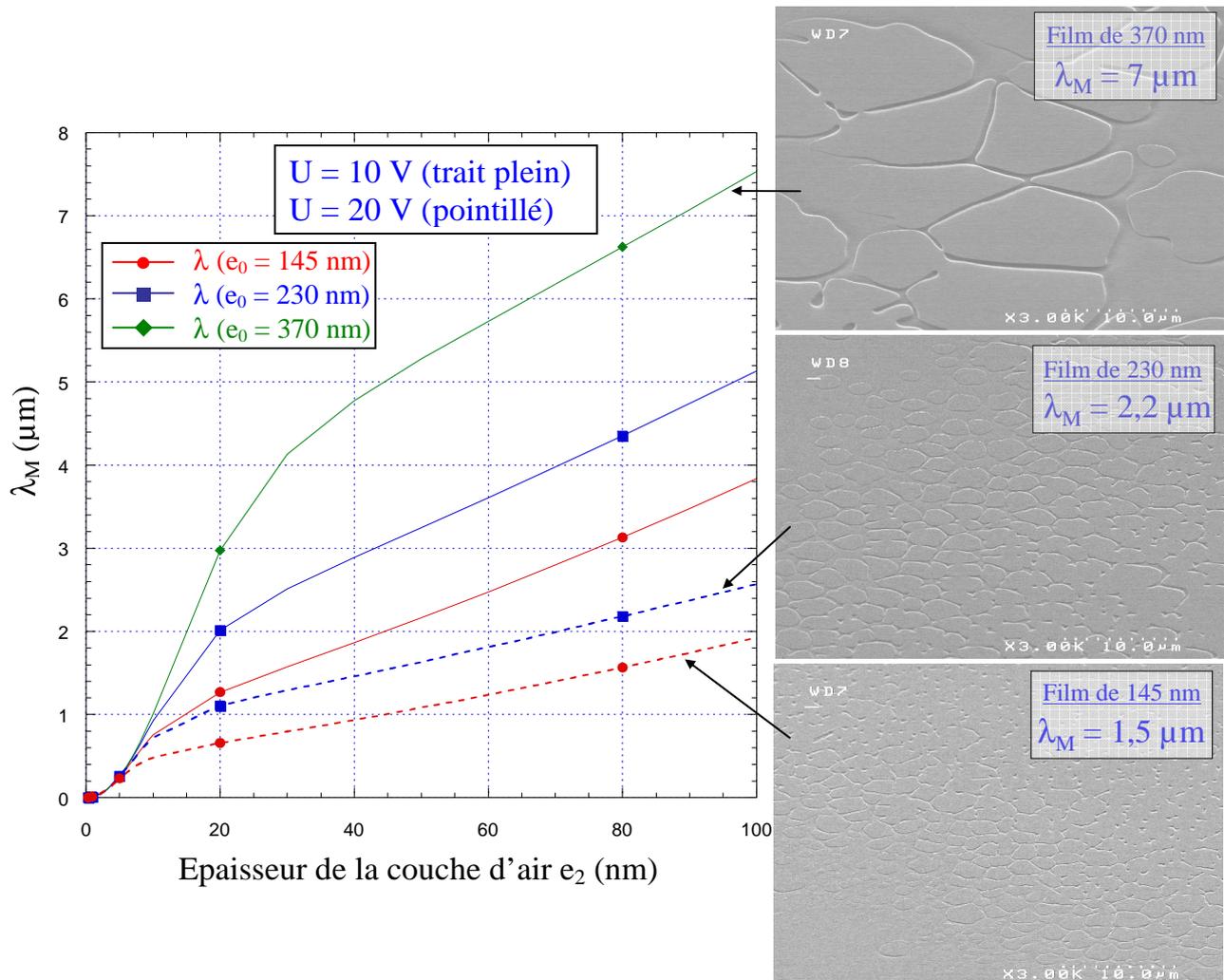


Figure 4.10 - Effet de l'épaisseur du film de résine sur la longueur d'onde caractéristique en supposant $U = 10$ V (en trait plein) et $U = 20$ V (en pointillé).

Pour conclure, la comparaison des λ_M théoriques avec nos observations expérimentales peut laisser supposer qu'il existe une différence de potentiel non négligeable entre le moule et la résine. Selon nos observations, cette différence de potentiel serait de l'ordre de la dizaine de volts mais il existe probablement des fluctuations importantes de sa valeur. Cette hypothèse permet d'expliquer en grande partie les phénomènes observés. Elle semble cohérente mais, malgré tout, il subsiste un doute. En effet, notre expérience qui consistait à mettre le moule, la résine et le substrat en contact électrique (cf. Figure 4.3), n'a pas été concluante : les ponts sont apparus sur le film de résine mais aussi sous le dépôt d'Au-Pd formant le contact. De même, la formation de ponts capillaires lors de l'impression d'un film de résine recouvert d'un dépôt de 20 nm d'Au-Pd, laisse certaines questions sans réponses, même si dans ce cas la distance moule-résine qui déclenche l'apparition des ponts (entre 5 et 10 nm) est compatible avec une interaction dispersive. Il est néanmoins possible que ces expériences n'aient pas pu permettre de reproduire les conditions idéales à l'annulation de la différence de potentiel entre le moule et la résine. De plus, nous n'avons pas tenu compte ici de l'existence possible d'un gradient de température entre le moule et le substrat [12, 13, 14]. Des études complémentaires (utilisation de polymères conducteurs, ...) seraient à poursuivre pour valider définitivement notre hypothèse.

4.2.2.3 Ponts capillaires et force d'adhésion

a Force d'adhésion

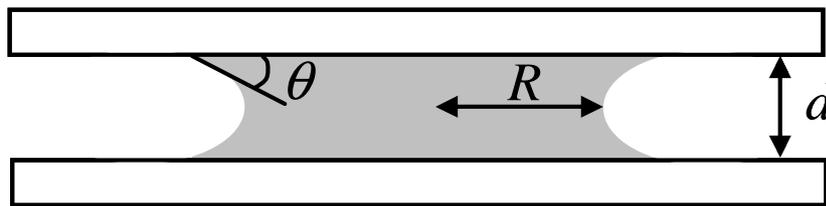


Figure 4.11 - Adhésion capillaire entre deux surfaces planes : cas du liquide mouillant.

Lorsqu'une goutte de liquide (ou un polymère fondu) est placée entre deux surfaces planes, un ménisque apparaît au niveau des lignes de contact. Comme montré sur la Figure 4.11, le ménisque est concave lorsque le liquide mouille la surface des plaques. Dans ce cas, l'angle de contact entre la surface et le liquide est inférieur à 90° et il existe sous la courbure du ménisque une dépression ΔP (i.e. une pression de Laplace négative) qui crée une aspiration des deux plaques. La force d'adhésion qui en résulte est attractive. Si $d \ll R$, elle s'écrit (pour une forme plus générale de cette équation voir [25]) :

$$F_L = -S \cdot \Delta P \quad (4.13)$$

où S est la surface de contact et $\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} - \frac{\cos \theta}{\frac{d}{2}} \right) \approx -\frac{2\gamma \cos \theta}{d}$ avec γ la tension de surface

du liquide et d la distance entre les deux surfaces. Ainsi, pour un pont capillaire de rayon $R = 2 \mu\text{m}$, une tension de surface $\gamma = 30 \text{ mN/m}$, $d = 220 \text{ nm}$ (profondeur de gravure du moule), et $\theta \approx 70^\circ$, on trouve une force d'adhésion égale à $1.2 \mu\text{N}$ (cf. Figure 4.12). Pour

estimer la force totale d'adhésion qui s'exerce sur le moule, il faut additionner les forces d'adhésion relatives à chaque pont. Etant donné le nombre important de ponts formés entre les deux plaques, cette valeur peut être importante. Quoiqu'il en soit, retenons que cette force d'adhésion est proportionnelle à la surface de contact S et inversement proportionnelle à la distance d entre les deux plaques. Sur la Figure 4.12, on peut d'ailleurs constater son effet sur le pourtour du pont, là où le polymère est aspiré : une tranchée se creuse et la portée de l'aspiration est d'environ $1\ \mu\text{m}$.

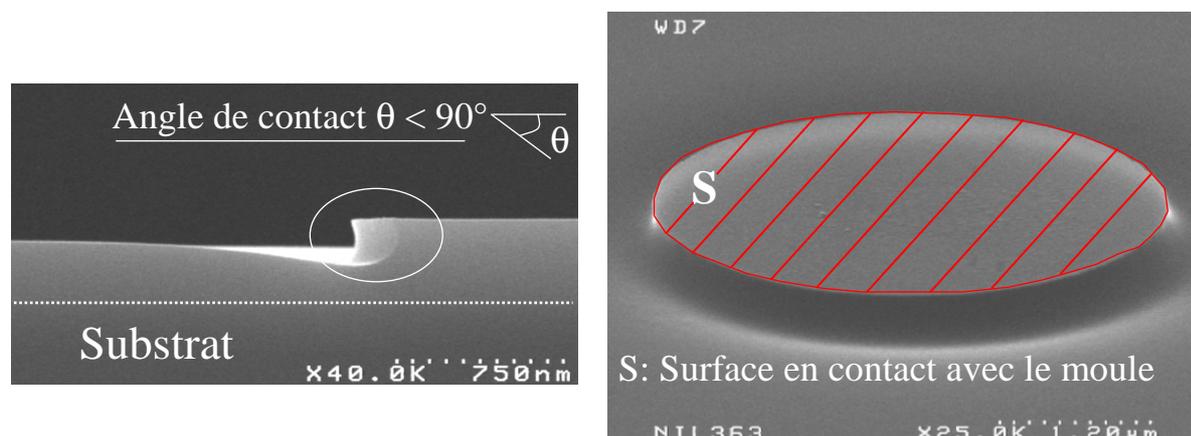


Figure 4.12 - Vues de profil et de dessus d'un pont capillaire. L'angle de contact, inférieur à 90° , montre que le polymère mouille le dépôt anti-adhésif du moule. Cette affinité est à l'origine d'une force d'adhésion proportionnelle à la surface de contact S .

Il existe en plus de cette contribution due au ménisque, une seconde contribution liée aux forces de viscosité du fluide [25]. Cette force s'écrit :

$$F_v = \frac{\beta\eta}{t} \quad (4.14)$$

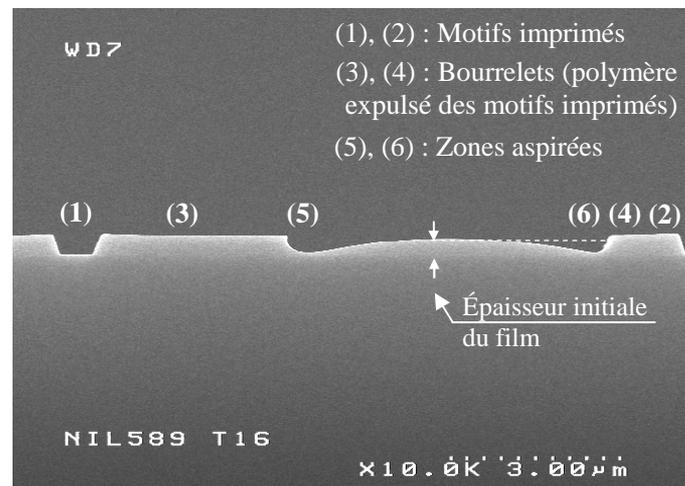
où β est un coefficient de proportionnalité ($[L]^2$), η est la viscosité dynamique du fluide et t est le temps nécessaire pour séparer les deux surfaces. Rappelons que la viscosité du PHS pur à 120°C est d'environ $25\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ soit 25000 fois plus élevée que celle de l'eau. Dans ce cas, F_v ne peut pas être négligé. En résumé, pour séparer le moule d'un pont capillaire dans l'état viscoélastique, il faut exercer une force supérieure à la somme des forces F_L et F_v . Nous allons voir que ces forces ont un rôle si important qu'elles peuvent permettre le démouillage du film de résine au cours des impressions et aspirer le polymère sur plusieurs dizaines de microns.

b Conséquences

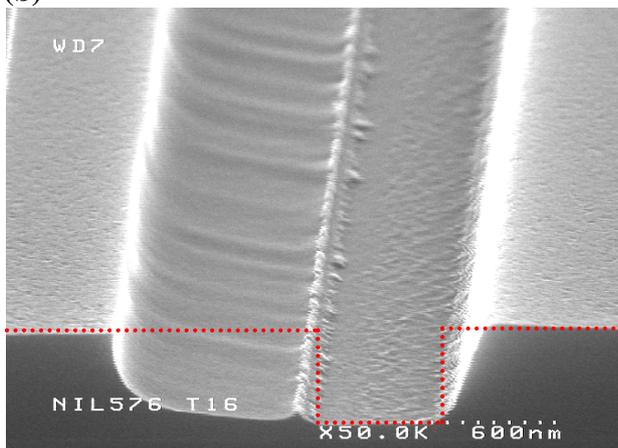
L'extension des ponts capillaires est permise grâce à un appel de matière provenant de son pourtour (cf. Figure 4.12). Cet appel de matière forme, tout autour des ponts, une tranchée dont la forme est toujours bien définie. Selon les conditions, sa profondeur peut changer et conduire à une mise à nu du substrat. On peut voir, sur la Figure 4.13, des tranchées similaires qui sont situées à l'avant du bourrelet de polymère expulsé autour des motifs. La portée de l'aspiration est ici de $3\ \mu\text{m}$ et dépend des conditions de pressage. Sur les photos (b) et (c), on peut voir l'effet de la proximité du bourrelet sur les motifs imprimés. Ces deux photographies

montrent la destruction d'un des flancs du motif par aspiration. Sur la première, la portée est de 770 nm et sur la seconde, elle est de 1,9 μm (le retrait du film se fait sur 930 nm).

(a)



(b)



(c)

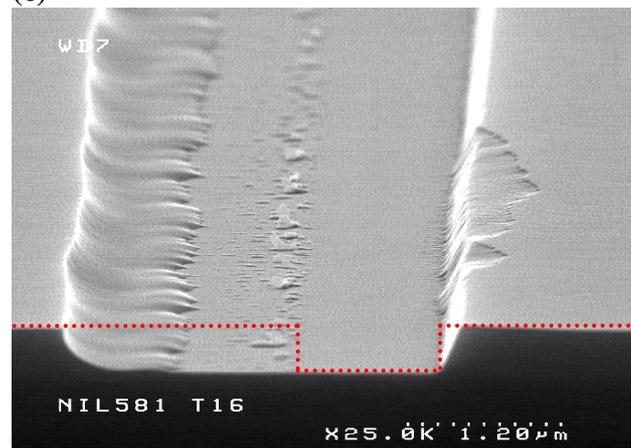


Figure 4.13 - (a) Dépression de matière se formant à l'avant du bourrelet. (b) et (c) Lorsque le bourrelet se trouve à proximité d'un motif imprimé (le profil attendu est représenté en pointillé), la dépression qui le précède provoque une aspiration du flanc et un retrait du film. Le silicium apparaît.

Dans certains cas, les forces d'adhésion n'agissent pas seules. Leur effet peut être amplifié par la température et par la déformation locale du moule qui, en s'élevant, étire les ponts capillaires et en s'affaissant, les écrase. Tout cela peut conduire à des mouvements importants de la ligne de contact moule-résine et générer des aspirations importantes de matière, même visqueuse. Sur la Figure 4.14, on peut voir par exemple dans les zones imprimées, le résultat de ces aspirations : un démouillage du film ou encore un déficit de matière au niveau des zones à remplir. L'aspiration est liée aux fortes perturbations qui ont lieu dans la zone voisine et sa portée peut atteindre plusieurs dizaines de microns. Notons que les zones comprimées, situées sous les motifs du moule au moment du pressage, ne ressentent pas ces effets. La matière à cet endroit est probablement moins mobile car beaucoup plus visqueuse. Nous retrouverons cette différence de viscosité entre les zones pressées et les zones non pressées sur la Figure 4.15.

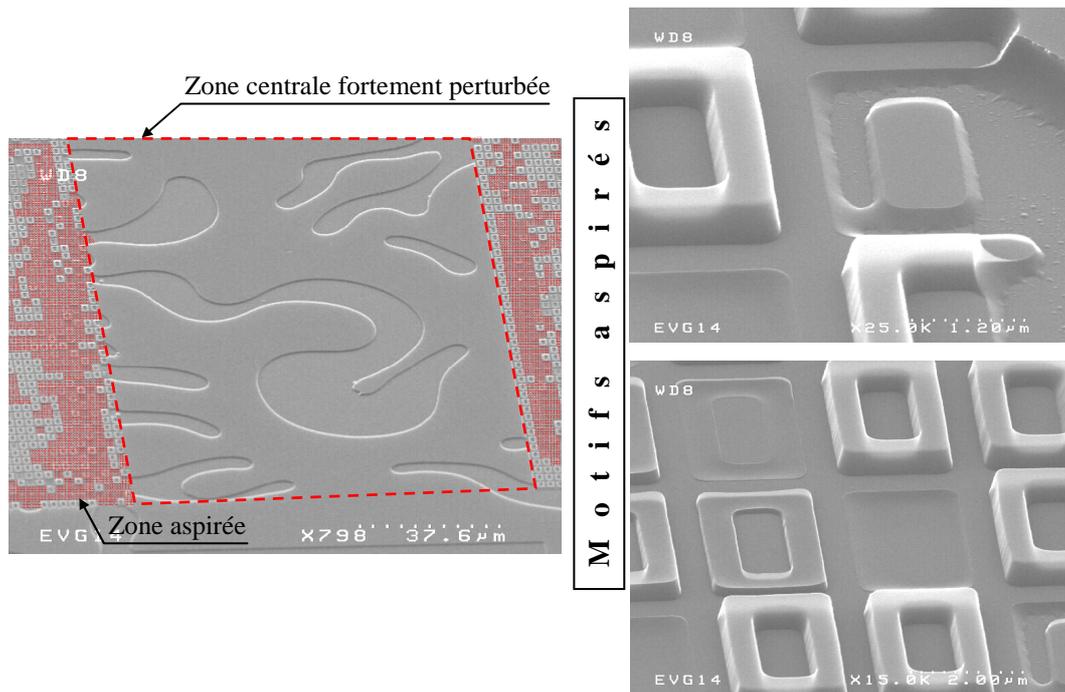


Figure 4.14 - Phénomène d'aspiration observé dans les zones de motifs imprimés. L'aspiration est le résultat d'une forte perturbation de la zone voisine qui est sans motif.

4.2.3 Autres formes d'instabilités

Bien qu'elles semblent avoir des origines communes comme la capillarité, les instabilités observées se manifestent de multiples façons. Sur un échantillon, au niveau des zones non imprimées on peut rencontrer des ponts capillaires et des démouillages du film. Mais on peut aussi y trouver des effets d'aspiration qui dégradent les zones imprimées de manière plus ou moins conséquente.

Sur la Figure 4.15, on peut voir que les motifs ne sont pas remplis uniformément. Par endroit, ils sont bien définis et la matière comble l'espace vide mais à d'autres, ils présentent des manques de matière. Ici, ce sont toujours les forces capillaires qui aspirent le polymère et le tirent sur les parois du moule. Ces forces agissent librement puisqu'il existe dans chacun des cas présentés un défaut de remplissage des motifs ; l'apport de matière au cours du pressage n'a pas été suffisant car le film n'était pas assez épais. Avec un volume de matière adapté à la densité de la zone à imprimer, cela ne se produit pas et on montre une fois de plus qu'il faut trouver le bon compromis entre l'épaisseur du film déposé et le volume des motifs à remplir (cf. chapitre 3, paragraphe 3.1.2.1 a).

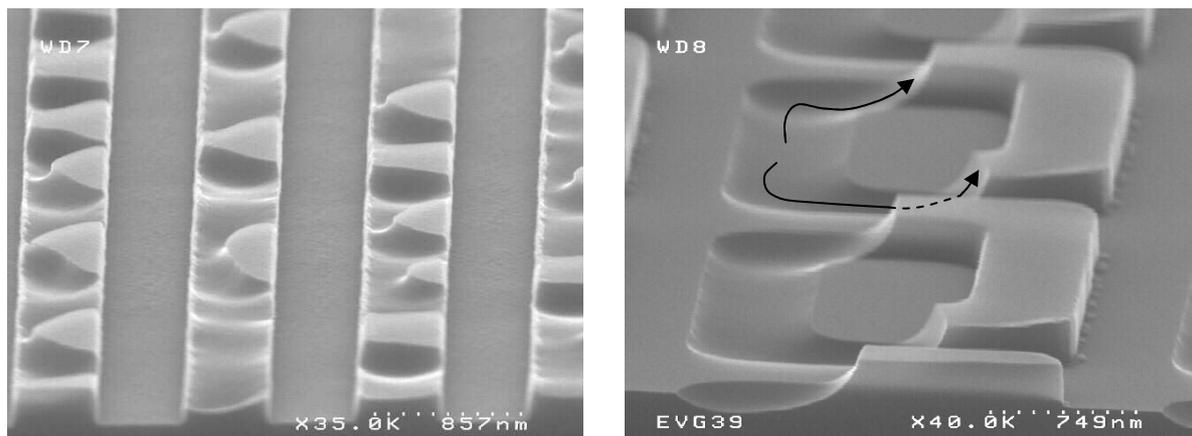
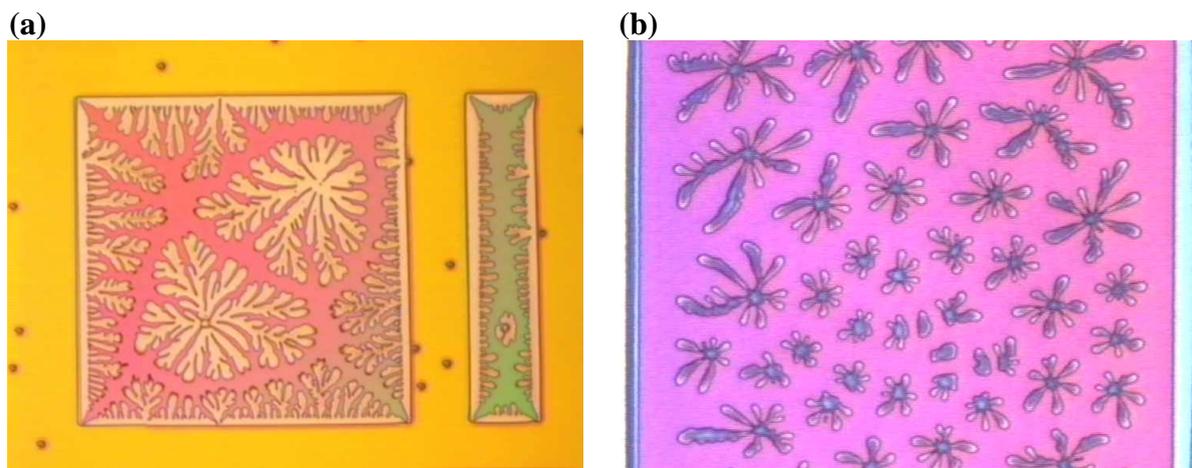


Figure 4.15 - Manifestation des effets capillaires en présence d'un défaut de matière dans les motifs à remplir.

Sur la Figure 4.16, on montre une autre forme d'instabilité. Elle se présente comme un démouillage du film où les trous sont des fleurs qui se sont formées dans la résine (NEB22 ou PMMA). On rencontre cette instabilité uniquement au fond des motifs imprimés lorsque ces derniers sont de grande taille (plus de $100\ \mu\text{m}$ de côté). Rappelons que les motifs du moule, s'ils sont suffisamment grands, sont susceptibles de se déformer (au même titre que des réseaux, cf. chapitre 3, Figure 3.16 (b)). On peut d'ailleurs remarquer sur la Figure 4.16 (a) les axes de symétrie de la déformation (i.e. les diagonales du carré). Cette déformation est probablement un élément déclencheur de l'instabilité mais les origines réelles ne sont pas connues. Notons la forte ressemblance des fleurs avec des instabilités de Saffman-Taylor [26, 27] ou encore avec des motifs obtenus lors du démouillage d'un film liquide par évaporation du solvant [28]. Il est alors possible que les équations qui régissent le mécanisme de formation soient semblables.



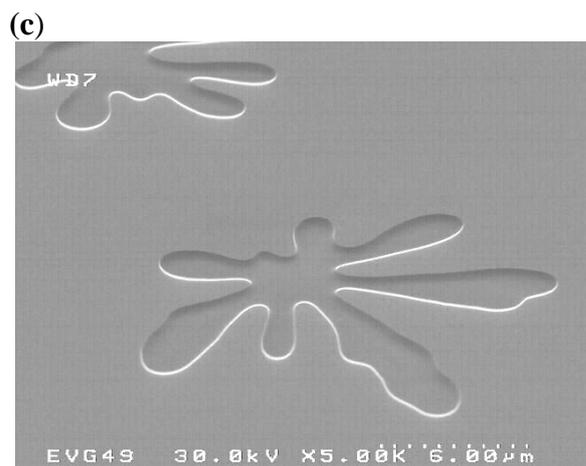


Figure 4.16 - (a), (b), (c) Instabilité du film de résine observée sous les motifs du moule. Les fleurs sont des creux qui laissent apparaître le silicium. Ce dernier est parfois recouvert de résidus de résine liés au retrait du film.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'identifier et d'interpréter l'ensemble des phénomènes qui prennent naissance entre la surface du moule et la résine. A cette échelle, les forces électrostatiques ou encore les forces de Van der Waals prennent le relais des forces de gravité. Les équilibres sont ainsi modifiés et l'interprétation des phénomènes résultants est souvent délicate. Par exemple, nous avons vu qu'un film de NEB22 chauffé au-delà de sa température de transition vitreuse est relativement stable vis-à-vis du démouillage. Or, en présence du moule, le film se déstabilise car il s'établit entre sa surface et celle du moule des interactions électrostatiques, probablement dues aux charges superficielles, et des interactions dispersives. Les premières ont une portée bien plus grande que les secondes et sont, pour l'essentiel, à l'origine de la forte déstabilisation de l'interface polymère/air. Dans notre système, ces forces ont une portée d'environ 80 nm et sont d'autant plus importantes que la distance moule-résine est faible. Elles ont pour effet de déformer la surface du film, ce qui conduit à la formation de ponts capillaires. Pour des distances plus faibles (< 30 nm), nous avons constaté que l'instabilité est pilotée à la fois par les forces de Van der Waals et par les forces électrostatiques. Nous avons également montré que la périodicité des structures dépend de la proximité du moule mais aussi de l'épaisseur du film de résine. En effet, la période décroît lorsque le moule se rapproche ou lorsque l'épaisseur du film diminue, ce qui est vérifié expérimentalement. Il semble qu'une différence de potentiel permette d'interpréter en grande partie la formation de ponts capillaires entre le moule et le film de résine. Pour terminer ce chapitre, nous avons présenté d'autres formes d'instabilités souvent rencontrées lors de pressages. Nous avons vu, par exemple, que les forces capillaires sont également à l'origine de phénomènes de succion qui créent des démouillages du film et des destructions de motifs. L'action de ces forces est souvent favorisée par des défauts de remplissage. En situation de remplissage complet du moule, ces ponts capillaires et autres effets d'aspiration n'apparaissent plus.

Bibliographie

- 1 **C.L. Soles, E.K. Lin, J.L. Lenhart, R.A.L. Jones, W. Wu, D.L. Goldfarb, M. Angelopoulos**
Thin film confinement effects on the thermal properties of model photoresist polymers
J. Vac. Sci. Technol. B **19** (6), 2690-2693 (2001)
- 2 **H. Shift, L.J. Heyderman, M. Auf der Maur, J. Gobrecht**
Pattern formation in hot embossing of thin polymer films
Nanotechnology **12**, 173-177 (2001)
- 3 **L.J. Heyderman, H. Shift, C. David, J. Gobrecht, T. Schweizer**
Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography
Microelectronic Engineering **54**, 229-245 (2000)
- 4 **H.C. Scheer, H. Schulz**
A contribution to the flow behaviour of thin polymer films during hot embossing lithography
Microelectronic Engineering **56**, 311-332 (2001)
- 5 **C. Perret, C. Gourgon, F. Lazzarino, J. Tallal, S. Landis, R. Pelzer**
Characterization of 8-in. wafers printed by nanoimprint lithography
Microelectronic Engineering **73-74**, 172-177 (2004)
- 6 **F. Lazzarino, P. Schiavone, C. Gourgon, C. Perret**
Mold deformation in NanoImprint Lithography
J. Vac. Sci. Technol. B **22** (6), Nov-Dec 2004
- 7 **S.Y. Chou, L. Zhuang, L. Guo**
Lithographically induced self-construction of polymer microstructures for resistless patterning
Applied Physics Letters **75** (7), 1004-1006 (1999).
- 8 **S. Y. Chou, L. Zhuang**
Lithographically induced self-assembly of periodic polymer micropillar arrays
J. Vac. Sci. Technol. B **17** (6), 3197-3202 (1999).
- 9 **L. Wu, S.Y. Chou**
Dynamic modeling and scaling of nanostructure formation in the lithographically induced self-assembly and self-construction
Applied Physics Letters **82** (19), 3200-3202 (2003)

-
- 10 **E. Schäffer, T. Thurn-Albrecht, T.P. Russell, U. Steiner**
Electrically induced structure formation and pattern transfer
Nature **403**, 874-877 (2000)
- 11 **E. Schäffer, T. Thurn-Albrecht, T.P. Russell, U. Steiner**
Electrohydrodynamic instabilities in polymer films
Europhys. Lett. **53** (4), 518-524 (2001)
- 12 **E. Schäffer, S. Harkema, R. Blossey, U. Steiner**
Temperature gradient induced instability in polymer films
Europhys. Lett. **60** (2), 255-261 (2002)
- 13 **E. Schäffer, S. Harkema, M. Roerdink, R. Blossey, U. Steiner**
Thermomechanical lithography : pattern replication using a temperature gradient driven instability
Adv. Mater. **15** (6), 514-517 (2003)
- 14 **E. Schäffer, S. Harkema, M. Roerdink, R. Blossey, U. Steiner**
Morphological instability of a confined polymer film in a thermal gradient
Macromolecules **36**, 1645-1655 (2003)
- 15 **A. Vrij**
Discuss. Faraday Soc. **42**, 23 (1966)
- 16 **F. Brochard-Wyart, J. Daillant**
Drying of solids wetted by thin liquid films
Can. J. Phys. **68**, 1084-1088 (1990)
- 17 **G. Reiter**
Unstable thin polymer films : rupture and dewetting processes
Langmuir **9**, 1344-1351 (1993)
- 18 **S. Herminghaus**
Dynamical instability of thin liquid films between conducting media
Phys. Rev. Lett. **83** (12), 2359-2361 (1999)
- 19 **D.Y.C. Chan, R.R. Dagastine, L.R. White**
Forces between a rigid probe particle and a liquid interface - I. The repulsive case -
Journal of colloid and interface science **236**, 141-154 (2001)
- 20 **R.R. Dagastine, L.R. White**
Forces between a rigid probe particle and a liquid interface - II. The general case -
Journal of colloid and interface science **247**, 310-320 (2002)
- 21 **B. Gady, D. Schleef, R. Reifenberger, D. Rimai, L.P. De Mejo**
Identification of electrostatic and Van der Waals interaction forces between a micrometer-size sphere and a flat substrate
Phys. Rev. B **53** (12), 8065-8070 (1996)
- 22 **P.G. de Gennes**
Wetting : static and dynamics
Rev. Mod. Phys. **57**, 827-863 (1985)

-
- 23 **J.N. Israelachvili**
Intermolecular and Surface Forces
Academic Press (2nd Ed.), London (1991)
- 24 **P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré**
Gouttes, bulles, perles et ondes
Belin, Paris (2002)
- 25 **B. Bhushan**
Adhesion and stiction : mechanisms, measurement techniques and methods for reduction
J. Vac. Sci. Technol. B **21** (6), 2262-2296 (2003)
- 26 **M. Kawaguchi, A. Shibata, K. Shimomoto, T. Kato**
Effect of geometry and anisotropy of Hele-Shaw cell on viscous fingering of polymer solutions
Phys. Rev. E **58** (1), 785-788 (1998)
- 27 **P. Fast, L. Kondic, M.J. Shelley, P. Palfy-Muhoray**
Pattern formation in non-newtonian Hele-Shaw flow
Physics of Fluids **13** (5), 1191-1212 (2001)
- 28 **X. Gu, D. Raghavan, J.F. Douglas, A. Karim**
Hole-growth instability in the dewetting of evaporating polymer solution films
J. Polymer Sci. : part B : Polymer physics **40**, 2825-2832 (2002)

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était l'étude et le développement de la technique de lithographie par nanoimpression. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la caractérisation des propriétés thermiques et physico-chimiques des films minces supportés, à l'uniformité de l'épaisseur résiduelle, aux mécanismes d'impression, aux déformations du moule ainsi qu'à ses conséquences et enfin aux instabilités des films de polymère lors de l'impression.

Afin de mieux appréhender le comportement thermique des films minces de polymère lors du procédé de nanoimpression, nous nous sommes avant tout interrogés sur les propriétés thermiques et physico-chimiques de tels films. Leur température de transition vitreuse T_g et leur fraction volumique de solvant θ_v ont ainsi été déterminées respectivement par ellipsométrie spectroscopique et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette étude a été initiée après avoir observé qu'une augmentation des températures d'impression était nécessaire lors de l'utilisation de films plus minces ou de films recuits plus longtemps. Ces observations s'expliquent par la valeur de la température de transition vitreuse de ces films. Pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm, nous avons montré qu'elle est directement dépendante de la concentration de solvant résiduel contenue dans le film. Dans ce cas, la perte de solvant qu'occasionne un recuit conduit immédiatement à une augmentation de la température de transition vitreuse. Pour des films plus fins, la fraction de solvant est trop faible voire nulle pour voir apparaître un effet plastifiant significatif du diluant et on attribue cette augmentation à l'accentuation des effets de surface et d'interface dans le film de polymère. Dans ce cas, les effets de surface s'amplifient avec l'amincissement du film et ce dernier devient plus sensible à la force des interactions polymère-substrat. Cette confrontation entre les valeurs de T_g , de θ_v , d'épaisseur de film et de temps de recuit, a permis d'expliquer et de comprendre plus en détail, le comportement thermique des films de polymère supportés.

L'ellipsométrie a également permis de détecter, vers 50°C, une seconde température de transition vitreuse, indépendante de l'épaisseur du film. Des impressions ont montré qu'il s'agissait probablement de la température de transition vitreuse de la surface du film.

L'uniformité de l'épaisseur résiduelle sur l'ensemble de l'échantillon est un point essentiel du procédé de nanoimpression. Sans elle, le transfert des motifs par gravure plasma introduit une perte de cotes préjudiciable au bon fonctionnement du dispositif. Cependant, ce travail a montré qu'il est difficile d'uniformiser les épaisseurs résiduelles car celles-ci dépendent de la densité de motifs à imprimer, des propriétés viscoélastiques du polymère fondu et de sa capacité à s'écouler entre les motifs. Cette étude montre, d'une manière générale, que l'épaisseur résiduelle est une fonction croissante de la densité de motifs. Dans le cas d'un remplissage complet, ces épaisseurs résiduelles vérifient une équation qui n'est autre que la traduction de la conservation du volume de matière lors de l'impression. Dans ces conditions, nous avons vu que la progression du moule est quasiment stoppée. Une uniformisation nécessiterait alors un déplacement de matière sur de grandes distances et dans

un espace extrêmement réduit, ce qui est difficilement réalisable. L'impression de réseaux apériodiques, nous a cependant amené à la conclusion qu'un mouvement local de matière peut favoriser l'uniformisation. Malgré tout, il s'agit d'un cas particulier et uniformiser les épaisseurs résiduelles semble pratiquement impossible.

La non-uniformité est le résultat de déformations du moule qui se produisent au cours de l'impression. Elles sont à l'origine non seulement d'une inhomogénéité de l'épaisseur résiduelle mais aussi de dégradations au niveau des motifs du moule. Une autre conséquence de ces déformations est la formation de ponts capillaires qui dégradent quelquefois sérieusement la surface imprimée.

Dans une dernière partie, nous avons tenté d'identifier et d'interpréter l'ensemble des phénomènes prenant naissance entre la surface du moule et la résine. A ces échelles, la gravité n'a plus sa place et les différents phénomènes qui apparaissent sont gouvernés par d'autres forces comme les forces électrostatiques ou les forces de Van der Waals. Lors de pressages, le film de polymère est très instable et on voit apparaître, par endroit, du démouillage, des phénomènes d'aspirations ou encore des ponts capillaires. En particulier, notre étude s'est attachée à expliquer le mécanisme de formation des ponts capillaires en supposant l'existence d'interactions électrostatique et dispersive entre le moule et la résine. Nous avons d'ailleurs montré que les interactions électrostatiques ont une portée bien plus grande (~ 80 nm) que les interactions dispersives (< 30 nm) et qu'elles sont, par conséquent, responsables de la forte déstabilisation de l'interface polymère/air. Par cette approche, nous avons confirmé nos observations expérimentales en retrouvant, pour la période des structures, le bon ordre de grandeur et en montrant qu'elle est une fonction croissante de la distance moule-résine et de l'épaisseur initiale du film de résine. Il semble donc que notre hypothèse permette d'interpréter en grande partie la formation de ponts capillaires entre le moule et le film de résine. Nous avons également présenté d'autres formes d'instabilités comme les phénomènes de succion qui créent des démouillages du film et des destructions de motifs. Il semble que ces manifestations soient favorisées par des défauts de remplissage et qu'elles peuvent être évitées en situation de remplissage complet du moule.

Ce travail a permis de mieux appréhender les phénomènes importants qui régissent le pressage, mais il montre aussi que le procédé de lithographie par nanoimpression n'en est encore qu'au stade du développement. Le jour où cette méthode permettra l'intégration de dispositifs complexes à grande échelle est encore loin mais ses potentialités sont nombreuses et les exemples de réalisations cités dans notre premier chapitre le prouvent. Les voies de recherche que nous avons entrepris d'explorer ont apporté un grand nombre de questions. Certaines ont pu être éclairées et d'autres beaucoup moins, soulevant de nouvelles interrogations.

Des études complémentaires seraient nécessaires afin de mieux saisir l'effet des interactions polymère/substrat, en déterminant par exemple la T_g de films minces déposés sur des substrats de différentes énergies de surface.

Il faudrait aussi chercher à améliorer l'uniformité de pressage avec, par exemple, l'ajout sur le moule de motifs « fictifs » autour des zones à imprimer. Nous pourrions également penser à augmenter sa capacité d'accueil en y ajoutant des zones « réservoirs » ou en augmentant sa profondeur de gravure. La méthode employée par Molecular Imprints Inc. (i.e. dépôt de gouttes de monomères calibrées selon la densité de motif) semble néanmoins être une solution très attrayante. Concernant les déformations du moule, le moyen de s'en affranchir consisterait à diminuer radicalement la pression de travail ainsi que la viscosité du matériau à imprimer.

Concernant les ponts capillaires, l'hypothèse qui a été proposée (existence d'interactions électrostatiques) explique en grande partie leur apparition mais des doutes subsistent et une étude approfondie du phénomène mériterait d'être réalisée pour la valider. Quoi qu'il en soit, le meilleur moyen de les faire disparaître serait de combler les espaces vides présents entre le moule et la résine. Pour cela, nous pourrions utiliser un film plus épais ou un matériau très peu visqueux capable de remplir toutes les cavités par capillarité. Nous pouvons également envisager d'utiliser ces phénomènes électrostatiques pour la réalisation des motifs de résine périodiques.

Un projet de fabrication de nanoélectrodes verticales est en cours de réalisation au LTM. Les premiers essais ne sont pas présentés dans ce manuscrit mais ont fait l'objet d'un rapport de stage. Au démarrage de cette étude, nous nous sommes heurtés à un certain nombre de problèmes comme le choix du design des moules (niveau 1 et 2), l'alignement du second niveau ainsi que l'ensemble des problèmes évoqués dans cette thèse (uniformité, formation de ponts capillaires, ...). Pour le moule du niveau 1, il a fallu agencer les différents motifs de manière à réduire les déformations et éviter la formation de ponts capillaires dans les zones destinées à recevoir les motifs de second niveau. Pour l'alignement du second niveau, nous avons envisagé l'utilisation de moule transparent en polycarbonate ou en quartz. Avec le premier matériau, des problèmes classiques d'adhésion et de déformation des motifs ont été rencontrés. Avec le second, les procédés de lithographie et de gravure n'en sont encore qu'au stade du développement au laboratoire. Concernant l'uniformité des impressions, les difficultés restent les mêmes si on souhaite imprimer dans le même temps les lignes (< 100 nm) et les plots de contact (~ 100 μm de côté). Une solution consiste à utiliser des films de polymère quasi-liquides ou à multiplier les niveaux d'impression. Pour ce dernier point, le problème de l'alignement niveau à niveau reste néanmoins la difficulté majeure à résoudre.

Depuis peu, le laboratoire s'est fixé pour objectif de développer le procédé de pressage sous UV. L'équipement choisi fonctionnera suivant le mode « step and repeat » avec un moule de quelques cm^2 . Il est possible que la combinaison de ces deux techniques puisse venir à bout des difficultés rencontrées.

Annexes

Annexe 1

Description du Moule XPS

<table border="1"> <tbody> <tr> <td>MARQUE_4 LIGNE_1.5 ESPACE_1.5</td> <td>MARQUE_3 LIGNE_1 ESPACE_1</td> </tr> <tr> <td>MARQUE_2 LIGNE_0.5 ESPACE_0.5</td> <td>MARQUE_1 LIGNE_0.35 ESPACE_0.35</td> </tr> </tbody> </table>		MARQUE_4 LIGNE_1.5 ESPACE_1.5	MARQUE_3 LIGNE_1 ESPACE_1	MARQUE_2 LIGNE_0.5 ESPACE_0.5	MARQUE_1 LIGNE_0.35 ESPACE_0.35	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>MARQUE_D LIGNE_05 ESPACE_125</td> <td>MARQUE_H LIGNE_125 ESPACE_125</td> <td>MARQUE_L LIGNE_05 ESPACE_155</td> <td>MARQUE_P LIGNE_155 ESPACE_155</td> <td>MARQUE_T LIGNE_05 ESPACE_085</td> <td>MARQUE_X LIGNE_185 ESPACE_185</td> </tr> <tr> <td>MARQUE_C LIGNE_05 ESPACE_11</td> <td>MARQUE_G LIGNE_11 ESPACE_11</td> <td>MARQUE_K LIGNE_05 ESPACE_14</td> <td>MARQUE_O LIGNE_14 ESPACE_14</td> <td>MARQUE_S LIGNE_05 ESPACE_17</td> <td>MARQUE_W LIGNE_17 ESPACE_17</td> </tr> <tr> <td>MARQUE_B LIGNE_05 ESPACE_03</td> <td>MARQUE_F LIGNE_035 ESPACE_035</td> <td>MARQUE_J LIGNE_05 ESPACE_065</td> <td>MARQUE_N LIGNE_065 ESPACE_065</td> <td>MARQUE_R LIGNE_05 ESPACE_065</td> <td>MARQUE_V LIGNE_065 ESPACE_065</td> </tr> <tr> <td>MARQUE_A LIGNE_05 ESPACE_07</td> <td>MARQUE_E LIGNE_02 ESPACE_02</td> <td>MARQUE_I LIGNE_05 ESPACE_04</td> <td>MARQUE_M LIGNE_05 ESPACE_05</td> <td>MARQUE_Q LIGNE_05 ESPACE_08</td> <td>MARQUE_U LIGNE_08 ESPACE_08</td> </tr> </tbody> </table>						MARQUE_D LIGNE_05 ESPACE_125	MARQUE_H LIGNE_125 ESPACE_125	MARQUE_L LIGNE_05 ESPACE_155	MARQUE_P LIGNE_155 ESPACE_155	MARQUE_T LIGNE_05 ESPACE_085	MARQUE_X LIGNE_185 ESPACE_185	MARQUE_C LIGNE_05 ESPACE_11	MARQUE_G LIGNE_11 ESPACE_11	MARQUE_K LIGNE_05 ESPACE_14	MARQUE_O LIGNE_14 ESPACE_14	MARQUE_S LIGNE_05 ESPACE_17	MARQUE_W LIGNE_17 ESPACE_17	MARQUE_B LIGNE_05 ESPACE_03	MARQUE_F LIGNE_035 ESPACE_035	MARQUE_J LIGNE_05 ESPACE_065	MARQUE_N LIGNE_065 ESPACE_065	MARQUE_R LIGNE_05 ESPACE_065	MARQUE_V LIGNE_065 ESPACE_065	MARQUE_A LIGNE_05 ESPACE_07	MARQUE_E LIGNE_02 ESPACE_02	MARQUE_I LIGNE_05 ESPACE_04	MARQUE_M LIGNE_05 ESPACE_05	MARQUE_Q LIGNE_05 ESPACE_08	MARQUE_U LIGNE_08 ESPACE_08
MARQUE_4 LIGNE_1.5 ESPACE_1.5	MARQUE_3 LIGNE_1 ESPACE_1																																		
MARQUE_2 LIGNE_0.5 ESPACE_0.5	MARQUE_1 LIGNE_0.35 ESPACE_0.35																																		
MARQUE_D LIGNE_05 ESPACE_125	MARQUE_H LIGNE_125 ESPACE_125	MARQUE_L LIGNE_05 ESPACE_155	MARQUE_P LIGNE_155 ESPACE_155	MARQUE_T LIGNE_05 ESPACE_085	MARQUE_X LIGNE_185 ESPACE_185																														
MARQUE_C LIGNE_05 ESPACE_11	MARQUE_G LIGNE_11 ESPACE_11	MARQUE_K LIGNE_05 ESPACE_14	MARQUE_O LIGNE_14 ESPACE_14	MARQUE_S LIGNE_05 ESPACE_17	MARQUE_W LIGNE_17 ESPACE_17																														
MARQUE_B LIGNE_05 ESPACE_03	MARQUE_F LIGNE_035 ESPACE_035	MARQUE_J LIGNE_05 ESPACE_065	MARQUE_N LIGNE_065 ESPACE_065	MARQUE_R LIGNE_05 ESPACE_065	MARQUE_V LIGNE_065 ESPACE_065																														
MARQUE_A LIGNE_05 ESPACE_07	MARQUE_E LIGNE_02 ESPACE_02	MARQUE_I LIGNE_05 ESPACE_04	MARQUE_M LIGNE_05 ESPACE_05	MARQUE_Q LIGNE_05 ESPACE_08	MARQUE_U LIGNE_08 ESPACE_08																														
TROU_0.95 ESP_0.95	TROU_155 ESP_155	TROU_125 ESP_125	LIGNES SEM	TROU_035 ESP_035	TROU_065 ESP_065	TROU_095 ESP_095	PR																												
ANALYSE ANGULAIRE	TROU_14 ESP_14	TROU_11 ESP_11	TROU_SEM	TROU_02 ESP_02	TROU_155 ESP_155	TROU_08 ESP_08	SUBSTRATE																												
CAPA_2			SEM	CAPA_1																															
			TRAIT_SEM																																

Annexe 2

Les Interactions de Van der Waals

2.1 Les interactions intermoléculaires de van der Waals

La forme générale du potentiel d'interaction moléculaire U est obtenue en sommant toutes les contributions attractives et répulsives. La première contribution correspond aux interactions intermoléculaires attractives de Van der Waals [1]. Ces interactions, que nous allons décrire par la suite, diminuent comme $1/r^6$ où r est la distance entre les molécules. On parle alors d'interactions à longue portée [2]. La seconde contribution décroît bien plus rapidement avec la distance entre molécules et on parle, par comparaison avec les interactions de Van der Waals, d'interactions à courte portée. Ces interactions sont répulsives et traduisent l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques de deux molécules voisines. Elles peuvent être représentées, comme pour les interactions de Van der Waals, par une loi de puissance, cette puissance étant très supérieure à six puisqu'elle modélise une interaction à plus courte portée. On la prend généralement égale à douze, pour des raisons de commodités mathématiques. On obtient comme potentiel intermoléculaire le « potentiel de Lennard-Jones » qui a la forme suivante [3]:

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2.1)$$

où ε et σ sont les deux paramètres caractérisant l'interaction.

Les forces de répulsion entre molécules ont une portée bien plus courte (quelques angströms environ) que les forces d'attraction, mais elles sont aussi beaucoup plus fortes. Ces forces expliquent la non pénétration des atomes et empêchent l'effondrement des liquides et des solides alors que les forces attractives, à moyenne portée, assurent la cohésion en regroupant les molécules dans un petit volume. Les forces attractives de Van der Waals sont avec les liaisons hydrogène, à l'origine de certaines propriétés thermodynamiques comme la tension superficielle, la température d'ébullition des liquides et la température de vaporisation des solides. L'existence de ces forces entre deux objets macroscopiques (en général deux cylindres de mica croisés) a pu être vérifiée dans les années 1980 à l'aide de machine de forces [4].

Il existe trois types d'interactions intermoléculaires de Van der Waals, toutes trois donnant une énergie en $1/r^6$:

1. L'interaction d'orientation, ou de Keesom ;
2. L'interaction d'induction, ou de Debye ;
3. L'interaction de dispersion, ou de London.

2.1.1 L'interaction d'orientation

Deux molécules polaires, portant respectivement les moments dipolaires μ_1 et μ_2 , subissent une interaction attractive qui tend à corrélérer les interactions relatives des molécules en dépit de l'agitation thermique : on l'appelle interaction d'orientation ou interaction de van der Waals-Keesom. En 1921, Keesom calcule le potentiel (c'est-à-dire l'énergie libre) correspondant dans un milieu de constante diélectrique ϵ_r , en fonction des moments dipolaires des molécules, de leur distance relative r et de la température T [4,5]. Il obtient la relation suivante :

$$U(r) = -\frac{1}{3k_B T} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^2 \frac{1}{r^6} \quad (2.2)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et k_B la constante de Boltzmann. L'énergie d'interaction de Keesom est généralement comprise entre 0,5 et 3 kJ/mol, ce qui est relativement faible.

2.1.2 L'interaction d'induction

Une molécule apolaire¹ est polarisable. Sa capacité à acquérir un moment dipolaire induit par un champ électrique extérieur traduit sa polarisabilité. Ainsi, une molécule polaire de moment dipolaire μ peut induire un moment dipolaire dans une molécule voisine apolaire de polarisabilité α (le moment dipolaire induit s'écrit $\mu_i = \alpha E$). Il existe entre ces deux dipôles une interaction attractive qui est appelée interaction d'induction ou interaction de van der Waals-Debye. En 1921, Debye calcule le potentiel correspondant dans un milieu de constante diélectrique ϵ_r , en fonction du moment dipolaire μ de la molécule polaire et de la polarisabilité α de la molécule apolaire [4, 6]. Il obtient la relation suivante :

$$U(r) = -\alpha \left(\frac{\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^2 \frac{1}{r^6} \quad (2.3)$$

L'énergie d'interaction de Debye est généralement comprise entre 0,02 et 0,5 kJ/mol, ce qui est, comme pour l'énergie d'interaction de Keesom, relativement faible.

2.1.3 L'interaction de dispersion

¹ Une molécule apolaire est une molécule qui ne porte ni charge électrique nette, ni dipôle permanent. Les huiles silicones par exemple sont constituées de molécules apolaires.

Les deux contributions précédentes font intervenir au moins une molécule polaire. Or, nous savons qu'il existe également une interaction attractive de Van der Waals entre des molécules apolaires. Cette interaction est seule responsable de la cohésion des liquides apolaires. Ce phénomène trouve son explication grâce à la mécanique quantique où l'on considère que le nuage électronique d'une molécule apolaire subit des fluctuations quantiques de densité électronique qui créent un moment dipolaire transitoire dont la moyenne temporelle est nulle [4]. Ce moment dipolaire induit transitoire crée à son tour un moment dipolaire transitoire dans les molécules voisines. Il existe donc entre deux molécules apolaires une interaction attractive qui est appelée interaction de dispersion ou interaction de van der Waals-London. Elle est active entre toutes les molécules et son intensité est proportionnelle à la polarisabilité des nuages électroniques des atomes. En 1937, London calcule le potentiel d'interaction dispersif entre deux molécules identiques de polarisabilité α dans le vide [7]. Son expression dans le cas de deux molécules apolaires différentes, de polarisabilités respectives α_1 et α_2 ² et de fréquences de première ionisation respectives ν_1 et ν_2 est donnée par [4] :

$$U(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{h\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \frac{1}{r^6} \quad (2.4)$$

où h est la constante de Planck. L'énergie d'interaction de London est plus importante que les deux précédentes et est généralement comprise entre 0,5 et 30 kJ/mol.

Ainsi, ces trois types d'interactions intermoléculaires sont attractifs et ont la même décroissance en $1/r^6$ avec la distance intermoléculaire. Aussi, on peut inclure ces trois contributions dans un même potentiel d'interaction de Van der Waals que l'on écrit pour deux molécules distantes de r :

$$U(r) = -\frac{C_{ij}}{r^6} = -\frac{C_{ij}^{Keesom} + C_{ij}^{Debye} + C_{ij}^{London}}{r^6} \quad (2.5)$$

Comme nous venons de le voir, seul le dernier terme existe pour toutes les molécules, qu'elles soient polaires ou non. Les deux autres termes apparaissent lorsque au moins l'une des deux molécules est polaire c'est-à-dire si l'une d'elle possède un moment dipolaire permanent. Dans la majeure partie des cas, sauf pour des molécules très polaires, on s'aperçoit que le terme de London est presque toujours dominant [4].

D'une manière générale et compte tenu des valeurs numériques en jeu, on peut estimer que la portée des interactions de Van der Waals n'excède pas quelques nanomètres, que la molécule soit polaire ou non. Néanmoins une question se pose quant à la portée de ces interactions lorsque celles-ci sont cumulées. Hamaker est le premier, en 1937, à proposer de déterminer les interactions entre objets macroscopiques en sommant les interactions entre chacune des paires atome/atome composant les deux objets [8]. Cette étude repose néanmoins sur certaines approximations et en 1956 Lifshitz reprend le problème en ignorant la structure moléculaire des milieux, ce qui conduit à un calcul plus rigoureux du potentiel d'interaction de Van der

² La polarisabilité d'une molécule dépend des fréquences où les molécules émettent et absorbent du rayonnement électromagnétique. Pour ces fréquences, l'indice optique du matériau devient complexe et sa partie réelle (et imaginaire) varie rapidement avec la fréquence : dans ces gammes de fréquences, le milieu disperse la lumière et c'est pourquoi on parle d'interaction de dispersion.

Waals [9]. Nous allons brièvement nous intéresser à ce problème dans le paragraphe qui va suivre.

2.2 Les interactions entre interfaces

Dans les systèmes utilisés en nanoimpression, les interfaces sont omniprésentes et les surfaces qu'elles développent sont largement supérieures au volume des matériaux mis en jeu.

Nous venons d'évoquer la question de l'additivité des interactions. Suffit-il de les sommer pour obtenir l'énergie d'interaction entre groupes d'atomes ou entre objets ? En réalité, les interactions entre deux dipôles (interactions de Keesom, Debye et London) dépendent de leur environnement. Par conséquent, ces interactions ne sont pas directement additives. Néanmoins, en acceptant l'hypothèse que les interactions de dispersion de Van der Waals sont additives deux à deux (i.e. on néglige les interactions à plusieurs corps), Hamaker calcule le potentiel d'interaction de Van der Waals entre deux milieux semi-infinis séparés par une couche d'un troisième milieu (cf. Figure 2.1) [8]. Il trouve pour le potentiel effectif de Van der Waals entre deux interfaces distantes de r l'expression suivante :

$$U(r) = -\frac{A_{123}}{12\pi r^2} \quad (2.6)$$

où A_{123} est la constante de Hamaker du système. Cette constante dépend des deux matériaux en présence et du milieu intermédiaire. Dans l'approche dite microscopique de Hamaker, cette constante est fonction de la polarisabilité et de la densité d'atomes des deux milieux en interaction [8]. Dans une approche plus rigoureuse, Lifshitz traite le problème à N corps en considérant chaque milieu comme continu ; c'est-à-dire en ignorant la structure moléculaire des milieux [9]. Il fait alors intervenir leurs propriétés diélectriques. Dans le cas de deux surfaces composées de molécules apolaires, séparées par le vide, cette théorie conduit à l'expression suivante de la constante de Hamaker :

$$A_{\text{vide}2} = \frac{3}{4} k_B T \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} + \frac{3I}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.7)$$

où ϵ_1 et ϵ_2 sont les constantes diélectriques des milieux considérés, n_1 et n_2 les indices optiques dans le visible et I leur potentiel d'ionisation. Le calcul exact de la constante de Hamaker n'est pas triviale. Il repose sur la qualité et la précision des spectres diélectriques et de la représentation mathématique des données. On utilise souvent des valeurs approchées de la constante de Hamaker. Par exemple, lorsque les deux milieux semi-infinis sont des phases condensées et que le milieu intermédiaire est le vide l'ordre de grandeur typique de la constante de Hamaker est 10^{-19} J [4].

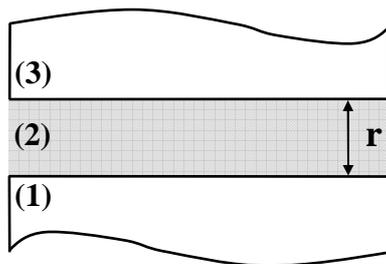


Figure 2.1 - Le milieu 1 interagit avec le milieu 3 via un troisième milieu d'épaisseur r .

Le résultat qu'il faut retenir ici est que le potentiel d'interaction de Van der Waals d'un système plan-plan décroît avec la distance r selon $1/r^2$ alors que dans le cas d'atomes ou de molécules il décroît bien plus rapidement avec cette distance, comme $1/r^6$ (cf. équation (2.5)). La portée des interactions de Van der Waals entre interfaces est largement supérieure à celle intervenant entre des atomes ou des molécules. Cette portée ne dépasse pas en général la centaine de nanomètres. Ainsi, dans des dispositifs où les dimensions avoisinent cette distance, on peut s'attendre à observer des effets directement liés à l'extension spatiale des forces de Van der Waals.

Bibliographie

- 1 **J.D. Van der Waals**
Z. Physik. Chem. **13**, 657 (1894)
- 2 **P.G. de Gennes**
J. Physique Lett. **42**, 377 (1981)
- 3 **J.E. Lennard-Jones, B.M. Dent**
Trans. Faraday Soc. **24**, 92 (1928)
- 4 **J.N. Israelachvili**
Intermolecular and Surface Forces
Academic Press (2nd Ed.), London (1991)
- 5 **W.H. Keesom**
Physicalische Zeit. **22**, 129 (1921)
- 6 **P. Debye**
Physicalische Zeit. **22**, 302 (1921)
- 7 **F. London**
Trans. Faraday Soc. **33**, 8 (1937)
- 8 **H.C. Hamaker**
The London-Van der Waals attraction between spherical particles
Physica **IV** (10), 1058-1072 (1937)
- 9 **E.M. Lifshitz**
Soviet Phys. JETP **2**, 73 (1956)

Annexe 3

Théorie du Mouillage et de la Capillarité

3.1 Description macroscopique

3.1.1 Notion d'énergie de surface

Dans un matériau condensé tel qu'un liquide ou un cristal, la cohésion est assurée par des interactions intermoléculaires (interactions de van der Waals, liaisons hydrogène...). Aussi, dans le volume, une molécule interagit avec les molécules voisines alors qu'en surface cette même molécule perd environ la moitié de ses interactions cohésives (cf. Figure 3.1). Cette perte d'énergie de cohésion est à l'origine de la tension superficielle γ des liquides (pour les solides, on parle plutôt d'énergie de surface). La tension superficielle est donc une grandeur macroscopique qui traduit un phénomène dont l'origine s'explique au niveau microscopique (interactions de Van der Waals, interactions acide-base, interactions électrostatiques). En résumé, plus l'énergie de cohésion des solides ou liquides formant la surface est élevée et plus la tension superficielle sera importante. Par exemple, les métaux, liés par des liaisons métalliques fortes, sont associés à des surfaces de hautes énergies (environ 500 mJ/m^2) alors que les solides de Van der Waals comme le téflon, dont la cohésion est assurée par des interactions de dispersion faibles, développent des surfaces de faible énergie (environ 20 mJ/m^2). Dans le cas de l'eau, la grande tension superficielle mesurée (72 mJ/m^2) est liée à la présence des liaisons hydrogène dont la contribution à la cohésion s'ajoute à celle des interactions de dispersion. D'une manière générale, on peut écrire l'énergie de surface comme la somme des énergies correspondant à ces deux types d'interactions. Cela nous conduit à la relation de Fowkes [1]:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (3.1)$$

où γ^{LW} est la contribution des interactions de dispersion (LW pour Lifshitz-Van der Waals) et γ^{AB} la contribution des interactions acide-base (AB).

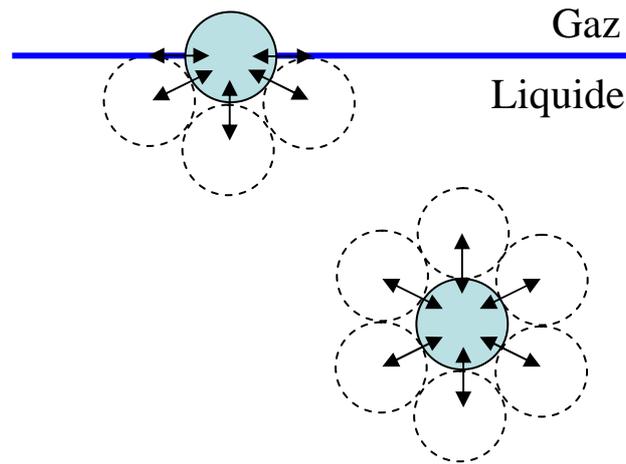


Figure 3.1 - Origine de la tension superficielle : en surface, une molécule perd la moitié de ses interactions attractives.

Une autre manière d'introduire la tension superficielle est de considérer le travail qu'il faut fournir pour séparer le liquide en deux demi-espaces et créer deux surfaces. Ce travail de cohésion W (ou énergie d'adhésion) s'écrit¹ :

$$W = 2\gamma \quad (3.2)$$

Lorsque les deux phases sont différentes (mise en contact de deux liquides non miscibles ou d'un liquide et d'un solide), on obtient la relation de Dupré qui s'écrit :

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3.3)$$

où γ_1 et γ_2 sont respectivement les tensions superficielles des phases 1 et 2 et où γ_{12} est appelée tension interfaciale. Cette dernière est à l'origine du phénomène d'adhésion entre 2 solides. Si γ_{12} est plus petit que $(\gamma_1 + \gamma_2)$, il sera plus facile de former une interface 1-2 plutôt que deux surfaces 1 et 2. L'énergie d'adhésion est un bon indicateur pour prévoir la capacité qu'ont un liquide et un autre matériau à interagir : plus il est élevé et plus l'interaction entre les deux matériaux est forte.

Nous venons de voir qu'une tension superficielle s'exprime en J/m^2 . Pour les liquides, on l'exprime souvent en N/m , ce qui est équivalent. Ainsi, d'un point de vue dimensionnel, la tension superficielle est une force par unité de longueur mais c'est aussi une réalité physique. On parle alors de forces capillaires. Ces forces permettent, par exemple, aux gerris (plus communément appelé araignée d'eau) de marcher à la surface de l'eau ou au liquide de monter spontanément dans un capillaire fin.

3.1.2 Lois du mouillage

¹ Si les forces de cohésion sont uniquement des forces de Van der Waals alors on peut écrire le travail de cohésion sous la forme suivante : $W = 2\gamma = \frac{A}{12\pi r_0}$ où A est la constante de Hamaker et r_0 la distance

d'équilibre entre les deux plans (distance où les forces répulsives d'origine quantique équilibrent les forces attractives de Van der Waals). Notons que cette équation n'est plus valable lorsque dans le liquide, les liaisons hydrogène jouent un rôle important (effet non inclus dans la constante de Hamaker).

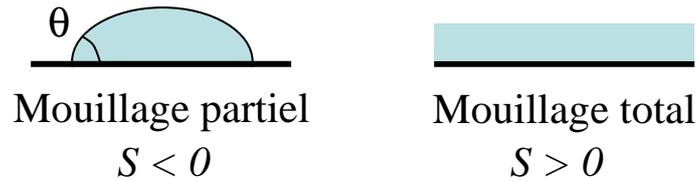


Figure 3.2 - Les deux régimes de mouillage : mouillage partiel / mouillage total.

Lorsqu'un liquide entre en contact avec une surface (ou un autre liquide non miscible), de nombreuses forces microscopiques entrent en jeu et lui permettent ou non de s'étaler : il se forme alors, soit un film (remplacement d'une surface par une interface solide-liquide et une surface liquide-air), soit une goutte (cf. Figure 3.2). La comparaison des énergies superficielles du solide sec et du solide mouillé nous amène à définir le paramètre d'étalement S tel que :

$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} \quad (3.4)$$

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (3.5)$$

où les indices indiquent les phases en présence (solide S, liquide L et vapeur V). Le signe de S nous renseigne sur le régime de mouillage :

- Si S est positif alors le solide abaisse son énergie en étant mouillé ($(\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) < \gamma_{SV}$) ; nous sommes en régime de mouillage total où l'angle de contact θ est nul.
- Si S est négatif alors le liquide forme une goutte qui rejoint le substrat en faisant un angle de contact θ . Si la goutte est petite, sa forme n'est pas affectée par la gravité et on observe une calotte sphérique de rayon R . La pression qui y règne est uniforme et donnée par la loi de Laplace :

$$p = p_0 + \frac{2\gamma}{R} \quad (3.6)$$

où p_0 est la pression atmosphérique. Notons que la tension superficielle du liquide est responsable d'une surpression dans la goutte. Nous sommes dans la configuration du mouillage partiel.

3.1.2.1 Mouillage partiel ($S < 0$)

a Loi de Young-Dupré

Nous avons introduit précédemment l'angle de contact θ qui est l'angle avec lequel la goutte rejoint la surface du solide. Cet angle dépend des trois tensions interfaciales en jeu : les tensions interfaciales γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} (cf. Figure 3.3).

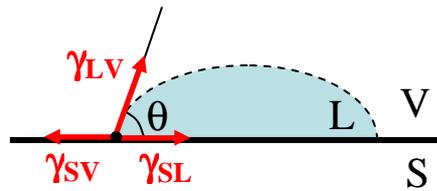


Figure 3.3 - Construction de Young. La ligne de contact est indiquée par le point noir.

Au niveau de la ligne de contact, ligne où se rencontrent les trois phases, chaque tension agit de manière à réduire la surface de l'interface correspondante. A l'équilibre, la projection de ces forces sur le solide s'annule et on peut écrire (relation de Young -1805-) :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.7)$$

En reportant (3.5) dans (3.7), on obtient :

$$S = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \quad (3.8)$$

Sous cette forme, on voit que l'angle de contact ne peut être défini que si le paramètre d'étalement est négatif c'est-à-dire le mouillage partiel. On remarque de plus que θ est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant. On peut maintenant réécrire (3.3) sous la forme suivante (relation de Young-Dupré) :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (3.9)$$

D'après cette équation, on peut dire que la tension de surface γ_{LV} contrôle l'adhésion aux surfaces et que l'angle θ caractérise la compétition entre les forces cohésive et adhésive. Lorsque θ est inférieur à 90° , les forces d'adhésion dominent les forces de cohésion. Dans le cas inverse ($\theta > 90^\circ$), c'est la cohésion qui domine.

b Effet de la gravité : longueur capillaire k^{-1}

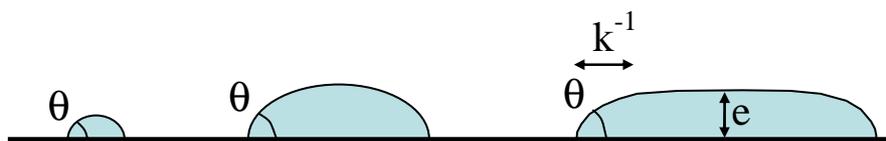


Figure 3.4 - Effet de la gravité sur la forme des gouttes : les grosses gouttes s'aplatissent.

En mouillage partiel, lorsque l'on dépose des gouttes de tailles différentes sur un solide, on remarque que les gouttes les plus grosses s'aplatissent sous l'effet de la gravité. La flaque formée a une épaisseur e qui résulte d'un compromis entre la gravité, qui cherche à amincir la flaque, et les forces de tension, qui s'opposent à l'étalement et force le liquide à rejoindre le solide avec un angle θ . Si on écrit l'équilibre de ces forces, on parvient à déterminer l'épaisseur e de la flaque :

$$S = -P \quad (3.10)$$

où S est le paramètre d'étalement et P la pression qui tend à étaler la flaque ($P = \frac{1}{2} \rho g e^2$ avec ρ , la masse volumique du liquide et g , l'accélération de la pesanteur). On en déduit e :

$$e = \sqrt{\frac{-2S}{\rho g}} \quad (3.11)$$

que l'on peut réécrire à l'aide de l'équation (3.8) :

$$e = 2k^{-1} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.12)$$

avec k^{-1} , la longueur capillaire² (cf. Figure 3.4):

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (3.13)$$

où γ est la tension de surface liquide-vapeur (γ_{LV}).

La longueur capillaire est en général de l'ordre de 2 mm (1,5 mm à 2 mm pour les huiles et 2,7 mm pour l'eau). Elle fixe l'échelle sous laquelle les forces capillaires sont dominantes par rapport aux forces de gravité. En résumé, une goutte dont le rayon est supérieur à k^{-1} est soumise aux effets gravitationnels. Elle s'aplatit et forme une flaque d'épaisseur e limitée par γ et la gravité. Pour une goutte de rayon inférieur à k^{-1} , sa forme, une calotte sphérique, n'est dictée que par les forces de surface.

Ce qu'il faut retenir ici est que tous les phénomènes qui se produisent à des échelles inférieures à k^{-1} sont dominés par les forces de surfaces : les gouttes de pluie submillimétriques s'accrochant sur une vitre ou encore les petits insectes marchant sur l'eau, remplissent tous cette condition. C'est aussi le cas en nanoimpression lorsqu'un polymère fondu s'écoule dans des microcanaux.

3.1.2.2 Mouillage total ($S > 0$)

Si le paramètre d'étalement est positif, le système préfère développer deux interfaces plutôt que de laisser le solide sec. La goutte s'étale alors jusqu'à former un film dont l'épaisseur résulte d'une compétition entre les forces moléculaires et capillaires (cf. paragraphe suivant).

Il existe un critère empirique, dû à Zisman [2], qui dit qu'un matériau solide est caractérisé par une tension critique γ_c , telle que tout liquide de tension superficielle inférieure à γ_c s'étalera complètement sur ce solide. Cette tension est de l'ordre de 30 à 40 mN/m pour la plupart des matières plastiques et de l'ordre de 150 mN/m pour le verre ou le silicium. On la détermine en mesurant l'angle de contact pour la série des alcanes (n-alcanes, avec n variable). La courbe $\cos \theta = f(\gamma_n)$ donne accès à γ_c . Cette règle permet de prévoir la

² On l'estime en comparant la pression de Laplace γk^{-1} à la pression hydrostatique $\rho g k^{-1}$, lorsque l'on plonge à une profondeur k^{-1} dans un liquide de densité ρ soumis au champ de gravité terrestre.

mouillabilité de liquides soumis aux seules forces de Van der Waals mais devient incorrecte pour des liquides polaires.

3.2 Description microscopique

3.2.1 En situation de mouillage total ($S > 0$)

En situation de mouillage total, une goutte s'étale jusqu'à former un film mince. Lorsque l'épaisseur de ce film atteint la centaine de nanomètres, la gravité fait place aux forces à longue portée (les forces de Van der Waals). Ces dernières pilotent alors la phase finale de l'étalement.

Ecrivons tout d'abord l'énergie E par unité de surface du film sous la forme suivante [3, 4] :

$$E / m^2 = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + P(e) \quad (3.14)$$

avec $P(\infty) = 0$ et $P(0) = S$. La fonction $P(e)$ varie dans une gamme d'épaisseur largement supérieure à la taille des molécules du liquide. Il existe donc des contributions à longue portée dans $P(e)$. Par exemple, si les molécules interagissent par des attractions de Van der Waals (en $1/r^6$), $P(e)$ varie en $1/e^2$ pour $e < 100$ nm (portée de ces interactions). En reprenant l'équation (2.6) de l'annexe 2, on a :

$$P(e) = -\frac{A}{12\pi e^2} \quad (3.15)$$

avec A la constante de Hamaker du système. Lorsque le liquide est mouillant, A est négatif et les forces de Van der Waals tendent à épaissir le film. Si l'on veut maintenir le film à une épaisseur inférieure à la portée de ces interactions, il faut physiquement appliquer sur la surface du film une pression que nous appellerons pression de disjonction $\Pi(e)$. Selon Derjaguin, $\Pi(e)$ s'écrit [5] :

$$\Pi(e) = -\frac{dP}{de} \quad (3.16)$$

En minimisant l'énergie donnée par la relation (3.14) à volume constant, Joanny et de Gennes ont pu déterminer une épaisseur d'équilibre e_c qui s'écrit [6] :

$$e_c = \sqrt{\frac{|A|}{4\pi S}} \quad (3.17)$$

Cette expression montre que l'épaisseur résulte bien d'un compromis entre les forces d'étalement qui tendent à amincir le film et les forces de Van der Waals qui tendent, au contraire, à l'épaissir. Ainsi, en situation de mouillage total, un film est toujours stable sauf si son épaisseur est inférieure à e_c . Dans ce cas, le film est métastable et il peut démouiller par nucléation et croissance de zones sèches [7].

3.2.2 En situation de mouillage partiel ($S < 0$)

Nous avons vu qu'en situation de mouillage partiel, une petite goutte forme une calotte sphérique alors qu'une grosse goutte forme une flaque aplatie par la gravité. Son épaisseur d'équilibre (cf. équation (3.12)), aussi appelée épaisseur critique e_c , fixe la limite en deçà de laquelle le film démouille selon un mécanisme qui dépend, là encore, de son épaisseur.

Comme précédemment, l'énergie E par unité de surface du film s'écrit comme la somme des énergies interfaciales et la contribution des forces à longue portée. En ajoutant un terme pour l'énergie gravitationnelle, nous obtenons l'expression suivante :

$$E / m^2 = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + P(e) + \frac{1}{2} \rho g e^2 \quad (3.18)$$

où $P(e)$ est dominé par les forces de Van der Waals (cf. équation (3.15)). De cette expression, découle l'existence de deux mécanismes de démouillage [4, 7] :

1. Un film épais ($e_i < e < e_c$ où e_i est de l'ordre de la dizaine de nanomètres), soumis à la gravité, est métastable. Il peut démouiller par nucléation et croissance de zones sèches.
2. Un film mince ($e < e_i$) est instable et rompt spontanément en une multitude de gouttelettes (cf. Figure 3.5). On parle alors du régime de décomposition spinodale [8, 9]. Contrairement au cas précédent, la gravité est négligeable et les forces à longue portée dominent. Ces dernières amplifient les ondes capillaires³ et le film se brise en gouttelettes arrangées en polygone. L'analyse des modes instables prévoit que la taille des polygones augmente avec l'épaisseur du film

$$(\lambda_M \approx \frac{e^2}{a} \text{ où } a \text{ est une longueur moléculaire égale à } \sqrt{\frac{|A|}{6\pi\gamma}}) [7, 8, 9].$$

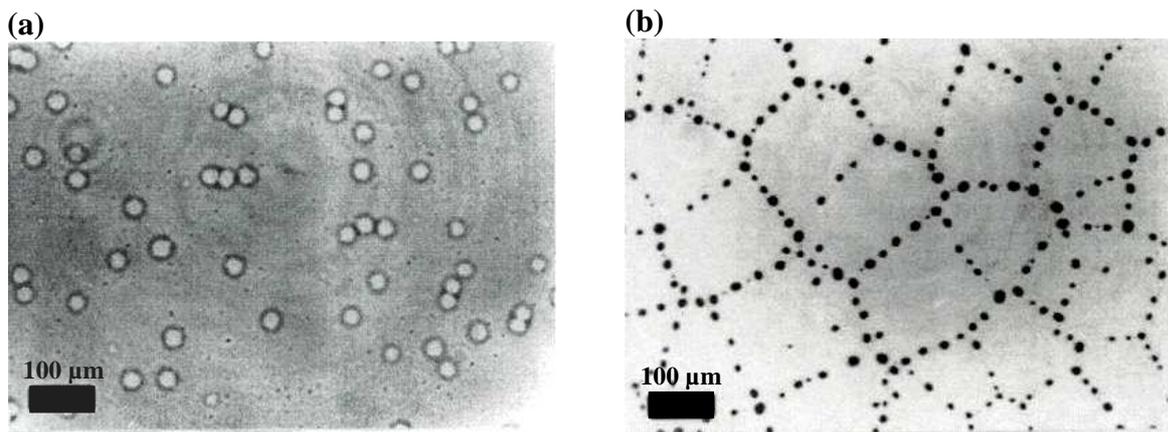


Figure 3.5 - (a) Démouillage d'un film de polystyrène de 40,5 nm d'épaisseur après 20 mn à 146°C : le démouillage débute par la nucléation de trous qui grandissent et se rencontrent (G. Reiter [8]). (b) Etape finale du démouillage d'un film de polystyrène de 45 nm, déposé sur une plaquette de silicium (G. Reiter [8]). Les bourrelets délimitant chaque trou se sont fragmentés en gouttelettes sous l'effet de l'instabilité de Rayleigh⁴.

³ Lorsque la surface d'un liquide est perturbée par un champ extérieur, il apparaît en surface des vagues. Ces vagues sont qualifiées d'ondes capillaires lorsque leur longueur d'onde est inférieure à la longueur capillaire k^{-1} .

⁴ Un cylindre de liquide est par nature instable. Il module son épaisseur afin de diminuer son énergie de surface, ce qui conduit à sa rupture.

Bibliographie

- 1 **C.J. Van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good**
Interfacial Lifshitz-Van der Waals and polar interactions in macroscopic systems
Chem. Rev. **88**, 927-941 (1988)
- 2 **W. Zisman**
In contact angle wettability and adhesion
Chemical series **43**, Washington (1964)
- 3 **P.G. de Gennes**
Wetting : static and dynamics
Rev. Mod. Phys. **57**, 827-863 (1985)
- 4 **P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré**
Gouttes, bulles, perles et ondes
Belin, Paris (2002)
- 5 **B. Derjaguin, N. Churaev**
Kolloidn. Zh. **38**, 438 (1976)
- 6 **J.F. Joanny, P.G. de Gennes**
C. R. Acad. Sci. **299 II**, 279 (1984)
- 7 **F. Brochard-Wyart, J.Daillant**
Drying of solids wetted by thin liquid films
Can. J. Phys. **68**, 1084-1088 (1990)
- 8 **G. Reiter**
Dewetting of thin polymer films
Phys. Rev. Lett. **68** (1), 75-78 (1992)
- 9 **G. Reiter**
Unstable thin polymer films : rupture and dewetting processes
Langmuir **9**, 1344-1351 (1993)

RÉSUMÉ

Quelle que soit le domaine d'application, qu'il soit électronique, mécanique, optique, magnétique ou biologique, les dimensions des dispositifs diminuent régulièrement. Dans cette course effrénée à la miniaturisation, la lithographie représente une étape technologique clé de la structuration d'un matériau. Son rôle, décisif, est rempli à ce jour par des outils de lithographie optique opérant dans l'ultraviolet profond. Les objectifs en terme de résolution et de rendement sont ainsi atteints et répondent aux exigences économiques des industriels de la microélectronique. Les outils de lithographie par faisceau d'électrons sont également utilisés mais, malgré une excellente résolution, les temps d'exposition sont extrêmement longs et cela compromet sérieusement leur utilisation en milieu industriel. L'amélioration continue de la résolution rend ces outils de plus en plus coûteux et les laboratoires de recherche, extérieurs au domaine de la microélectronique sont souvent incapables d'investir aussi lourdement pour la seule étape de lithographie. L'introduction et le développement de nouvelles techniques de lithographie résolvantes, rapides et peu coûteuses s'avèrent donc nécessaire. C'est dans ce contexte que sont apparues les techniques de lithographie par impression qui figurent désormais parmi les NGL (Next Generation Lithography).

L'objet de ce travail de thèse est l'étude et le développement de la technique de lithographie par nanoimpression. Ce travail est principalement axé sur l'étude et la caractérisation des films minces de polymère lors du procédé de lithographie par nanoimpression. Nous nous sommes essentiellement intéressé à la caractérisation des propriétés thermique et physico-chimique des films sur leur substrat, à l'uniformité de l'épaisseur résiduelle, aux mécanismes d'impression, aux déformations du moule ainsi qu'à ses conséquences et enfin aux instabilités des films de polymère lors de l'impression.

ABSTRACT

Whatever the scientific field, electronic, mechanic, optic, magnetism or biology, the device dimensions decrease regularly. The acceleration of this miniaturization challenges lithographers since lithography is a key step in the structuring of a material. This is nowadays achieved thanks to optical lithography tools working with deep ultraviolet illumination. Thus, it enables manufacturers to reach the goals fixed by the microelectronic industry in term of resolution enhancement and yield improvement. In this perspective, e-beam lithography tools are also widely used but are not suited to mass production since exposure times are extremely long, yet resolution is excellent. The consequence of such an accelerating race to resolution enhancement is an increase of lithography tools prices and it often prevents research labs that are not involved in microelectronic concerns to invest in new lithography tools. It becomes then essential to discover and develop for the future generations new lithographical solutions which could be implemented as a resolving and less time and money consuming technique. In this way the new technique of nanoimprint lithography has appeared and is now considered like a NGL (Next Generation Lithography).

The purpose of this PhD work is to study and develop the technique of nanoimprint lithography. This work is mainly focused on the study and characterization of thin polymeric films during the process of nanoimprint. At the outcome of this work, we have been interested in characterizing the thermal and physicochemical properties of the films coated on the substrate, looking at the residual thickness uniformity, the imprint mechanisms, the mold deformation and its consequences and finally the polymer film instabilities during the process.

MOTS CLÉS

Lithographie, nanoimpression, film mince de polymère, transition vitreuse, épaisseur résiduelle, déformation du moule, ponts capillaires.