Université du Québec Institut national de la recherche scientifique Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications

DÉVELOPPEMENT DE MOULES INTRINSÈQUEMENT ANTIADHÉSIFS POUR L'ÉTUDE DE L'ADHÉRENCE EN NANO-IMPRESSION

Par

Maxime Bossard

Thèse présentée pour l'obtention du grade de *Philosophiæ Doctor*, Ph.D. en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Codirecteur de recherche

Codirectrice de recherche

Examinatrice externe et présidente du jury

Examinatrice externe

Examinatrice externe

Examinateur interne et co-encadrant de thèse

M. Mohamed CHAKER

Professeur à l'INRS-EMT Laboratoire de Micro et Nanofabrication Varennes, Canada

Mme Jumana BOUSSEY

Directrice de Recherche CNRS Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Grenoble, France

Mme Marie-Paule BESLAND Directrice de Recherche CNRS Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes, France

Mme Anne-Marie HAGHIRI-GOSNET

Directrice de Recherche CNRS Laboratoire de Photonique et de Nanostructures Marcoussis, France

Mme Marie-France VALLAT

Chargée de Recherche CNRS Institut de Science des Matériaux de Mulhouse Mulhouse, France

M. Boris LE DROGOFF

Associé de Recherche à l'INRS-EMT Laboratoire de Micro et Nanofabrication Varennes, Canada



Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

préparée dans le cadre d'une cotutelle internationale entre l'Institut National de la Recherche Scientifique et l'Université Grenoble Alpes

Spécialité : **Nanoélectronique et Nanotechnologies** Arrêté ministériel : 6 janvier 2005 - 7 août 2006 Présentée par

Maxime BOSSARD

Thèse en cotutelle, dirigée par Mohamed CHAKER et Jumana BOUSSEY

préparée au sein du Laboratoire de Micro et Nanofabrication et du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique

de l'École doctorale Électronique, Électrotechnique, Automatique et Traitement du Signal

Développement de moules intrinsèquement antiadhésifs pour l'étude de l'adhérence en nano-impression

Thèse soutenue publiquement le **23 février 2016**, devant le jury composé de :

Mme Marie-Paule BESLAND

Directrice de Recherche CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, (Nantes, France), Présidente du Jury

Mme Anne-Marie HAGHIRI-GOSNET

Directrice de Recherche CNRS, Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, (Marcoussis, France), Rapportrice

Mme Marie-France VALLAT Chargée de Recherche CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, (Mulhouse, France), Rapportrice

M. Mohamed CHAKER

Professeur INRS, Laboratoire de Micro et Nanofabrication, (Varennes, Canada), Co-Directeur de Thèse

Mme Jumana BOUSSEY

Directrice de Recherche CNRS, Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, (Grenoble, France), Co-Directrice de Thèse

M. Boris LE DROGOFF Associé de Recherche INRS Laborato

Associé de Recherche INRS, Laboratoire de Micro et Nanofabrication, (Varennes, Canada), Co-Encadrant de Thèse



Remerciements

En premier lieu, je tiens évidemment à remercier mes directeurs et encadrants de thèse, sans qui tout ce travail n'aurait pas pu se faire :

- Je remercie en particulier le professeur Mohamed Chaker, pour son regard toujours pertinent sur mon travail et surtout pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant cette aventure de thèse en cotutelle.
- Un grand merci à Boris Le Drogoff pour son encadrement, sa disponibilité et sa grande réactivité pour m'envoyer ou remplacer les échantillons nécessaires ou brisés, et pour son suivi téléphonique régulier malgré la distance.
- Côté français, ma reconnaissance va à Jumana Boussey qui a toujours été présente et disponible, et dont les encouragements et les conseils m'ont aidé à mener à bien ce projet de doctorat.

Merci également aux jurées qui ont accepté d'évaluer mon travail : Mme Besland, Mme Haghiri-Gosnet et Mme Vallat.

Ce travail a bénéficié du soutien financier de Plasma-Québec et de la région Rhône-Alpes. Je les remercie pour leur apport, de même que le réseau Renatech, le LMGP et le G2ELab (via Alain Sylvestre et Clara) qui m'ont permis de progresser dans mon travail à travers l'accès à divers équipements.

Je remercie aussi chaleureusement tous les membres de l'«équipe-chaker » pour l'accès et la formation aux différents équipements et pour leur sympathie en salle blanche. Je pense notamment à Amine, Etienne, David et Sébastien D, sans oublier Johanne à la logistique. Je n'oublie pas non plus les autres étudiants ou post-docs du groupe : Ali, Badr, Nicolas, Sébastien D et Pierre.

Une pensée à tous les étudiants des autres laboratoires qui sont devenus des amis : Alix, Loick, Manoj, Maxime et Sebastien, mais aussi à tous les amis de l'extérieur qui ont rendu mon expérience de vie au Québec inoubliable : Alberto, Anne, Céline & Jérémy, Charlotte, Chris, Élisa & Gaël, Laura & Bryan, Marc-Olivier, Marion et Soussou.

Que ce soit du côté canadien ou français, j'ai une pensée sympathique pour tous les colocs que j'ai vu se succéder durant ces cinq années : Yann, Céline, Émilie, Laura P., Federico, Laura E., Cristhian, Nadir, les squatteurs Clio et Julien, Astrid, Lily, Thérèse, Christophe et Romain le squatteur.

Un petit coucou à tous ceux que j'ai longuement côtoyés lors de nos cohabitations dans le même bureau : que ce soit le bureau sombre et sans fenêtre du Canada avec Marwa, Jianming et Sébastien, le bureau préfabriqué du LTM avec Nader J-e-d-i-d-i, Romain, PDD, Odile et Philippe (et leur passage de moins d'une journée...) et Guillaume, ou encore le bureau de luxe du BCC avec Jérôme. Je n'oublie pas non plus les infatigables de la pause jeux du midi : Romu, Paulin et Seb qui ont passé du temps dans mon bureau à m'entraîner pour la télévision.

Merci aussi aux gestionnaires Malou et Sylvaine pour leur bonne humeur quasi permanente.

Je souhaite un bon appétit aux collègues de pique-nique : Cécile, Céline, Farah, Franck, Gérald, Idrissa, Jérémy, Karim, Marie, Nathalie, « Patrick » dit Sébastien, Sandrine, Sophie et Sylvain.

Une dédicace aussi à ceux avec qui j'ai passé du bon temps, que ce soit au labo ou en dehors : Anthony, Céline, Dave, Ismail, Julien, Manu, Manuela la harceleuse téléphonique, Michel, Mouawad, Nico le randonneur, Olivier, Tiphaine, Sophie, ... et tout ceux que j'oublie à l'heure d'écrire ces mots.

Un salut aux amis grenoblois, les copains du Pheno, que ce soit les Musclés (Chris, Claude, Jean-Yves, Mus et Thérèse) ou l'équipe réunifiée des Bistouflailles (Dung, Céline, Chris, Kev, Lucie, Mag et Tuan).

Évidemment, pour terminer, je tiens à remercier vivement ma famille qui m'a permis de faire des études, et dont le soutien est resté permanent durant toutes ces années de thèse. Merci surtout à eux d'être restés compréhensifs quant à mon incertitude sur les dates de mes différents séjours au Canada et en France.

Introduction générale				
Ch	apitre I.	3		
I. 1	– Du premier transistor à la nanoélectronique	4		
II.	La lithographie optique conventionnelle.	5		
1.	Principe général	5		
2.	Limites de la technique	7		
III.	La feuille de route ITRS.	8		
1.	La lithographie par immersion	9		
2.	La lithographie à double exposition	10		
3.	La lithographie en UV extrêmes	10		
4.	Les lithographies sans masque	11		
5.	La lithographie par auto-assemblage	11		
IV.	La nano-impression	13		
1.	La nano-impression thermique	13		
2.	La nano-impression assistée par ultraviolets	14		
3.	Les différentes approches pour la reproduction de motifs	15		
(a) L'impression pleine plaque	15		
1	b) La roto-impression	16		
(c) Les impressions puce par puce en « step-and-repeat »	16		
4.	Les moules de nano-impression	17		
C	a) Utilisation de matériaux souples	17		
l	b) Utilisation de matériaux rigides	19		
5.	La problématique du collage en nano-impression	20		
C	a) Optimisation des résines de nano-impression	21		
l	b) Application de traitements antiadhésifs en surface des moules	21		
C	c) Limites des traitements antiadhésifs en surface des moules	22		
(d) Élaboration de moules intrinsèquement antiadhésifs	23		
V. (Objectifs de recherche de ce projet de doctorat	24		
1.	Cadre du projet de recherche	24		
2.	Cahier des charges pour la fabrication des moules de nano-impression	24		
(a) Propriétés recherchées	24		
l	b) Démarche suivie pour la fabrication des moules	26		
(c) Matériaux candidats pour la fabrication de moules de nano-impression	26		
VI.	Conclusions du Chapitre I.	28		

Ch	apitre II.	31
I. É	– laboration de films minces de carbone adamantin pur et fluoré	32
1.	Moyens techniques disponibles pour l'élaboration de films minces de DL	C 35
а) Dépôt par ablation laser pulsé	35
b) Dépôt par PECVD	38
2.	Caractérisations des films obtenus	39
а) Spectroscopie Raman	39
b) Spectrométrie photo-électronique de rayons X	43
С) Mesure des angles de contact de l'eau sur les films déposés	48
d) Transmission des films dans le domaine des ultraviolets	49
3.	Conclusions	50
4.	Élaboration de films minces de carbone adamantin fluoré	51
5.	Caractérisations des films obtenus	51
а) Taux de croissance des films	51
b) Composition et structure	52
C) Propriétés mécaniques des films de DLC et F-DLC	56
d) Propriétés de surface	60
e) Transmission des ultraviolets	61
6.	Conclusions	62
II. É	laboration de films minces de carbure de silicium et dopage au fluor	63
1.	Conditions expérimentales	63
2.	Élaboration de films minces de carbure de silicium	64
а) Élaboration de films de SiC stæchiométrique	64
b) Dopage au fluor du SiC stæchiométrique	64
З.	Caractérisations des films obtenus	66
а) Propriétés mécaniques	66
b) Propriétés de surface	68
C) Transmission des ultraviolets	69
4.	Conclusions	70
III.	Structuration des films minces retenus.	70
1.	Définition des structures par lithographie électronique	71
2.	Gravure plasma des films de DLC	73
3.	Gravure plasma des films de SiC	74
4.	Conclusions	75

IV. <i>770</i> .	Fabrication de moules de nano-impression compatibles avec le <i>stepper EVG-</i> 75
1.	Lithographie optique de contact77
2.	Gravure humide
V. (Conclusions du Chapitre II
Ch	apitre III. 81
I. A	Vant-propos
1.	Mesure de l'adhérence en nano-impression
2.	Matériaux considérés dans cette étude
II.	Bases thermodynamiques sur l'adhésion
1.	La mouillabilité
2.	Travail d'adhésion
З.	Énergie de surface
C	a) Modèle de Fowkes-Owens-Wendt à deux composantes
Ł	a) Modèle de Good-Van Oss à trois composantes
C) Conclusions
III. A	Application aux matériaux développés pour la nano-impression et aux résines
utilis	ées
1.	<i>Energies de surface des matériaux de moules et des résines</i>
2.	Travail d'adhésion thermodynamique entre les matériaux de moules et les
res	Conductions 02
э. W	Étudo do la promière impression des moules en UV NU
1V.	Etude de la premiere impression des moules en OV-NIL
1. 2	Presentation du stepper EVG-770
2. 2	Procedure à Impression sur le stepper EVG-770
з. 4	Parametres experimentaux
4. r	Definición de la jorce de demoulage
5. C	Définition du travail de prime fracture
6.	Definition au travail de primo-jracture
	<i>Approche energetique de l'adherence sur le stepper EVG</i>
L	<i>Determination de la surjace de contact</i> <i>Application dans le sas d'un moule de quarte traité Ontool</i>
C	<i>Application aans le cas a un moule de quartz traite Optool</i>
C	<i>ij Impact au temps a insolation de la resine sur le travail surfacique de primo-fracture</i> 107
e	<i>Travaux surfaciques de primo-fracture des moules alternatifs développés</i> 108
f.) Conclusions 108

V.		Étude d'impressions successives110
1	1.	. Vieillissement de l'Optool
2	2.	. Impact du vieillissement de l'Optool sur les forces de démoulage
3	3.	. Fin d'utilisation possible du stepper EVG-770 113
4	1 .	. Validation du modèle de calcul du travail surfacique de primo-fracture 114
5	5.	Conclusions
VI.		Conclusions du Chapitre III

Chapitre IV.

T	D/	- ámarcha avnárimantala	110
1.		Drésontation de la prosse Obducat Fitre 6	110
1. 2		Fresentation de la presse Obdacat Etre-6	110
2. 2		Conditions d'impression sur la presse Obducat Eltre-6	119
3.		Mesure de l'energie de demoulage par la methode de la lame de rasoir	121
	a)	Principe de la méthode	121
	b)	Mise en œuvre de la méthode	122
4.		Utilisation d'un fluorochrome pour évaluer la contamination des moul	<i>es</i> 124
	a)	Incidence sur les énergies de démoulage	125
	b)	Incidence sur la mesure des angles de contact	126
	c)	Mesure de la fluorescence des films de rhodamine	127
	d)	Conclusions	129
II.	M	esure de l'adhérence des matériaux développés au LMN	129
1.		Adhésion thermodynamique des matériaux sur le PMMA	130
2.		Le cas Optool/PMMA	131
З.		Le collage des DLC et F-DLC sur le PMMA	132
	a)	Mesure des énergies de collage	132
	b)	Évolution des propriétés de surface des moules	133
4.		Le collage des SiC et F-SiC sur le PMMA	136
	a)	Mesure des énergies de collage	136
	b)	Évolution des propriétés de surface des moules	137
	c)	Conclusions	139
5.		Étude de la reproduction de motifs dans le cas de moules structurés	141
6.		Conclusions	144
III.		Conclusions du Chapitre IV.	144
Co)ľ	nclusions générales et perspectives	5 147
Ré	51	férences bibliographiques	151

Introduction générale

Depuis 1947 et l'invention du transistor, le composant élémentaire de l'électronique, les progrès technologiques de miniaturisation ont permis l'avènement de la microélectronique puis de la nanoélectronique. Les progrès en termes de miniaturisation ont permis d'augmenter la densité d'intégration des composants des circuits intégrés.

La lithographie est la technologie clé qui régit les procédés de fabrication des puces en électronique. La lithographie conventionnelle se heurte à ses limites, qui sont sans cesse repoussées grâce aux progrès techniques et aux optimisations technologiques mises en place. Cependant, ces améliorations sont coûteuses si bien que des techniques de lithographie dites « alternatives » émergent avec l'objectif d'offrir des solutions rentables pour poursuivre la réduction des échelles des composants élémentaires. Les axes de recherches autour de ces lithographies alternatives sont encadrés par des feuilles de route qui fixent les objectifs de développement et de mise sur le marché de ces nouvelles technologies.

Parmi ces solutions se trouve la nano-impression qui consiste à reproduire les motifs, contenus dans un moule, par pressage de celui-ci sur un film de résine. Cette alternative – rapide et peu coûteuse à mettre en œuvre – est prometteuse, mais son utilisation à l'échelle industrielle nécessite encore des améliorations notamment en termes de limitation de la défectivité des motifs reproduits. Des solutions existent pour pallier cette limitation, à travers notamment l'utilisation de traitements antiadhésifs qui se greffent en surface des moules et permettent de favoriser les étapes de démoulage. Cependant, ces traitements de moules ont une durée de vie limitée, avec un impact négatif sur la rentabilité globale du procédé de nano-impression.

Ce projet de thèse s'intéresse à la question de la durabilité des moules et cherche des matériaux alternatifs pour la fabrication de moules de nano-impression. Des candidats, dont les propriétés doivent répondre aux exigences des acteurs de la nano-impression, seront développés ici de sorte à présenter intrinsèquement un caractère antiadhésif, associé à des propriétés de dureté, de transparence et d'inertie chimique.

Le **Chapitre I** abordera les différentes problématiques liées à la miniaturisation en microélectronique, en lien avec une étape clé des procédés de micro-fabrication : la lithographie. Après avoir décrit le principe de la lithographie optique conventionnelle ainsi que ses limites, la présentation de techniques de lithographie dites « alternatives » permettra d'aborder les solutions technologiques envisagées pour poursuivre la réduction des échelles des circuits intégrés. Ce chapitre s'attachera ensuite plus particulièrement à la nano-impression, ses

variantes et les besoins en termes de moules qui permettront de définir le cadre de ce projet de doctorat.

Le **Chapitre II** sera consacré à l'étude de deux familles de matériaux ; le carbone adamantin et le carbure de silicium pour la fabrication de moules fonctionnels de nano-impression. Dans un premier temps, les paramètres de dépôts de ces matériaux seront modulés de sorte à optimiser les propriétés des couches obtenues, caractérisées du point de vue des propriétés physiques (transmission des ultraviolets, dureté, rugosité), chimiques (composition, structure) et physicochimiques (angles de contact de l'eau). L'impact du dopage des matériaux par du fluor sur ces propriétés sera ensuite étudié. Après sélection des meilleurs candidats pour la nano-impression, les procédures de nano-structuration des moules seront mises au point afin d'aboutir à des moules fonctionnels, compatibles avec les équipements de nano-impression disponibles au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique de Grenoble.

Dans le **Chapitre III**, la problématique de l'adhésion de ces moules sur les résines sera décrite, à travers l'approche thermodynamique et les calculs thermodynamiques permettant de prévoir le collage. L'étude de l'adhérence des matériaux développés sera ensuite réalisée et mise en perspective avec ces calculs thermodynamiques. Ces essais seront réalisés dans le cadre d'impressions assistées par ultraviolets sur un outil-prototype d'impression puce par puce, le *stepper EVG-770* du groupe autrichien *EV Group*. Dans un premier temps, pour pallier les limites matérielles de cet équipement, une approche énergétique du collage sera mise en place pour comparer les performances des différents matériaux à la première impression. Par la suite, une fois l'équipement rendu plus robuste, ce modèle sera validé dans un cas connu : le vieillissement d'un traitement antiadhésif à base de fluorosilanes lors d'impressions répétées sur une résine photo-polymérisable de chimie acrylate.

Par la suite, le projet de recherche s'est orienté vers la nano-impression thermique avec l'utilisation d'une presse thermique *Obducat Eitre-6*. À travers la mesure de l'adhérence et l'étude de la quantification de la surface des moules par des traces de résine, le **Chapitre IV** permettra de mettre en évidence le caractère intrinsèquement antiadhésif des matériaux développés au Laboratoire de Micro et Nanofabrication de Varennes. Après la mise en évidence de ces propriétés avec des moules non structurés, ce comportement sera validé pour des moules comportant des nano-structures.

Une conclusion générale résumera enfin les principaux résultats issus de ce travail de thèse, et une discussion permettra d'aborder les perspectives futures de ce travail.

Chapitre I.

La lithographie : Défis et espoirs autour d'une étape clé de la microélectronique

Introduction

L'invention du transistor en 1947 a ouvert les prémices de l'électronique. Avec les progrès technologiques, la réduction des dimensions des composants a permis l'avènement de la microélectronique et de la nanoélectronique telle qu'elle est connue aujourd'hui.

Pour atteindre ces dimensions, les techniques de micro- et nano-fabrication ont dû évoluer pour relever les défis liés aux limites des différentes technologies mises en jeu. Parmi ces techniques, la lithographie occupe une place très importante dans la course à la miniaturisation.

Après un descriptif de l'approche classique de la lithographie et de ses évolutions au cours des dernières années, ce chapitre s'attachera à décrire certaines solutions avec en particulier le cas de la nano-impression, ses avantages et ses limitations.

L'introduction des enjeux liés à cette technique de lithographie alternative permettra de contextualiser les besoins actuels en terme de recherche et de développement, en vue de rendre possible le transfert de cette technique de nano-fabrication vers le monde de l'industrie.

I. Du premier transistor à la nanoélectronique.

« La complexité permettant de minimiser le coût des composants a été multipliée chaque année à peu près par un facteur deux. On peut prévoir qu'à court terme ce taux de croissance se maintiendra, ou même que la croissance sera plus rapide encore. À long terme, le taux de croissance est un peu plus incertain, mais il n'y a aucune raison de croire qu'il ne se maintiendra pas pendant au moins dix ans. »

Voilà le postulat [1], désormais connu sous le nom de « Loi de Moore », établi en 1965 par Gordon Moore, l'un des fondateurs d'Intel, qu'il révisa en 1975, modifiant la prévision de fréquence d'évolution à deux ans [2].

Inventé en 1947 par Bardeen, Shockley et Brattain [3], le transistor est le composant élémentaire de l'électronique. Initialement macroscopiques, les dimensions des transistors ont progressivement diminué, reflétant l'essor des progrès techniques et scientifiques qui ont permis la transition de l'électronique vers la microélectronique. Cela s'est accompagné d'une augmentation exponentielle du nombre de composants par puce et donc de la puissance de calcul des ordinateurs. La Figure I-1 suivante illustre cette évolution depuis le premier transistor aux transistors commerciaux actuels.





Figure I-1. Illustration de l'évolution de la taille des transistors. Copie du premier transistor développé en 1947 (a), et plaque de silicium de 300 mm de diamètre datant de 2009 sur laquelle chaque puce comprend 2.9 milliards de transistors de dimension caractéristique 22 nm (b).

Si, jusqu'à présent, l'évolution de la taille des transistors a effectivement suivi les prévisions de Moore, la miniaturisation qu'elle implique tend vers une limite ultime déterminée par la physique : celle de la taille des atomes, qui devrait être atteinte en 2017, toujours d'après Moore [4]. Mais bien avant cette barrière physique, d'autres limitations – techniques cette fois – ont mis un frein à la miniaturisation ces dernières années, et les filières de lithographie intervenant dans la fabrication des transistors semblent atteindre leurs limites. En particulier, la

lithographie optique « classique » est limitée à des résolutions de l'ordre de 65 nm à cause des phénomènes de diffraction.

Il est possible d'atteindre des résolutions plus faibles au moyen de procédés plus lourds et coûteux, si bien que seules les grandes industries telles qu'Intel (qui a commercialisé son nouveau processeur *Broadwell* de 14 nm en juin 2015 [5]) ont les capacités financières pour s'équiper des machines de production associées.

Ces dernières années, d'autres techniques de lithographie dites « alternatives » ont émergé en vue de contourner ces problèmes techniques et poursuivre la miniaturisation.

II. La lithographie optique conventionnelle. 1. Principe général

La lithographie est une étape de base dans le domaine de la micro-fabrication. Elle permet de transférer les motifs contenus sur un masque dans un matériau sous-jacent [6]. Pour cela, le matériau à structurer est recouvert d'une couche de résine photosensible. L'utilisation d'un masque transparent aux ultraviolets comprenant des zones opaques (une couche de chrome est habituellement déposée pour rendre ces zones opaques) correspondant aux motifs à imprimer permet d'exposer la résine de façon sélective. L'étape de développement permet ensuite de révéler ces motifs par élimination des zones solubles de la résine. Ce système de lithographie a ainsi permis de réduire les dimensions des grilles des transistors de quelques micromètres à des dimensions sub-100 nm en faisant passer les sources optiques d'exposition d'une longueur d'onde de 436 nm à 365 nm puis à 248 nm et à 193 nm, comme le montre la Figure I-2 qui illustre l'évolution des performances des équipements de photolithographie du constructeur ASML [7], [8].



Figure I-2. Amélioration des résolutions des équipements de photolithographie d'ASML en lien avec la diminution de la longueur d'onde d'exposition.

Il existe deux tonalités de résines : les résines positives, pour lesquelles l'étape d'exposition aux UV rend la résine soluble, et les résines négatives, dont les zones insolées sont insolubles dans le développeur. La Figure I-3 suivante illustre le principe général de la lithographie optique selon ces deux tonalités de résines.



Figure I-3. Schéma représentant le principe général de la lithographie optique conventionnelle.

Il existe trois variantes pour la photolithographie ; elle peut être de contact, de proximité ou de projection.

Dans la lithographie de contact, le masque est en contact direct avec la résine, ce qui représente un risque important de contamination du masque par des résidus de résine. Pour la lithographie de proximité, un écart de quelques micromètres est maintenu entre le masque et la résine, comme le montre la Figure I-3, ce qui permet de limiter les risques de contamination du masque. Dans ces deux cas, les motifs reproduits dans la résine ont une résolution identique à celle du masque. La résolution dans ces deux cas est typiquement de l'ordre du micromètre [9].

La troisième variante, appelée lithographie par projection, utilise un masque (nommé réticule) placé à quelques dizaines de centimètres de la résine à exposer. Comme représenté dans la Figure I-4, grâce à un jeu de lentilles placées entre le réticule et la surface à exposer, il est alors possible de réduire la taille des motifs reproduits d'un facteur 4 ou 5 et d'améliorer alors la résolution de l'impression. Cela permet de relâcher les contraintes de fabrication des masques en développant des masques à plus grande échelle, ce qui assure donc un meilleur contrôle dimensionnel des motifs lithographiés.



Figure I-4. Schéma représentant le principe de la lithographie par projection.

2. Limites de la technique

Les phénomènes optiques de diffraction sont le facteur limitant de la technique de photolithographie par projection. En effet, la résolution minimale accessible à un système de lithographie est régie par l'Équation I.1 suivante, connue sous le nom de « premier critère de Rayleigh » :

$$R = k \cdot \frac{\lambda}{NA}$$
 (Équation I-1)

où *R* est la résolution de la lithographie, *k* une constante liée au choix de la résine et du système optique (indépendamment de la longueur d'onde), λ la longueur d'onde de la source d'exposition et *NA* – pour *Numerical Aperture* – est l'ouverture numérique du système optique de projection qui dépend en particulier de l'indice optique du milieu de travail. *k*, λ *et NA* peuvent être modulés pour améliorer la résolution en lithographie.

En modifiant la composition chimique des résines, il est possible d'optimiser leur sensibilité et donc le paramètre k.

En parallèle à ces travaux de développement des résines, la diminution de la résolution des puces par lithographie passe par la modification de la longueur d'onde d'exposition (à diminuer) et/ou l'ouverture numérique (à augmenter).

Ainsi, comme illustré précédemment dans la Figure I-2, avec une source optique émettant à 365 nm, la résolution accessible était typiquement de l'ordre du micromètre. Avec l'amélioration des systèmes optiques – qui sont passés d'une ouverture numérique *NA* de 0.28 dans les années 80 [10] à 1.35 dans les années 2010 [11] – la diminution de la longueur d'onde d'exposition à 193 nm a permis d'abaisser la résolution à 32 nm en modifiant l'indice optique du milieu de travail. À l'heure actuelle, c'est la double lithographie à 193 nm en immersion qui est utilisée dans l'industrie pour atteindre cette résolution [12]. Les équipements utilisés en industrie sont des scanners qui réalisent les lithographies puce par puce. Le substrat à

lithographier est déplacé pour passer d'une puce à l'autre. Les équipements actuels fonctionnent avec des sources laser ArF et permettent de lithographier jusqu'à plusieurs centaines de plaques de silicium de 300 mm de diamètre par heure [13].

En contrepartie de l'amélioration de la résolution, la modification de la longueur d'onde et de l'ouverture numérique modifient la profondeur de champ, c'est-à-dire la distance sur laquelle les motifs sont nets. Cette profondeur P_{champ} est liée à λ et NA par l'Équation I-2 suivante [6] :

$$P_{champ} = k' \cdot \frac{\lambda}{(NA)^2}$$
 (Équation I-2)

où k' est une constante inférieure à 1 qui dépend essentiellement du système optique.

Une profondeur de champ faible est un inconvénient lorsque le substrat à lithographier n'est pas parfaitement plan. L'amélioration de la résolution en lithographie vient ainsi soulever de nouveaux défis techniques tels que la nécessité de faire subir aux substrats un traitement de planarisation physico-chimique avant chaque étape de lithographie.

Pour les futurs nœuds technologiques, de nouvelles technologies de lithographie doivent émerger et progresser en adéquation avec les recommandations de l'ITRS.

III. La feuille de route ITRS.

L'ITRS [14] – pour International Technology Roadmap for Semiconductors – est une feuille de route à destination des acteurs de la microélectronique réalisée par des experts mondiaux dans le domaine. Elle vise à encadrer les avancées technologiques afin d'assurer leur viabilité économique en vue de pérenniser le secteur des semi-conducteurs. En 2013, le marché de ce secteur a avoisiné la valeur de 330 milliards de dollars, en hausse de 6 % par rapport à l'année précédente [15].

Les feuilles de route ITRS fixent les objectifs en termes de recherche, afin d'assurer la production puis la mise sur le marché de l'ensemble des procédés de fabrication d'un circuit intégré, et ce, selon un calendrier précis.

En 2013, la feuille de route de la section « lithographie » de l'ITRS [16] a indiqué les axes de recherche à l'horizon 2024 pour les prochaines générations de lithographie, comme indiqué dans la Figure I-5 suivante.

Les différentes techniques abordées dans ces prévisions vont être décrites plus en détail dans les paragraphes suivants.



Figure I-5. Prévisions de l'ITRS de l'évolution des techniques de lithographie à l'horizon 2024.

1. La lithographie par immersion

En vue d'augmenter la densité des circuits intégrés, conformément à l'Équation I-1 vue précédemment, une solution consiste à modifier l'indice du milieu pour augmenter l'ouverture numérique du système optique.

Ainsi, la réalisation de l'étape de lithographie après introduction d'un liquide à fort indice réfractif entre la lentille de projection et la résine à insoler permet d'améliorer la résolution finale.

Dans un premier temps, pour la première génération de lithographie par immersion, c'est l'eau qui a été utilisée à une longueur d'onde de 193 nm pour le nœud technologique 45 nm [17], offrant un indice optique de 1.437.

Pour les prochaines générations de lithographie par immersion, et en vue d'atteindre les futurs nœuds technologiques, des études sont en cours en vue d'utiliser des liquides à plus haut indice optique [18], [19]. Pour la seconde génération, la recherche s'oriente vers les liquides d'indice compris entre 1.44 et 1.65, et pour la troisième génération, vers les liquides d'indice compris entre 1.65 et 1.8. Dans ces cas, il est également nécessaire d'améliorer les résines afin qu'elles soient adaptées aux fluides utilisés. La longueur d'onde d'exposition reste par contre celle des lasers ArF à 193 nm, aucun autre laser alliant mono-chromaticité, puissance et stabilité n'ayant pu être proposé depuis les années 2000. De plus, l'utilisation de longueurs d'onde inférieures à 193 nm rendrait les procédés de lithographies plus lourds ; en effet, à de telles longueurs d'onde, l'air absorbe le rayonnement, si bien qu'il est nécessaire de travailler sous vide.

2. La lithographie à double exposition

S'appuyant sur la lithographie optique classique par projection, la lithographie à double exposition propose de s'affranchir des limites de diffraction liées aux masques ultra-denses en les séparant en deux masques moins denses et en réalisant deux étapes successives de lithographies.

Cette alternative permet de poursuivre la réduction des échelles pour la lithographie sans changement radical du concept et sans besoin d'investissements conséquents dans de nouveaux équipements. Néanmoins, l'augmentation du nombre d'étapes diminue le rendement global de la technologie. De plus, la seconde exposition nécessite d'aligner le deuxième masque par rapport à la première lithographie ce qui augmente le temps de production ainsi que la défectivité du procédé, et la probabilité d'induire des défauts supplémentaires.

L'ITRS propose néanmoins l'exploration de lithographies à expositions multiples pour les nœuds technologiques 22 et 16 nm, et suggère donc d'augmenter encore le nombre d'expositions. Ainsi, la quadruple exposition pourrait être utilisée pour le nœud technologique 11 nm [20].

3. La lithographie en UV extrêmes

Cette technologie utilise des sources d'ultraviolets extrêmes dont la longueur d'onde est de 13.5 nm. À cette très faible longueur d'onde, le rayonnement est absorbé par les matériaux habituellement présents dans les équipements de lithographie conventionnelle comme le quartz, le verre ou l'air. Cette lithographie nécessite donc d'être réalisée sous vide poussé. Pour les mêmes raisons, les matériaux qui constituent les masques et les lentilles ne peuvent pas être utilisés et doivent être remplacés par des systèmes optiques fonctionnant en réflexion, comme des miroirs de Bragg. Chacun de ces miroirs est constitué de plusieurs centaines de couches réflectives qui permettent au maximum d'obtenir une réflexion de 70 % de la puissance incidente [21]. Entre 6 et 11 miroirs sont nécessaires pour conduire le rayonnement depuis la source jusqu'à la résine et corriger les aberrations optiques [22], [23]. La puissance optique transmise à la résine est donc au maximum de 12 % de celle fournie par la source. La Figure I-6 illustre le principe de la lithographie en UV extrêmes dans le cas d'un système à 11 miroirs. Dans ce cas, la puissance optique arrivant sur le substrat à lithographier est inférieure à 2 % de la puissance initiale. Pour une production de masse avec cette technologie, il est donc nécessaire de disposer de sources d'UV extrêmes capables d'émettre en continu à des puissances de plusieurs centaines de watts. Deux techniques peuvent être utilisées pour générer des rayonnements d'UV extrêmes : l'utilisation de plasmas ou de radiations synchrotrons. Néanmoins, les puissances accessibles restent encore faibles et nécessitent d'être augmentées pour accroître le rendement de production. À l'heure actuelle, ASML commercialise des équipements de lithographie en UV extrêmes qui permettent de produire des motifs de 13 nm à un rendement de seulement 100 plaquettes de 300 mm par jour. Les prévisions d'ASML annoncent cependant une augmentation de ce rendement à 1500 plaquettes par jour à l'horizon 2016.



Figure I-6. Schéma représentant les réflecteurs optiques de la lithographie en UV extrêmes.

4. Les lithographies sans masque

La lithographie électronique est une technique de lithographie qui ne nécessite pas de masque, au même titre que la lithographie à ions focalisés ou l'écriture directe par laser. Les résolutions accessibles par ces méthodes dépendent de la taille du faisceau d'écriture. Dans le cas de la lithographie à ions focalisés, celles-ci peuvent atteindre 30 nm [24], soit des valeurs identiques aux résolutions de l'écriture par laser [6].

La lithographie électronique permet d'atteindre des dimensions bien plus faibles, typiquement de quelques nanomètres [25]. Un faisceau d'électrons balaye la surface d'une résine électrosensible et expose directement les motifs à écrire. C'est la finesse du faisceau d'électrons, qui permet d'atteindre ces excellentes résolutions.

Néanmoins, le principe d'écriture par balayage implique que ces techniques de lithographie sont lentes et donc coûteuses qui restent plutôt limitées au monde de la recherche pour lequel la vitesse d'écriture ne constitue pas nécessairement un enjeu majeur. Une alternative à ce problème de rendement de production consiste à diviser le faisceau initial en une multitude de faisceaux secondaires. Plusieurs milliers de puces identiques peuvent ainsi être écrites simultanément, permettant un rendement d'écriture de quelques dizaines de plaques de silicium par heure [26], [27].

5. La lithographie par auto-assemblage

L'auto-assemblage est la formation spontanée de structures régulières à partir de blocs élémentaires de matériaux désordonnés mis en présence.

Dans le cas de l'auto-assemblage de copolymères à blocs, les phénomènes qui gouvernent l'auto-organisation sont les propriétés intrinsèques d'incompatibilité entre les différentes chaînes de copolymères à blocs. Ces copolymères sont des chaînes constituées alternativement de blocs de différents monomères –par exemple le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle. Ces différents blocs présentent des tendances de répulsion qui tendraient à les séparer en phases distinctes s'ils n'étaient pas liés de façon covalente. Selon leur degré d'incompatibilité et la liberté qui leur est offerte lors de recuits thermiques ou sous solvants, les copolymères à blocs se réorganisent vers une géométrie qui leur est plus favorable énergétiquement.

Selon les ratios des fractions moléculaires des différents blocs de copolymères en présence, différentes morphologies d'auto-organisation peuvent être obtenues [28]. La Figure I-7 suivante décrit différentes géométries qui peuvent être obtenues après réorganisation des chaînes dans le cas de copolymères di-blocs. Le transfert au substrat est ensuite obtenu par une séquence de gravure plasma avec le choix d'une chimie plus sélective vis-à-vis de l'une des deux phases du copolymère.









Géométrie sphérique

Géométrie cylindrique

Géométrie gyroïde

Géométrie lamellaire

Figure I-7. Géométries observées après réorganisation de copolymères di-blocs.

Cependant, ces géométries sont obtenues de façon ordonnée à courte échelle seulement. Sur des grandes distances, l'apparition de défauts, comme les dislocations, entraîne la perte d'ordre [29]. Pour pallier cette limite, l'utilisation de l'auto-assemblage peut venir en complément d'autres méthodes de structuration – il s'agit alors de grapho-épitaxie – qui viennent diriger la géométrie finale. Le confinement des copolymères dans des zones limitées permet d'optimiser l'auto-organisation et d'obtenir ainsi la géométrie visée avec une plus grande fiabilité.

Cela peut permettre par exemple de réduire la taille de motifs préalablement lithographiés ou de multiplier ces motifs. Ceci peut trouver des applications pour la fabrication de composants électroniques avancés ou ultra miniatures. En complément de la lithographie à 193 nm, l'autoorganisation des copolymères permet par exemple de réduire la dimension de trous de contact ou subdiviser ces trous, comme présenté dans la Figure I-8.



Figure I-8. Trous de contact obtenus par lithographie optique conventionnelle à 193 nm (a) et diminution ou multiplication des trous après auto-organisation de copolymères à blocs et gravure plasma (b), d'après [30].

Les résolutions accessibles par les méthodes d'auto-assemblage sont liées aux dimensions des chaînes de polymères utilisées. Les dimensions actuellement atteintes sont inférieures à la dizaine de nanomètres [31]. Le principal avantage de l'utilisation de l'auto-organisation est qu'elle ne nécessite pas d'investissements majeurs en équipements puisque la structuration de surface est obtenue spontanément, sans le concours d'une source externe de radiations.

IV. La nano-impression.

Sujet de ce travail de thèse, la nano-impression proposée en 1996 par S. Chou [32] est une technique de lithographie dite « alternative », car le masque utilisé présente un contraste topographique et non optique des motifs à reproduire. La reproduction des motifs est obtenue par pressage du moule dans un film polymère et mène donc à une copie négative du moule avec conservation de l'échelle. La copie obtenue peut être utilisée directement en tant que matériau structuré fonctionnel (par exemple pour la fabrication de guides optiques [33]) ou simplement comme une étape de lithographie avant transfert au substrat [34]. De même, elle peut être utilisée seule ou venir en complément d'autres techniques, par exemple pour une pré-structuration de confinement avant une étape de grapho-épitaxie [35].

Compte tenu de la facilité de mise en œuvre de cette technique et des résolutions accessibles, la nano-impression a été ajoutée à la feuille de route ITRS dès 2003 pour les nœuds technologiques 32 et 22 nm avant d'être repoussée en 2009 pour les nœuds technologiques suivants de 16 et 11 nm [36]. Si originellement, cette technique a été proposée pour la microélectronique, elle s'oriente actuellement plutôt vers des applications de niche comme la fabrication de diodes électroluminescentes, la structuration de substrats de cultures biologiques ou de films antireflets. L'avantage pour de telles applications est que la présence de défauts est moins critique qu'en micro-électronique [37], [38].

Deux variantes existent : la nano-impression thermique (T-NIL) d'une part, et la nano-impression assistée par ultraviolets (UV-NIL) d'autre part.

1. La nano-impression thermique

Dans le cas de la nano-impression thermique, un polymère thermoplastique préalablement couché en configuration de film mince sur le substrat est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. Le moule est ensuite pressé durant quelques minutes sur le film polymère ramolli. Sous l'effet de cette pression et de phénomènes de capillarité [36], le polymère rendu moins visqueux se déplace et vient remplir les cavités du moule. Les motifs ainsi répliqués sont définitivement figés après refroidissement et retrait du moule.

Habituellement, les moules utilisés sont réalisés en silicium afin de profiter des procédés de structuration de ce matériau, éprouvés par le monde de la microélectronique. Néanmoins, l'utilisation de tels moules rend inenvisageable la possibilité de mettre en place des procédures d'alignement du fait de l'opacité du silicium dans le domaine de la lumière visible.



Figure I-9. Illustration du principe de la nano-impression thermique.

La Figure I-9 représente le principe de la nano-impression thermique. En fin de procédure, une fine épaisseur résiduelle de résine est présente en fond de motifs. En général, l'épaisseur initiale de la résine est volontairement choisie de telle sorte à maintenir cette couche résiduelle qui permet d'éviter un contact destructif entre le moule et le substrat. Elle peut être retirée par la suite à l'aide d'une gravure plasma avant de procéder au transfert des motifs de résine vers le substrat ou le film sous-jacent.

Par ailleurs, la T-NIL présente deux inconvénients majeurs : l'application de fortes pressions allant de quelques bars à la centaine de bars génère des contraintes pouvant aboutir au bris du moule, et l'alternance de cycles thermiques de chauffage et de refroidissement allonge le temps global de la procédure d'impression. La durée typique des cycles d'impression en T-NIL est de l'ordre de la dizaine de minutes, mais elle dépend beaucoup de la nature et de la complexité de l'outil d'impression utilisé.

La nano-impression assistée par ultraviolets permet de s'affranchir de ces inconvénients.

2. La nano-impression assistée par ultraviolets

La nano-impression assistée par ultraviolets, quant à elle, repose sur l'utilisation – à température ambiante – d'une résine photosensible [39]. L'utilisation d'un moule transparent aux ultraviolets est requise, car après pressage du moule contre le film de résine, la réticulation de cette dernière est permise par l'insolation à travers le masque, comme illustré dans la Figure I-10 suivante.



Figure I-10. Illustration du principe de la nano-impression assistée par ultraviolets.

Dans le cas de l'UV-NIL, la résine utilisée est à base de monomères peu visqueux, et est donc assez fluide à température ambiante. Quelques bars suffisent à assurer la mobilité de la solution de monomères pour remplir les cavités du moule. La pression requise pour permettre le remplissage des cavités du moule est donc plus faible qu'en T-NIL. De plus, la transparence du moule ouvre la voie à la possibilité d'aligner les motifs dans le cas de lithographies successives. La durée d'exposition avec des sources optiques peu coûteuses telles que les lampes à vapeur de mercure est typiquement de l'ordre de la minute, ce qui permet d'obtenir des temps de procédé plus courts qu'en T-NIL, qui, elle, doit alterner entre des cycles de chauffage et de refroidissement.

3. Les différentes approches pour la reproduction de motifs

Différentes entreprises commercialisent des équipements pour la nano-impression. *Molecular Imprint Incorporated* et *Nanonex Corporation* sont des entreprises américaines qui mettent au point des équipements pour la nano-impression et développent les procédés et matériaux associés. En Europe, le groupe suédois *Obducat*, l'autrichien *EV Group* ou encore l'allemand *SÜSS Microtec* sont des acteurs dans le domaine de la nano-impression.

Différentes approches peuvent être envisagées pour la reproduction de motifs. Les moules peuvent être développés en configuration plane ou cylindrique, selon l'outil utilisé par la suite. Différents équipements dédiés au pressage pleine plaque, à l'impression rotative ou à la reproduction de motifs puce par puce ont été mis au point.

a) L'impression pleine plaque

Pour l'impression pleine plaque, le substrat et le moule utilisés sont de même dimension et les structures à reproduire recouvrent la totalité de la surface du moule. Le substrat à imprimer est préalablement recouvert d'un film de résine. Cette approche permet d'augmenter le rendement de production en structurant de grandes surfaces en une seule étape. La Figure l-11 présente les motifs d'un moule pleine plaque de 200 mm de diamètre et les motifs obtenus après réplication dans de la résine.

Les paramètres expérimentaux requis pour des équipements fonctionnant en impression pleine plaque sont les suivants : la capacité d'appliquer à la fois des pressions supérieures à 10 bars, et des rampes de températures comprises entre 60 et 200°C [40].

Les fabricants *EVG*, *Jenoptik* ou encore *Obducat* ont développé de tels équipements, en NIL thermique et UV. La machine *Obducat* HVM permet notamment d'imprimer des substrats de 20 centimètres à un débit de 90 plaques par heure [41].





Figure I-11. Moule pleine plaque en silicium (a) et motifs répliqués dans de la résine (b) [42].

b) La roto-impression

Cette approche d'impression s'appuie sur l'utilisation d'un moule cylindrique rotatif, comme le schématise la Figure I-12. Le substrat imprimé peut être rigide ou souple. Ainsi, l'impression peut se faire en continu sur de très grandes surfaces. Le débit de production par cette méthode est important et peut atteindre plusieurs mètres par minute [43], ce qui permet de réduire le coût global du procédé de nano-impression. Néanmoins, en roto-impression, les couches résiduelles de résine en fond de motifs ont tendance à être épaisses [44]. Cette technique d'impression va donc plutôt trouver des applications dans les domaines où cette épaisseur n'est pas critique. Cette approche peut en particulier être utilisée pour des applications d'électronique organique sur films souples comme la fabrication de LED organiques [19] ou de cellules solaires organiques [46].



c) Les impressions puce par puce en « step-and-repeat »

L'impression puce par puce (ou « *step-and-repeat* ») repose sur l'utilisation d'un moule de petite taille qui se déplace et imprime la résine en différents endroits d'une plaque, comme illustré dans la Figure I-13. Cette alternative se distingue par la possibilité d'assurer un bon contact moule/résine en limitant la force appliquée. De plus, la taille réduite du moule rend possible sa structuration avec des techniques de lithographie « lentes » et de très haute résolution, comme la lithographie électronique décrite précédemment.

Cette variante permet également de ne pas forcément travailler sur des plaques préalablement entièrement recouvertes du monomère photosensible. Celui-ci peut être appliqué sous la forme d'une goutte avant le pressage de chaque puce. Cette goutte s'étale du fait de la pression appliquée lors de l'impression. Une telle approche permet d'une part de rationaliser la quantité de résine utilisée, et d'autre part d'adapter le volume de la goutte à la taille des motifs à répliquer.



Figure I-13. Représentation d'une procédure d'impression puce par puce en « step-andrepeat ».

Quelques équipements commerciaux d'impression en *step-and-repeat* ont été proposés comme le *stepper* NPS 300 de l'entreprise *SET* qui peut être utilisé aussi bien pour de la nano-impression thermique que pour de la nano-impression UV [40]. Les entreprises *EV Group* et *Molecular Imprints* ont également proposé des prototypes de *steppers* UV.

4. Les moules de nano-impression

Le premier moule utilisé par l'équipe de S. Chou pour la preuve de faisabilité de la nanoimpression était constitué d'une couche mince de SiO₂ déposée sur un substrat de silicium et structuré par des procédures standards de la microélectronique. Depuis, l'utilisation d'autres matériaux a été envisagée, permettant d'optimiser les propriétés de surface en vue de limiter les interactions avec la résine.

Les matériaux utilisés pour la fabrication de moules de nano-impression doivent présenter certaines propriétés selon l'application visée. La question de la dilatation thermique est importante dans le cas de la nano-impression thermique, alors que c'est la transparence aux ultraviolets qui est primordiale dans le cas de l'UV-NIL. Afin de limiter le coût relatif des moules dans un procédé de nano-impression, ceux-ci doivent être les plus durables possible. Aussi, l'apparition de défauts tant lors de la fabrication des moules que suite à leur utilisation pour des impressions successives doit être limitée. Il est donc nécessaire d'utiliser des matériaux qui peuvent être structurés de façon fiable, soit parce que les procédures classiques de nano-structuration de ces matériaux sont disponibles et robustes, soit parce qu'ils peuvent eux-mêmes être structurés par nano-impression à partir d'un moule maître. De plus, pour limiter l'apparition de collage intempestif de résidus de résine sur les moules au cours d'impressions successives, l'interaction entre la résine et le moule doit être minimisée.

La sélection d'un moule doit donc se faire à la fois sur la base des propriétés mécaniques des matériaux utilisés, mais aussi en fonction de leurs propriétés chimiques. La question du collage et donc de l'interface entre le moule et la résine sera abordée plus tard dans ce chapitre. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, deux approches peuvent être abordées pour le développement de moules : l'utilisation de matériaux souples, ou au contraire, l'utilisation de matériaux de moules rigides.

a) Utilisation de matériaux souples

L'utilisation de matériaux de moules souples comme le PDMS (Polydiméthylsiloxane) ou d'autres polymères souples (comme des polymères fluorés dérivés du téflon [47]) présente

certains avantages [48]. La souplesse de ces matériaux permet d'assurer un contact conforme entre la résine et le moule sur de grandes surfaces. En particulier, en cas de présence de particules, le moule peut épouser la forme de la poussière et néanmoins permettre la reproduction des motifs au voisinage immédiat de cette particule, comme illustré dans la Figure I-14. L'utilisation de tels moules est également compatible avec des substrats non plans ou préalablement structurés. De plus, la fabrication de moules en PDMS est relativement facile puisqu'ils peuvent être réalisés eux-mêmes par nano-impression. L'application de PDMS non réticulé sur un moule maître en silicium permet d'obtenir une copie négative en PDMS après recuit. Enfin, la transparence du PDMS est très bonne pour des longueurs d'onde entre 340 et 600 nm, ce qui permet d'utiliser ce matériau pour de l'UV-NIL [49].



Figure I-14. Réplication de motifs sur une résine en nano-impression à l'aide d'un moule souple, malgré la présence d'une particule sur le substrat initial [50].

En contrepartie, la souplesse de ces moules les rend déformables, ce qui entraîne certains inconvénients. Selon la pression appliquée, des déformations locales peuvent ainsi modifier la résolution des motifs répliqués. Pour des motifs à fort rapport d'aspect, des phénomènes d'effondrement peuvent se produire sur le moule, si bien que les motifs se collent alors les uns aux autres. Ceci est en particulier vrai pour des motifs de dimension sub-100 nm [51]. De plus, ces moules sont plus enclins à s'user rapidement que les moules durs [41].

Pour limiter le vieillissement du moule, une approche repose sur l'utilisation d'un moule intermédiaire comme le propose la société *Obducat* avec sa technologie brevetée IPS pour *Intermediate Polymer Stamp*[®] [52]. Cette technologie est illustrée dans la Figure I-15 [53] : un feuillet de ce polymère est pressé à chaud sur un moule initial, ce qui permet d'obtenir une copie négative de ce moule et c'est ensuite cette copie qui est pressée dans la résine dans le cadre d'une procédure de nano-impression UV. Le moule intermédiaire utilisable une seule fois est ensuite jeté.

Cette alternative permet de limiter la contamination du moule maître grâce à l'utilisation de feuillets propres pour chaque impression, mais elle ne résout pas le problème de déformabilité des moules souples.



Figure I-15. Principe expérimental de la technologie IPS d'Obducat : une membrane plastique est pressée à chaud à l'aide d'une pression pneumatique sur un moule maître. C'est la copie obtenue qui fait ensuite office de moule pour la suite de la procédure expérimentale en UV-NIL.

Pour s'affranchir des limites liées à la trop grande déformabilité des moules souples, de nouvelles stratégies ont été développées avec notamment l'utilisation de moules bicouches durs/souples [54]. La Figure I-16 illustre le principe de fabrication d'un moule bicouche PDMS dur/PDMS souple à partir d'un moule maître [48]. Dans ce cas, c'est une couche d'environ 10 µm de PDMS dur – avec une dureté d'environ 8.2 MPa [40] – qui contient les motifs à reproduire. En face arrière, une couche de PDMS souple est présente. Avec une dureté d'environ 1.8 MPa [40] et une épaisseur de l'ordre du millimètre, elle assure le caractère globalement souple et déformable du moule, permettant ainsi de garantir la conformabilité du contact lors des impressions. De tels moules hybrides permettent de répliquer des motifs avec une résolution de l'ordre de la quinzaine de nanomètres [55] et ce pour de multiples impressions. Cependant, l'utilisation de tels moules hybrides permet d'optimiser le contact, mais ne pallie pas les limites liées au PDMS souple, notamment en termes d'absorption des solvants de résine, qui peut à terme induire des déformations des motifs [48].



Figure I-16. Principe de fabrication d'un moule bicouche PDMS dur/PDMS souple.

b) Utilisation de matériaux rigides

Dans le cas des moules rigides, la dureté des matériaux utilisés doit être la plus élevée possible. La dureté confère ainsi aux moules une faible déformabilité sous contrainte, ce qui permet d'assurer la conservation des dimensions du moule et de l'impression. La durée de vie des moules durs est accrue de par la résistance à l'usure des matériaux utilisés. Néanmoins, les matériaux utilisés doivent être compatibles avec les procédés de nanofabrication traditionnels. Dans le cas de la nano-impression thermique, la différence de coefficient thermique entre le substrat imprimé et le matériau de moule est également à prendre en compte [56], tandis que pour la nano-impression assistée par UV, c'est la transmission des ultraviolets de l'empilement constituant le moule qui sera à privilégier. Ainsi, parmi les matériaux envisagés comme moules durs pour la nano-impression se trouvent le silicium, la silice, le carbure de silicium SiC, le nitrure de silicium Si₃N₄, le diamant, le nitrure de bore BN, ou encore le nickel et le nitrure de titane TiN [57], [58], [40].

Avec de tels moules, des résolutions très faibles peuvent être atteintes. En 1997, Chou *et al.* [34] présentaient déjà des reproductions de motifs de 10 nm avec un pas de 40 nm à partir de moules en silicium et/ou en quartz.

5. La problématique du collage en nano-impression

En nano-impression, la limite de résolution est intimement liée à celle du moule. Le défi de diminution de la taille des motifs est donc purement technique et reste régi par l'avancement des procédés de nano-fabrication. À l'heure actuelle, si la lithographie électronique reste coûteuse pour des applications uniques, son utilisation pour la fabrication de moules de nano-impression est une possibilité qui peut être économiquement viable à condition que les moules puissent être utilisés un grand nombre de fois.

Le problème de la durée de vie des moules est particulièrement lié au contact répété entre le moule et la résine. La présence de motifs nanométriques en haute densité augmente la surface réelle de contact entre la résine et le moule et donc l'énergie totale associée à l'interface moule/résine. Pour contrer cette énergie, une force doit être appliquée pour démouler l'empilement. Cela génère des contraintes dans la résine et les motifs du moule, ce qui peut mener à l'apparition de défauts et/ou des traces de collage de résine sur le moule. Ce problème du collage en nano-impression peut conduire à différentes conséquences néfastes pour le procédé :

- D'une part, l'arrachage complet de motifs de résine ou la présence de traces de résine collées au moule après démoulage créent non seulement des défauts sur l'impression obtenue, mais limitent l'utilisation du moule pour les impressions suivantes en limitant la conformité du contact.
- D'autre part, ces phénomènes de contamination des moules nécessitent d'assurer une étape de nettoyage systématique après chaque impression, ce qui allonge le temps global de procédé et donc son coût. De plus, l'exposition des matériaux de moules à différentes chimies peut en détériorer l'état de surface ou les propriétés physicochimiques.

Pour limiter les problèmes de collage, différentes stratégies ont été étudiées. L'optimisation des résines, ou au contraire des matériaux de moules, pour réduire l'adhésion a été envisagée. L'association de ces deux approches est également possible [60].

a) Optimisation des résines de nano-impression

Pour limiter l'interaction moule/résine, il est possible d'agir sur la composition de la résine utilisée. La viscosité de la résine – liée à son poids moléculaire – a une incidence sur la mécanique de démoulage [57]. Ainsi, des polymères de faible poids moléculaire vont offrir l'avantage de pouvoir s'imprimer à faible température et de présenter une viscosité plus faible pour remplir les cavités du moule. En contrepartie, les chaînes seront peu enchevêtrées, et le film sera plus cassant après refroidissement. Cela peut générer des fractures dans les motifs imprimés lors du démoulage, ce qui rend le moule peu à peu inutilisable. En nano-impression thermique, il y a donc des compromis à faire pour optimiser la réplication des motifs tout en limitant le collage de résine au moule. En UV-NIL, le même comportement peut être observé : des mesures ont montré que la force de démoulage augmente avec le degré de réticulation du polymère, et donc avec la dose d'UV appliquée [61].

La chimie des résines utilisées joue également sur l'affinité avec le moule. L'incorporation de composés fluorés dans la formulation de la résine permet de limiter cette affinité. Pour la T-NIL, l'ajout d'espèces fluorées dans la résine peut permettre de réduire la force de démoulage mesurée de 40 % par rapport à la même résine sans ces composés fluorés [62]. En UV-NIL, il est possible d'ajouter des monomères fluorés dans la solution initiale [63]. Ces monomères vont ensuite être intégrés dans les chaînes de polymères formées.

Une autre alternative est l'ajout de tensioactifs fluorés. Ceux-ci ne participent pas au processus de photo-polymérisation, mais sont mobiles dans la solution de monomère. Si le moule a une énergie de surface assez basse, ces molécules tensioactives migrent à la surface de la résine et viennent former un écran séparant le moule des espèces réactives de la résine. La séparation est alors facilitée et le vieillissement des moules peut être limité grâce à la protection du moule visà-vis des espèces réactives issues de la résine [49].

b) Application de traitements antiadhésifs en surface des moules

Une solution proposée aux problématiques de collage en nano-impression est l'abaissement de l'énergie de surface des moules [64]. Pour cela, il est possible de réaliser des dépôts de fluoro-polymères par plasma, ou d'utiliser des traitements chimiques par greffage de monocouches fluorées en surface des moules [65]. Ces molécules sont généralement constituées de chaînes de fluoro-silanes, comme le perfluorooctyltriéthoxysilane (F₁₃-TMS), le perfluorodécyltrichlorosilane (FDTS) ou l'Optool DSX de Daikin Chemical. Les formules chimiques de ces molécules sont représentées dans la Figure I-17.

(a) (b) (c)

$$CH_3 CH_3 CH_3 CI CH_3 CI II CH_2 - (CF_2)_5 - CF_3 CI - Si - (CH_2)_2 - (CF_2)_7 - CF_3 CI - SI - (CH_2)_2 - (CF_2)_7 - CF_3 CI - SI - (CH_2)_2 - (CF_2)_7 - CF_3 CI - SI - (CH_2)_2 - (CF_2)_7 - CF_3 CI - SI - (CH_2)_2 - (CF_2)_7 - CF_3 CI - SI - (CH_2)_2 - (CF_2)_7 - CF_3 CI - SI - (CH_2)_7 - C$$

Figure I-17. Formules chimiques de l'Optool DSX (a) où 30 < n < 40 et R représente des groupements chimiques inconnus, du F_{13} -TMS (b) et du FDTS (c).

Deux approches sont possibles pour traiter des surfaces avec de telles molécules : le traitement en phase gazeuse ou le traitement en phase liquide. Dans les deux cas, le greffage au moule est permis par la présence d'un groupement de type silane dans ces molécules : après hydrolyse, il se produit une condensation entre le silane et les liaisons hydroxyles pendantes, présentes à la surface du moule. Cette réaction permet la création d'une liaison covalente entre la surface du moule et le traitement antiadhésif. La Figure I-18 suivante illustre ce mécanisme de greffage dans le cas général de triméthoxysilanes.



Figure I-18. Mécanisme de greffage de silanes sur un matériau de moule. Après physisorption (a), la présence d'eau initie une réaction d'hydrolyse qui aboutit à la formation de terminaisons silanols $Si(OH)_3$ (b). Une condensation permet enfin un greffage covalent au substrat ainsi qu'une réticulation des molécules entre elles dans le plan (c).

Ces traitements permettent une augmentation notable du caractère hydrophobe des matériaux traités. Cela se traduit par une modification de l'angle de contact de l'eau sur la surface du moule, qui peut ainsi atteindre des valeurs supérieures à 110°, comme l'illustre la Figure I-19. Ces traitements ont également une incidence sur l'énergie de surface des moules de quartz ou de silicium, qui peut ainsi passer de 47 mN/m à moins de 10 mN/m [60].



Figure I-19. Angle de contact de l'eau sur une surface de silicium avant (a) et après (b) application d'un traitement de surface antiadhésif [66].

c) Limites des traitements antiadhésifs en surface des moules

L'utilisation de molécules auto-organisées pour le traitement des surfaces de moules se heurte à plusieurs difficultés. En effet, la taille de ces chaînes fluorées peut atteindre plusieurs nanomètres après greffage [67]. Cette longueur risque de modifier la taille des motifs imprimés, ce qui est particulièrement gênant pour des motifs de haute résolution (~10-20 nm). De plus, le

greffage de telles molécules peut être limité dans le cas de hautes résolutions ; en phase liquide la pénétration des molécules dans les motifs des moules est moins efficace qu'en phase vapeur, et la formation d'agrégats est plus susceptible de se produire, conduisant à une qualité de moule réduite [68].

Mais le problème majeur des traitements de surface reste leur durabilité. En T-NIL, ces traitements peuvent subir de nombreux cycles d'impressions sans grande dégradation à condition qu'il n'y ait pas de phénomènes d'abrasion mécanique [69]. Dans le cas de l'UV-NIL, il a été démontré que les molécules greffées sont peu à peu attaquées par les radicaux libres de la résine qui initient les réactions de photo-polymérisation [70], [71]. Ainsi, dans des conditions d'attaque chimique non optimisées, la durée de vie de ces traitements peut être aussi faible que la dizaine d'impressions [72]. Le moule retrouve alors son énergie de surface initiale avant traitement. Il est néanmoins possible de nettoyer les moules par traitement chimique afin de retirer les traces restantes de molécules antiadhésives avant de renouveler leur application, mais cela allonge le temps global du procédé de nano-impression.

d) Élaboration de moules intrinsèquement antiadhésifs

Pour s'affranchir de ce problème de durabilité des traitements antiadhésifs, une alternative consiste à utiliser des moules présentant intrinsèquement des propriétés antiadhésives liées à leur composition.

Différents matériaux ont été envisagés pour être utilisés en tant que moules de nanoimpression. Des études portant sur l'utilisation de fluoropolymères comme des moules souples en perfluoropolyéther PFPE ont été rapportées, profitant de la faible énergie de surface intrinsèque de tels matériaux [73]–[75]. En UV-NIL, la dégradation de ces matériaux a été mise en évidence, mais les conséquences sur le démoulage sont bien moins importantes que pour d'autres matériaux comme le PDMS [76]. Néanmoins, ces matériaux présentent une faible dureté qui les place dans la catégorie des moules souples [77].

Le problème des moules durs est qu'ils présentent des énergies de surface relativement élevées. Pour pallier ce problème tout en s'affranchissant des limites de durabilité des traitements antiadhésifs, il est possible de doper les matériaux de moule lors de leur élaboration en vue de leur conférer intrinsèquement des propriétés de surface accrues. Des études portant sur le dopage de films carbone adamantin pour des applications de nano-impression ont été réalisées. Ainsi, le dopage de ces films avec du silicium, du fluor ou du bore peut être envisagé [78].

Le parti pris dans cette thèse a été de travailler sur ce volet d'amélioration des moules de nanoimpression, en s'attachant à développer et moduler des matériaux dont les propriétés intrinsèques, tant du point de vue mécanique que du point de vue des propriétés physicochimiques de surface, étaient compatibles avec le cahier des charges de la nano-impression.

V. Objectifs de recherche de ce projet de doctorat.1. Cadre du projet de recherche

Les travaux de recherche se sont effectués en collaboration, sous la forme d'une cotutelle de thèse, entre :

- Le *Laboratoire de Micro et Nano-fabrication* (LMN) de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), situé à Varennes dans la banlieue de Montréal au Canada. Ce laboratoire possède des équipements de pointe et toute l'expertise nécessaire pour le développement, la caractérisation et la structuration de matériaux.

- Le *Laboratoire des Technologies de la Microélectronique* (LTM) du CNRS, situé en France à Grenoble sur le site du CEA/LETI, qui travaille depuis plusieurs années sur le développement des techniques de nano-impression et sur leur dissémination vers divers champs applicatifs.

L'objectif de ce projet de doctorat était de développer des matériaux alternatifs au quartz pour la fabrication de moules de nano-impression assistée par ultraviolets. Les matériaux développés devaient respecter un cahier des charges préalablement défini afin d'en faire les candidats idéaux pour la reproduction en grand nombre de motifs. Le développement, la caractérisation de ces matériaux ainsi que les procédures de structuration en vue de la fabrication de moules fonctionnels ont été réalisés au LMN dans un premier temps.

Dans un second temps, les moules développés au LMN ont été utilisés dans l'équipement prototype de nano-impression assistée par ultraviolets présent au LTM, afin d'évaluer leurs propriétés antiadhésives dans le cadre de procédures de nano-impression UV, puis sur un second équipement pour l'étude en T-NIL. En effet, dans le cadre de cette thèse, le LTM a pu bénéficier du prêt d'un équipement de nano-impression assistée par ultraviolets, le *stepper EVG-770*, un outil qui fonctionne selon des procédures de *step-and-repeat*. Un second équipement, une presse *Obducat Eitre-6*, a également pu être utilisé pour évaluer les moules lors des impressions thermiques.

Les matériaux de moule utilisés dans cette thèse ont donc été développés avec l'objectif de pouvoir être utilisés pour les deux variantes de nano-impression.

2. Cahier des charges pour la fabrication des moules de nanoimpression

a) Propriétés recherchées

Dans ce travail de thèse, le choix du développement de matériaux durs pour la fabrication de moules de nano-impression a été fait. L'utilisation d'un outil de nano-impression assistée par ultraviolets en *step-and-repeat* permet d'envisager de réaliser des moules de surface réduite inférieure à cinq centimètres carrés. Le *stepper EVG-770*, optimisé pour cette géométrie de moule dispose de séquences de commandes permettant d'optimiser le contact entre le moule
et la surface active réduite du moule sans la nécessité d'appliquer des grandes forces d'impression.

Sur la presse thermique *Obducat*, l'utilisation de substrats fins, couplée à l'application des forces d'impression via une membrane souple permettent d'assurer un contact optimal entre le moule et le substrat à imprimer.

Contrairement à la démarche habituelle utilisée pour la fabrication de moules de nanoimpression, et qui consiste à structurer un matériau massif et à éventuellement lui appliquer un traitement antiadhésif (voir Figure I-20 (a)), l'alternative utilisée ici a été de déposer des matériaux en configuration couche mince sur des substrats (Figure I-20 (a)). Ces couches minces déposées puis structurées ont été optimisées de sorte à présenter intrinsèquement les propriétés visées par un cahier des charges.



Figure I-20. Démarche habituelle pour la fabrication de moule de nano-impression à partir d'un matériau massif structuré et traité à l'aide de molécules antiadhésives (a) ou alternative reposant sur le dépôt et la structuration d'un film mince possédant les propriétés recherchées (b).

Les propriétés recherchées pour le choix des matériaux et des techniques de dépôt associées sont les suivantes :

- Dureté. Le quartz, qui constitue la référence en tant que moule de nano-impression, présente des propriétés mécaniques satisfaisantes pour la nano-impression. La dureté recherchée pour les matériaux alternatifs devra donc être dans la mesure du possible au moins égale à celle du quartz, soit autour de 9 GPa [79]. Néanmoins, des duretés légèrement inférieures à 5 GPa peuvent être suffisantes pour de la nano-impression [80].
- Rugosité de surface. La rugosité doit être la plus faible possible afin de pouvoir envisager l'utilisation de ces moules pour la reproduction de motifs de haute densité. Le matériau déposé doit permettre de conserver une rugosité relativement proche de celle du substrat. La rugosité de substrats typiques de silicium ou de quartz se situe autour de 0.2 nm [81]. Une rugosité inférieure au nanomètre semble un bon compromis pour les matériaux déposés.
- Inertie chimique. Lors des impressions avec les moules traditionnels, les traitements antiadhésifs sont dégradés par les réactions chimiques de réticulation de la résine. L'utilisation de matériaux chimiquement inertes devrait permettre de limiter le vieillissement des moules et faciliter leur nettoyage par divers traitements chimiques.

- Transparence aux ultraviolets dans le cas de l'UV-NIL. Les structures visées seront des lignes de largeurs et espacements variables. L'épaisseur des matériaux de moules dépendra du rapport d'aspect des motifs choisis et de la transparence des films, qui doit être suffisante à une longueur d'onde de 365 nm pour garantir la réticulation de la résine pressée dans un temps raisonnable.
- Tenue mécanique. Les films déposés doivent adhérer à leur substrat pour éviter toute délamination. Pour les mêmes raisons, leurs contraintes mécaniques doivent être les plus faibles possible [82], idéalement inférieures au gigapascal pour permettre de déposer des films suffisamment épais pour réaliser des moules structurés fonctionnels.
- Énergie de surface. Pour amoindrir les interactions entre la surface des moules et la résine d'impression, le dopage de ces matériaux sera à explorer en vue de diminuer l'énergie de surface des moules.

b) Démarche suivie pour la fabrication des moules

Les substrats de quartz exigés comme substrats de moules pour le *stepper EVG-770* sont épais et électriquement isolants. Il s'agit en effet de blocs de quartz de 65 mm de côté et de 6 mm d'épaisseur. Ces substrats sont souvent utilisés par les industriels de la lithographie pour la fabrication de masques. Outre le prix de revient élevé (environ 300 €/pièce), ils sont électriquement isolants et trop épais pour être manipulés par la plupart des robots présents dans les outils de fabrication et de caractérisation standards disponibles au sein des deux laboratoires d'accueil.

L'élaboration des matériaux se fera donc dans un premier temps sur des substrats fins plus standards : des plaquettes de silicium ou de quartz fins de 525 µm d'épaisseur.

Au LMN, après le développement des matériaux, le choix des meilleurs candidats et l'optimisation des recettes de gravure, les différentes procédures de fabrication de moules fonctionnels devront être adaptées aux substrats épais. Enfin, les moules fonctionnels finaux seront réalisés sur les substrats de quartz épais pour être ensuite utilisés au LTM sur le *stepper* EVG.

Des moules réalisés sur des substrats fins de quartz et de silicium seront également réalisés pour une utilisation en nano-impression thermique sur la presse *Obducat*.

c) Matériaux candidats pour la fabrication de moules de nanoimpression

Avec une dureté de 10 sur l'échelle de Mohs [83], le diamant est l'un des matériaux naturels les plus durs [84], suivi par le nitrure de bore cubique (BN) [85] et le carbure de silicium cristallin (SiC) [86], [87]. Forts de ces propriétés ainsi que d'une grande résistance aux attaques chimiques [88]–[90] et mécaniques [91], [92], ces matériaux sont des candidats de choix pour une utilisation en tant que moules de nano-impression. Ces matériaux, sous leur forme cristalline,

ont d'ailleurs déjà été utilisés en configuration de couches minces pour des applications de nano-impression :

- Le diamant a été utilisé pour de la nano-impression thermique sur du PMMA [93]–[97] ou plus généralement pour de l'emboutissage dans de l'acier [98], du polysiloxane [99], [100] ou encore du verre [101].
- Seule une étude portant sur le nitrure de bore rapporte la reproduction de lignes isodenses de 150 nm dans le cas d'une application en nano-impression assistée par ultraviolets [58].
- Pour ce qui est du SiC, ce matériau a été testé avec succès dans des conditions d'emboutissage dans du verre [102], [103] ou de l'aluminium [104], ou pour de la nanoimpression thermique dans du PMMA, avec [105] ou sans [106] application d'un traitement antiadhésif.

Malgré ces résultats prometteurs, l'obtention de couches minces cristallines de ces matériaux nécessite des conditions expérimentales relativement complexes comme l'épitaxie à haute température (environ 1500°C pour le SiC cristallin obtenu par dépôt chimique en phase vapeur [107]), qui, ajoutée à la difficulté d'obtenir des dépôts sur de grandes surfaces [108] provoque un impact sur le coût de revient de tels moules [109], [110].

Un bon compromis permettant d'adoucir les conditions expérimentales de dépôt tout en diminuant le coût de fabrication est de s'orienter vers les formes amorphes de ces trois matériaux [111], [112]. Sous cette forme, les matériaux conservent des propriétés relativement proches de celle de leurs formes cristallines [113]–[115], notamment en termes de dureté, d'inertie chimique et de transparence, mais aussi en ce qui concerne leurs propriétés de faible friction et de résistance à l'usure [116], [117], et ce en étant moins couteux à élaborer.

Aussi, des études portant sur l'utilisation en nano-impression [91] de carbone adamantin, ou DLC pour *Diamond-like carbon* – une forme amorphe de carbone dont les propriétés se rapprochent de celles du diamant – ont été publiées dès 2006, tant en nano-impression thermique [118] qu'en nano-impression assistée par ultraviolets [72], [119], [120]. De même, quelques études ont porté sur l'utilisation de SiC amorphe en nano-impression thermique ou pour de l'emboutissage dans de l'aluminium et du nickel [121], [122], mais ces études se limitent à une seule impression.

Cependant, aucune étude portant sur l'utilisation du nitrure de bore amorphe n'a été recensée. Cette absence de publications dans le cas de BN amorphe, ajouté au fait que seule une référence porte sur l'utilisation de BN en nano-impression s'explique peut-être par la difficulté à graver ce matériau [123] ; la faible vitesse de gravure (2 nm/min lors d'une gravure plasma oxygène/argon [58]) nécessite de se tourner vers d'autres techniques de gravure comme les faisceaux d'ions focalisés, ce qui peut sérieusement limiter le développement des procédures de nano-structuration.

Pour cette raison, il a été décidé dans ce travail de thèse d'écarter le nitrure de bore et de focaliser l'étude sur le DLC et le SiC amorphe en tant que matériaux alternatifs au quartz et au silicium pour la fabrication de moules de nano-impression. Les procédures de nano-

structuration pour ces deux matériaux sont en effet plutôt matures et ont fait l'objet de publications issues de plusieurs équipes de recherche [124], [125], sans toutefois valider de façon systématique leur « vieillissement » après des impressions multiples.

Comme il le sera décrit plus tard dans le Chapitre II, un large éventail de méthodes de dépôt peut être utilisé pour obtenir des films de DLC et de SiC. Cela laisse la possibilité d'ajuster les paramètres expérimentaux de dépôt pour optimiser les propriétés des films obtenus. Il est également possible de doper les films afin d'exalter certaines propriétés. En particulier, compte tenu des énergies de surface relativement élevées du DLC, l'incorporation de fluor peut permettre d'en abaisser la valeur, réduisant de la sorte l'interaction du moule avec la résine [47], [126]. Ainsi, les valeurs d'énergie de surface du DLC non dopé sont situées entre 38 et 46 mN/m selon les sources et les modes de calculs utilisés [118], [127]–[129] et un dopage en fluor de 37 à 39 % permet d'abaisser les valeurs d'énergies de surface entre 26 et 32 mN/m.

À défaut d'une estimation de l'énergie de surface, la mesure de l'angle de contact de l'eau est parfois utilisée comme appréciation du pouvoir démoulant de traitements antiadhésifs [68], [69]. Il a déjà été montré que le dopage au fluor permet une exaltation de l'hydrophobicité de films de DLC [80], [130], passant d'un angle de 60 à 72° pour le matériau non dopé à une valeur de 95 à 102° pour un dopage en fluor situé entre 35 et 38 % de fluor.

Pour le SiC, bien que quelques études aient porté sur les propriétés de films minces dopés en fluor [130]–[132], aucune étude ne fait état de l'utilisation de tels matériaux dans le cadre de procédures de nano-impression.

L'utilisation de tels matériaux dopés en fluor se présente alors comme une solution prometteuse permettant de réaliser des moules antiadhésifs. Les propriétés antiadhésives de tels matériaux étant liées à la composition intrinsèque des films, ceux-ci ne devraient pas nécessiter d'utilisation supplémentaire d'un traitement de surface. En combinant ce caractère intrinsèquement antiadhésif à l'inertie chimique de ces matériaux, il est espéré que les films obtenus présenteront des propriétés de durabilité permettant de pallier les limites des moules actuels.

VI. Conclusions du Chapitre I.

Ce chapitre a permis d'introduire les problématiques liées à la miniaturisation en microélectronique avec les défis technologiques que cela soulève.

Les étapes de lithographie actuelles reposent sur la double exposition en immersion à une longueur d'onde de 193 nm. Cette technologie est coûteuse, car la double exposition augmente le temps et le coût de revient des procédures. Cela pousse les acteurs de la recherche et du développement à se tourner vers des méthodes de lithographie dites « alternatives », encadrées par les feuilles de route ITRS.

Les différentes technologies mises en avant par l'ITRS ont été décrites dans ce chapitre, avec l'accent mis sur la nano-impression et ses différentes variantes. Le faible coût de mise en œuvre de cette technologie, tant au niveau de procédé qu'au niveau des équipements en fait un candidat attractif, d'autant que la résolution accessible n'est limitée que par les techniques de fabrication des moules.

Malgré cette attractivité, la nano-impression présente certaines limites. En particulier, le vieillissement des traitements antiadhésifs est un frein à l'implantation de la nano-impression en industrie, puisqu'il diminue la rentabilité globale de cette technologie en nécessitant le renouvellement régulier des moules ou de leur état de surface.

Une alternative à ces traitements de surface consiste à réaliser des moules présentant intrinsèquement des propriétés antiadhésives. Différents candidats peuvent être envisagés et la modification de leur composition permet de moduler les propriétés de surface ou les propriétés optiques des matériaux obtenus.

Il a été vu que deux approches sont possibles pour la réalisation d'une étape de nanoimpression : l'utilisation de moules rigides ou l'utilisation de moules souples. Les moules souples permettent plus facilement de réaliser un contact conforme sur de larges surfaces sans l'application d'une force de pressage importante. À l'inverse, les moules rigides nécessitent une forte pression pour assurer un bon contact entre le moule et la résine, à moins de limiter la surface de contact.

Dans le cadre de cette thèse, le parti pris a été de développer des matériaux rigides pour une utilisation en nano-impression, dans un premier temps en UV-NIL puis en T-NIL afin d'évaluer leur durabilité. Les procédures de fabrication de tels moules, basés sur les matériaux DLC, SiC et leurs variantes fluorées, ainsi que les résultats obtenus lors d'essais de nano-impression seront décrits dans la suite de ce manuscrit.

Chapitre II.

Développement et structuration de matériaux alternatifs pour la fabrication de moules de nano-impression

Introduction

Dans cette thèse, le parti pris pour la fabrication de moules de nano-impression a été de développer et structurer des matériaux rigides. Cette rigidité peut en effet conférer aux moules une plus grande durabilité que les matériaux souples, plus sujets à des déformations liées aux contraintes de démoulage.

Ce chapitre expose les procédures de développement et de nano-structuration de deux familles de matériaux, le carbone adamantin et le carbure de silicium pour une utilisation en nanoimpression.

Après caractérisation et choix des meilleurs candidats, des versions dopées en fluor ont également été développées afin d'exalter les propriétés antiadhésives de surface des matériaux vis-à-vis de la résine lors d'un procédé de nano-impression.

Enfin, les procédures de nano-structuration par lithographie électronique et gravure plasma ont été développées afin d'aboutir à des moules structurés compatibles avec les différents équipements de nano-impression disponibles au LTM. 11

DE

I. Élaboration de films minces de carbone adamantin pur et fluoré.

Parmi les matériaux pressentis pour une utilisation en tant que moules de nano-impression se trouve le carbone adamantin, une forme métastable de carbone dont les propriétés mécaniques et optiques peuvent se rapprocher de celles du diamant [113]. La facilité de fabrication d'un tel matériau et la possibilité de moduler les recettes de dépôt pour y incorporer par exemple du fluor en vue de le rendre antiadhésif en font un candidat de choix pour la fabrication de moules de nano-impression.

Le numéro atomique du carbone est 6. Cet élément chimique possède donc 6 protons et 6 électrons et présente une configuration électronique $1s^22s^22p^6$. Cela devrait en théorie lui conférer une valence 2, soit la possibilité de créer des liaisons atomiques avec deux voisins. En réalité, les électrons des couches externes 2s et 2p sont distribués sur des orbitales hybridées « sp ». Il y a alors quatre électrons non appariés disponibles pour former des liaisons chimiques.

Les deux formes allotropiques les plus connues du carbone sont le graphite et le diamant. Ces deux matériaux possèdent des propriétés physiques totalement différentes liées à la différence d'hybridation des liaisons qui les constituent : alors que le graphite est conducteur et opaque, le diamant est isolant et transparent [134].

Le graphite est formé d'atomes de carbone exclusivement en hybridation sp². Chaque atome est lié à trois autres atomes de carbone par des liaisons covalentes σ issues des hybridations sp. Ces liaisons se forment dans un plan avec une géométrie de triangle équilatéral (angle de 120°) selon des feuillets constitués de cycles hexagonaux. Le dernier électron de valence occupe une orbitale p non liante, comme indiqué dans la Figure II-1 (a). Cet électron se situe perpendiculairement au plan dans lequel se trouvent les liaisons σ et permet la formation de liaisons π faibles avec une autre orbitale π voisine. Ces liaisons expliquent la présence d'interactions faibles entre différents feuillets de graphène qui forment la structure lamellaire du graphite. Cette structure électronique confère ainsi une grande anisotropie des propriétés physiques du graphite avec notamment du cisaillement possible dans les directions parallèles aux plans des feuillets. La présence des électrons p mobiles explique en outre les grandes conductivités électrique et thermique du graphite, ainsi que son opacité.

Le diamant est une forme cristalline parfaite d'atomes de carbone en hybridation sp³ dans laquelle chaque atome est lié à quatre atomes voisins selon une structure cubique à faces centrées, avec la moitié des sites tétraédriques occupés par des atomes de carbone. Les liaisons sont des liaisons σ fortes dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier avec un angle de 109.5°, comme l'illustre la Figure II-1 (b). En raison de cette géométrie, le diamant présente une haute densité, qui, associée aux fortes liaisons présentes, confère au diamant ses propriétés mécaniques exceptionnelles. Le diamant est l'un des matériaux les plus durs. Il présente une bande interdite de 5.5 eV et une très grande conductivité thermique ainsi qu'un très faible coefficient d'expansion.

Par abus de langage, il sera fait mention par la suite de liaisons sp² et sp³ pour parler des atomes en hybridation sp² et sp³.



Figure II-1. Représentation du carbone dans une configuration sp^2 (a) et sp^3 (b).

Bien que ces matériaux soient tous deux composés exclusivement de carbone, des techniques de caractérisation permettent de séparer les contributions typiques des deux formes d'hybridation qui les différencient. La Figure II-2 présente les spectres obtenus en spectroscopies Raman et photo-électronique X (XPS) pour le diamant et le graphite.

Les signaux obtenus dans les deux cas montrent des décalages énergétiques qui permettent de discriminer les contributions liées à chacun des deux matériaux. Ces deux techniques détaillées plus loin dans ce chapitre seront utilisées dans la suite de ce manuscrit pour caractériser la structure des films de carbone amorphe déposés. Il est à noter que ces deux techniques, bien que complémentaires, diffèrent dans l'épaisseur de matériau sondé. En effet, la spectroscopie XPS n'apporte d'information que sur une dizaine de nanomètres situés en surface des échantillons. A l'inverse, la spectroscopie Raman permet de sonder l'intégralité des films qui seront analysés dans cette thèse (d'environ 80 nm d'épaisseur) et apporte donc une information plus volumique de la composition des matériaux.



Figure II-2. Signaux obtenus pour le diamant et le graphite en spectroscopies Raman (d'après [113])(a) et XPS (d'après [135]) (b).

Le carbone amorphe adamantin, abrégé en DLC – pour *Diamond-Like Carbon* – est une forme métastable de carbone présentant une proportion significative d'atomes en hybridation sp³ [113]. Sous le terme générique de DLC, il existe en réalité une grande variété de structures qui diffèrent selon les techniques de dépôt choisies.

La Figure II-3 permet de visualiser les zones d'existence des différentes formes de DLC. Les propriétés mécaniques des films obtenus varient en fonction de la composition des films en hybridation sp² ou sp³ et en hydrogène. La grande variété de compositions induit des propriétés différentes, lesquelles peuvent se rapprocher plus ou moins de celles du diamant.



Figure II-3. Diagramme ternaire de phases des différents DLC selon leur composition en carbone et hydrogène et méthodes typiques de dépôt des différentes phases, d'après [113].

- Le ta-C (carbone amorphe tétraédrique) est la forme de DLC contenant le plus d'hybridation sp³. La faible présence d'hydrogène en fait la forme de DLC la plus proche du diamant avec une dureté pouvant atteindre 80 GPa. Ce matériau peut être déposé par différentes techniques impliquant des espèces ioniques de haute énergie comme le dépôt par arc cathodique (FCVA), le dépôt assisté par faisceau d'ions (MSIBD), ou l'ablation laser pulsé (PLD).

Les autres films sont des films de carbone amorphe (a-C) contenant différentes quantités d'hydrogène. Les films obtenus peuvent être séparés en quatre catégories selon leur fraction atomique en hydrogène :

- **Les films a-C:H « polymères »**, contenant la plus grande quantité d'hydrogène (40-60 %) : ils peuvent contenir jusqu'à 70 % d'hybridation sp³, mais la majorité des carbones hybridés sp³ sont reliés à des atomes d'hydrogène, ce qui confère au matériau une faible dureté et une faible densité. La bande interdite de ces films se situe entre 2 et 4 eV. Les propriétés de tels films sont proches des polymères. Ils peuvent être développés en dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) à faible tension de polarisation.

- **Les films a-C:H** contenant une quantité intermédiaire d'hydrogène (20-40 %) : même si ces films contiennent moins d'hybridations sp³, ces hybridations concernent plus d'atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbones, contrairement aux a-C:H « polymères ». Ils présentent donc de meilleures propriétés mécaniques. Leur bande interdite se situe entre 1 et 2 eV. Ces films peuvent être déposés par PECVD, par plasma à résonnance cyclotron (ECR) ou pulvérisation réactive à tension de polarisation modérée.

- Les films de carbone amorphe tétraédrique hydrogéné (ta-C:H) sont une catégorie de films a-C:H dans lesquels la proportion de carbones sp³ peut être augmentée jusqu'à 70 % tout en conservant la contenance d'hydrogène autour de 25-30 %. Les films obtenus présentent d'excellentes propriétés physiques avec une dureté pouvant aller jusqu'à 60 GPa et une bande interdite pouvant atteindre 2.4 eV. Ces films peuvent être obtenus à l'aide de plasmas à haute densité en ECR ou en jet de plasma (PBS).

- Les films a-C contenant une faible quantité d'hydrogène (20-40 %). Ces films présentent de fortes quantités d'hybridations sp² et se rapprochent par leurs propriétés du graphite. Leur bande interdite est inférieure à 1 eV. Ils peuvent être déposés par PECVD à haute tension de polarisation ou par pulvérisation cathodique magnétron.

1. Moyens techniques disponibles pour l'élaboration de films minces de DLC

Le dépôt de films de DLC peut se faire selon deux approches : par voie physique avec des méthodes de dépôt en phase vapeur PVD (pour *Physical Vapor Deposition*) ou par voie chimique en phase vapeur avec des méthodes dérivées de la CVD (pour *Chemical Vapor Deposition*).

Parmi les méthodes de dépôts physiques, le LMN dispose d'outils de pulvérisation cathodique et d'ablation laser pulsé. En ce qui concerne les dépôts chimiques, le laboratoire possède un bâtit de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Les deux méthodes de dépôt retenues pour le développement de films de DLC ont été l'ablation laser pulsé et PECVD. Ces deux méthodes permettent d'obtenir des films aux compositions et propriétés différentes, comme indiqué Figure II-3. L'ablation laser devrait permettre d'obtenir des films fortement hybridés sp³ sans présence d'hydrogène (ta-C), alors que la PECVD utilisée avec le méthane comme gaz précurseur donnera des films amorphes hydrogénés (a-C ou a-C:H).

a) Dépôt par ablation laser pulsé

Permise avec l'avènement du Laser dans les années 60, l'ablation laser pulsé ou PLD – pour *Pulsed Laser Deposition* – est une technique de dépôt qui propose l'utilisation du laser comme source d'énergie pour évaporer ou arracher de la matière d'une cible vers un substrat [136].

Cette technique est une technique de choix pour les dépôts de divers matériaux, des isolants aux conducteurs, en passant par les matériaux biologiques et les polymères, et reste la seule possibilité pour synthétiser certains matériaux. En effet, en ablatant de la matière au lieu de l'évaporer, il est possible – avec le bon choix de conditions expérimentales – de déposer sans altération des structures complexes comme des chaînes de polymères ou des brins d'ADN tout en conservant leur structure [137].

i. Principe de la méthode

Relativement simple à mettre en place, le système de dépôt par PLD se présente typiquement comme le montre la Figure II-4 suivante :



Figure II-4. Schéma d'un dispositif de dépôt par ablation laser pulsé.

Un faisceau laser, dont la source est située à l'extérieur de la chambre de dépôt, est focalisé vers la cible. Cette cible, constituée du matériau à déposer, est située à l'intérieur de la chambre de dépôt. Celle-ci peut être pompée de façon à être sous vide ou sous pression réduite (inerte ou réactive).

Les pulsations laser envoyées viennent arracher ou évaporer de la matière sous la forme d'une plume de plasma, panache allongé qui se déplace de la cible au substrat à recouvrir. Le déplacement se fait de façon normale à la surface de la cible. Le substrat doit donc être placé en face de la cible. De par la forme allongée de la plume, la distribution finale sur le substrat est inhomogène, mais un dépôt uniforme peut être obtenu en assurant la rotation et le déplacement de la cible et du substrat au cours du dépôt.

Les temps caractéristiques pour cette technique de dépôt sont les suivants :

- Impulsion laser : ~ ns
- Formation de la plume de plasma : ~0.1 μ s
- Atteinte du substrat par la plume : ~ μ s

Les mécanismes mis en jeu lors du dépôt dépendent des conditions expérimentales et le choix de la source s'avère donc capital.

L'énergie absorbée par la cible, et par conséquent le choix de la longueur d'onde du laser et de sa fluence, est capitale, car elle détermine le comportement de la matière qui transite de la cible au substrat. Deux cas se distinguent :

- À faible absorption de l'énergie ou à faible énergie : la cible va chauffer localement, et de la matière va s'évaporer selon les lois de la thermodynamique. Ainsi, dans le cas d'une cible composée d'alliage, le matériau formé sur le substrat n'aura pas nécessairement la même stœchiométrie que la cible.
- Pour une énergie supérieure au seuil d'ablation, l'énergie fournie échauffe le substrat au-delà de sa température d'évaporation et permet d'arracher de la matière à la cible. Sous l'effet de l'énergie emmagasinée par la matière ablatée, celle-ci s'ionise, ce qui génère la formation de la plume de plasma. Dans ce cas, l'énergie est absorbée par une petite quantité de matière qui se vaporise en dehors de tout équilibre thermodynamique. Ainsi, la stœchiométrie d'une cible constituée d'alliage est conservée.

ii. Conditions expérimentales utilisées au LMN

Le dépôt de films de DLC par ablation laser pulsé s'est déroulé dans la continuité de précédents résultats obtenus au LMN [138], [139] dans lesquels il a été montré que la plus grande fraction d'hybridation sp³ dans des films de DLC est obtenue pour de grandes intensités laser.

Les dépôts ont été réalisés à partir d'une cible de carbone pyrolitique. Afin d'assurer une ablation la plus uniforme possible de la surface de la cible, celle-ci est déplacée selon un mouvement de rotation et de translation au cours du dépôt. Le substrat, situé à 4.5 cm de la cible est également déplacé selon un mouvement rotationnel de dix tours par minute pour assurer l'homogénéité du dépôt.

Le laser utilisé lors de ces dépôts a été un laser à excimère KrF de longueur d'onde 248 nm. Les pulses utilisés durent 12 ns et sont répétés à une fréquence de 10 Hz. Une fois le faisceau focalisé par un jeu de lentilles, la densité de puissance laser obtenue est d'environ 2.10⁸ W/cm². La pression dans la chambre de dépôt est réduite à 23.10⁻⁶ Torr et le dépôt est réalisé à température ambiante.

Différents dépôts ont été réalisés dans ces conditions. Le nombre total de pulses utilisé a été varié de 1000 à 10000. La mesure de l'épaisseur des dépôts, réalisée pour chaque échantillon par microscopie électronique, a permis de déterminer le taux de croissance qui est de 0.02 nm/pulse, soit une vitesse de croissance de 0.2 nm/s.

DE

b) Dépôt par PECVDi. Principe de la méthode

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD – pour *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* – est une technique de dépôt de couches minces à partir de composés gazeux [140]. Sous pression réduite (de l'ordre de quelques millitorrs à quelques torrs), les gaz introduits sont dissociés par une source de radio-fréquences (RF) à 13.56 MHz ou une source micro-ondes à 2.45 GHz appliquée entre deux plateaux qui font office d'électrodes.

Cette dissociation génère des espèces réactives en ionisant partiellement ou totalement les gaz introduits. Des collisions entre les molécules et les électrons participent également à la formation d'espèces chargées. Les espèces alors présentes dans la chambre de dépôt sont des molécules ionisées, des molécules neutres et des électrons.

Ces espèces s'adsorbent ensuite (spontanément ou sous l'effet d'un champ électrique) sur la surface du substrat, aboutissant ainsi à la croissance d'un film mince. Un schéma global illustrant le principe de fonctionnement d'un bâtit de PECVD est présenté dans la Figure II-5.



Figure II-5. Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un bâti de dépôt PECVD.

La technique de dépôt par PECVD est une variante de la CVD (*Chemical Vapor Deposition*, ou dépôt chimique en phase vapeur) qui est habituellement réalisée à haute température pour permettre l'activation chimique des réactifs gazeux et assurer la mobilité des espèces sur la surface du substrat. La PECVD offre l'avantage de pouvoir être réalisée à plus basse température, puisque la réactivité des espèces est permise par leur dissociation via la source RF. Le taux de croissance est relativement élevé, de l'ordre du nanomètre par seconde. Enfin, la PECVD offre la possibilité de moduler la composition du film déposé en modifiant les ratios de gaz injectés dans le réacteur et les conditions expérimentales.

ii. Conditions expérimentales

Le bâti PECVD du LMN dispose de différentes lignes de gaz : silane, méthane, azote, oxygène... Les gaz carbonés disponibles sont le méthane CH₄ et le tétrafluorométhane CF₄.

Pour le développement de films de DLC pur, c'est donc le méthane qui a été utilisé comme précurseur gazeux. Compte tenu de la présence d'hydrogène dans le gaz, le matériau déposé en contiendra également et sera de la structure a-C:H, comme indiqué dans la Figure II-3.

Dans la littérature relative aux dépôts de DLC par PECVD [141], il est indiqué que les paramètres expérimentaux conduisant à la formation des films contenant la plus grande fraction d'hybridation sp³ sont les suivants :

- Opérer à une pression de gaz la plus faible possible afin de maximiser l'ionisation du gaz.
- Opérer à une puissance plasma relativement élevée, afin d'obtenir des ions C⁺ dont l'énergie est environ de 100 eV. C'est à cette énergie que le bombardement du matériau en croissance favorise l'hybridation sp³.
- Réaliser le dépôt à une faible température.

Pour le développement des films de DLC, le choix d'une pression de 50 mTorr a été fait. Une plus faible pression aurait pu être utilisée, mais dans l'optique de doper les films en fluor par la suite, l'ajout d'un gaz fluoré dans la chambre de dépôt aurait pu ne pas être compatible avec le maintien d'une telle pression réduite. Le débit de méthane a été fixé à 50 sccm et la température du porte-substrat a été maintenue à 20°C. Différentes puissances RF situées entre 50 et 300 W ont été utilisées.

Les propriétés des films obtenus ont ensuite été caractérisées : les tendances de variation des hybridations sp² et sp³ des films obtenus ont été évaluées par spectroscopie Raman en fonction des paramètres expérimentaux, puis quantifiées par XPS. La mesure des angles de contact de l'eau sur la surface des films obtenus a été réalisée afin d'évaluer leur caractère hydrophobe. Ces différentes caractérisations ont été réalisées pour des films de 80 nm d'épaisseur.

La mesure de la transmission des films dans le domaine des ultraviolets a enfin été réalisée.

2. Caractérisations des films obtenus

- a) Spectroscopie Raman
 - i. Principe de la technique de caractérisation

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive qui repose sur la diffusion inélastique de lumière. Lorsqu'une surface est bombardée par des photons, elle renvoie très majoritairement des photons de fréquence identique au rayonnement incident. Il s'agit du phénomène de diffusion de Rayleigh qui est le plus probable. Cependant, une très faible proportion des photons incidents interagit avec la matière et aboutit à l'émission d'un photon dont la longueur d'onde est légèrement modifiée. Cette modification est liée à des échanges énergétiques entre la lumière incidente et le matériau. La diffusion est alors qualifiée

CHAPITRE	II	_	DÉVELOPPEMENT	ET	STRUCTURATION	DE	MATÉRIAUX
----------	----	---	---------------	----	---------------	----	-----------

d'inélastique, et peut être décrite comme une transition à deux photons via un état virtuel, comme le représente la Figure II-6. La différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé de façon inélastique est liée à l'énergie de vibration du matériau analysé, et donc à sa structure. Cet effet est très faible, puisque cette modification de la fréquence d'émission ne concerne environ qu'un photon sur cent mille [142]. Cette méthode d'analyse permet cependant de déterminer différentes informations concernant la nature chimique ou physique de l'échantillon analysé. Elle permet ainsi de caractériser l'ordre présent dans un matériau et apporte des informations concernant sa structure cristalline éventuelle [143].



Figure II-6. Transition énergétique liée à l'effet Raman.

La spectroscopie Raman est donc un outil qui permet en particulier de caractériser les matériaux carbonés sous leurs différentes formes : cristalline, nanocristalline et amorphe [144]. Le spectre Raman du graphite laisse apparaître deux pics caractéristiques : un pic G autour de 1580 cm⁻¹ et un pic D autour de 1332 cm⁻¹ [113] (voir Figure II-2 (a)). Ces pics restent présents dans les spectres de carbone nanocristallin ou de carbone amorphe, mais leur position et leur intensité varient. Ainsi, la spectroscopie Raman peut-être utilisée pour comparer qualitativement les variations d'hybridations sp² et sp³ du carbone de différents échantillons.

Cette technique a donc été utilisée ici lors du développement des différents films de DLC et a permis de valider l'incidence des paramètres expérimentaux sur l'hybridation du carbone dans les films de DLC déposés.

ii. Résultats

Des films de DLC de 80 nm d'épaisseur déposés sur silicium ont été caractérisés sur un microscope Raman *Renishaw inVia* à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm. Le faisceau utilisé permet d'analyser une surface circulaire de 400 µm de diamètre. La Figure II-7 suivante montre le spectre Raman obtenu lors de l'analyse. Ce spectre laisse apparaître les contributions du substrat de silicium à 520 et 950 cm⁻¹ [145] ainsi que la contribution du carbone sous la forme d'un pic plus large situé à plus fort nombre d'onde. Ce pic sera ensuite décomposé en deux contributions caractéristiques D et G situés respectivement autour de 1332 et 1580 cm⁻¹.



Figure II-7. Spectre Raman expérimental d'un film de DLC déposé sur silicium (a) et décomposition de la contribution du carbone en pics D et G (b).

Les films de DLC obtenus aux différentes puissances plasma étudiées entre 50 et 300 W ont été caractérisés. La position ainsi que le rapport d'intensités des pics D et G ont été étudiés. La Figure II-8 suivante montre l'incidence de la puissance plasma utilisée lors du dépôt sur la position du pic G et sur le rapport des intensités des pics D et G (I_D/I_G) en spectroscopie Raman. Ces valeurs obtenues pour les films déposés par PECVD sont comparées aux valeurs obtenues pour un film déposé par PLD.



Figure II-8. Incidence de la puissance plasma de dépôt PECVD des films de DLC sur la position du pic G et le rapport d'intensité des pics D et G mesurés en spectroscopie Raman, en comparaison avec le DLC obtenu par PLD.

Dans leurs travaux publiés en 2001, Ferrari et Robertson [146] ont démontré que selon la trajectoire d'amorphisation du DLC, la position du pic G et le rapport I_D/I_G peuvent suivre différentes tendances. Pour des films ne contenant pas d'hybridation sp³, l'augmentation progressive de la contenance en hybridation sp³ s'accompagne dans un premier temps d'une

augmentation du rapport I_D/I_G , qui passe de 2 à 2.5, avant de diminuer jusqu'à 0.25 lorsque le film contient environ 20 % d'hybridation sp³. Sur cette gamme d'hybridation, le déplacement du pic G diminue, passant de 1600 à 1520 cm⁻¹ entre 0 et 20 % d'hybridation sp³. Ensuite, l'augmentation de l'hybridation sp³ de 20 à 85 % est associée à une augmentation du déplacement Raman du pic G de 1520 à 1565 cm⁻¹. En parallèle, le rapport I_D/I_G diminue, de 0.25 à 0. Ces résultats sont résumés dans la Figure II-9.



Figure II-9. Trajectoire d'amorphisation montrant schématiquement la variation du rapport d'intensité I_D/I_G (a) et la variation de la position du pic G (b), d'après [146].

Dans le cadre des films de DLC développés ici, les observations correspondent bien à ce qui est décrit par Ferrari *et al.* : le déplacement du pic G augmente, passant de 1532 cm⁻¹ pour une puissance plasma de 50 W à 1540 cm⁻¹ pour une puissance plasma de 300 W. Le rapport I_D/I_G diminue avec l'augmentation de la puissance plasma, passant de 0.37 à presque 0.3 entre 50 et 300 W. L'augmentation de la fraction sp³ dans le matériau avec l'augmentation de la puissance plasma annoncée dans la littérature [147] est donc confirmée par les observations faites ici en spectroscopie Raman. L'augmentation de la puissance plasma est accompagnée d'une augmentation monotone de la position du pic G, ce qui laisse supposer que le matériau le moins hybridé sp³ (celui déposé à 50 W) possède néanmoins plus de 20 % d'hybridation sp³.

À titre de comparaison, les films de DLC obtenus par PLD présentent un pic G localisé à 1554 cm⁻¹, et le rapport d'intensités I_D/I_G vaut 0.305 indiquant une plus forte contenance en hybridation sp³ que les films déposés par PECVD. Ces résultats concordent avec les tendances attendues indiquées sur la Figure II-3.

Toutefois, la spectroscopie Raman ne permet d'obtenir qu'une tendance qualitative de l'hybridation de différents échantillons. Pour obtenir une quantification des hybridations sp² et sp³ des films déposés, il faut se tourner vers la spectrométrie électronique de rayons X.

b) Spectrométrie photo-électronique de rayons X

La spectrométrie photo-électronique de rayons X ou XPS (pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est une technique d'analyse non destructive qui permet d'identifier et de quantifier les atomes présents à la surface d'un échantillon [148]. Seuls les atomes d'hydrogène et d'hélium ne peuvent pas être détectés par cette méthode.

i. Principe de la technique de caractérisation

Au cours d'une analyse XPS, l'échantillon étudié est soumis, sous vide poussé, à un faisceau de rayons X, d'énergie incidente hv. Si l'énergie des photons incidents est supérieure à l'énergie de liaison des électrons $E_{liaison}$ dans le matériau, elle entraîne l'ionisation des atomes par arrachage d'électrons. Ce phénomène est appelé « effet photoélectrique ». La Figure II-10 schématise le principe de fonctionnement de la spectrométrie XPS. Les électrons arrachés de la surface du matériau analysé s'échappent avec une énergie cinétique $E_{cinétique}$. Le bilan énergétique reliant ces grandeurs est exprimé par l'Équation II-1 suivante :

$$E_{cinétique} = h\nu - E_{liaison} - \varphi_{spectromètre}$$
 (Équation II-1)

où $\varphi_{spectromètre}$ est un facteur de correction lié à l'outil d'analyse utilisé.

Les spectres obtenus présentent des pics caractéristiques de chaque élément dans des gammes énergétiques spécifiques référencées. La spectroscopie XPS permet ainsi de réaliser une quantification de l'ensemble des éléments présents dans le matériau analysé.

Au sein de ces bandes énergétiques spécifiques, des variations peuvent apparaître sur les spectres obtenus. Des épaulements ou des décalages énergétiques peuvent être mis en évidence. Ces variations sont liées à la sensibilité de la mesure de l'énergie de liaison vis-à-vis de l'environnement chimique de l'élément analysé. Selon les liaisons chimiques qui existent entre cet élément et ses voisins, la signature spectrale varie.

Outre la possibilité de déterminer de façon qualitative et quantitative la composition de l'échantillon analysé, la spectroscopie XPS permet donc également d'identifier l'environnement chimique des éléments détectés grâce aux décalages énergétiques par rapport aux valeurs de référence.



Figure II-10. Schéma du principe de la spectrométrie photo-électronique de rayons X (XPS).

Le faisceau de rayons X pénètre le matériau en profondeur, mais du fait de la recombinaison des électrons photo-émis au sein du matériau analysé, seuls les électrons émis dans les dix premiers nanomètres du matériau analysé parviennent au collecteur d'électrons. La technique XPS n'est donc pas appropriée pour des mesures en profondeur.

Pour une analyse plus en profondeur, il est possible de décaper *in-situ* la surface de l'échantillon analysé. Pour cela, un faisceau d'ions d'argon est généré et dirigé vers l'échantillon dans la chambre d'analyse, ce qui permet de pulvériser la surface et donc de réaliser une analyse du matériau en profondeur sans l'influence des éventuelles contaminations de surface, liées en particulier à des composés présents dans l'atmosphère.

Les sources typiquement utilisées pour la génération des rayons X sont les sources magnésium Mg K α d'énergie 1253.6 eV et aluminium Al K α d'énergie 1486.6 eV. Lorsque l'échantillon analysé est électriquement isolant, des effets de charge sont induits en surface. Ces charges positives créent un champ électrique qui diminue l'énergie cinétique des électrons arrachés, ce qui génère un décalage énergétique des pics vers des valeurs plus élevées. Pour supprimer cet effet, l'utilisation d'un canon d'électron peut être envisagée. Ce canon envoie des électrons vers la surface analysée. Ceux-ci compensent la charge positive provoquée par l'arrachage des électrons du matériau. Cet effet est plus particulièrement marqué lorsque la source de rayons X est monochromatique. Pour les sources polychromatiques, cet effet de charge et de déplacement des énergies caractéristiques est plus limité [149].

ii. Résultats

Il a été démontré [135] que l'XPS est une méthode de caractérisation qui permet de séparer et quantifier dans le spectre du carbone les contributions liées aux hybridations sp² et sp³. Afin de compléter les analyses qualitatives réalisées par spectroscopie Raman, l'XPS a été utilisée en vue de quantifier les hybridations en présence.

Les analyses XPS des différents DLC obtenus ont été réalisées au LMN sur un spectromètre X VG Escalab 220i XL, équipé d'une source monochromatique Al Kα.



Figure II-11. Spectre XPS expérimental d'un film de DLC déposé par PECVD avant (a) et après (b) décapage ionique dans la chambre d'analyse.

Les analyses de surface sur les films déposés laissent apparaître une contamination liée à l'atmosphère : de l'oxygène est détecté (de l'ordre de 3 % d'oxygène pour les films PLD contre 6 % d'oxygène pour les films PECVD). La Figure II-11 montre le spectre XPS obtenu pour un film de DLC déposé par PECVD. Sur cette figure, les pics caractéristiques du carbone (C1s) et de l'oxygène (O1s) sont présents. Cet oxygène est en particulier lié à l'adsorption de dioxyde de carbone en surface des dépôts.

Aussi, la signature obtenue pour le carbone lors de l'acquisition n'est pas uniquement liée au matériau analysé, mais subit un biais lié à cette contamination. Pour s'affranchir de cette perturbation qui empêche toute quantification des hybridations sp² et sp³, l'analyse a été conduite après pulvérisation d'une quinzaine de nanomètres du matériau déposé après pulvérisation par faisceau d'ions d'argon, réalisée dans la chambre d'analyse XPS. Cette profondeur de gravure a été atteinte pour un temps de décapage de 10 minutes, qui permet d'éliminer la contamination de surface sans toutefois atteindre le substrat de silicium sousjacent.

Il n'est pas à exclure que ce décapage modifie localement l'hybridation du carbone du film de DLC à cause du bombardement ionique d'argon. Néanmoins les valeurs obtenues permettront une première estimation de la contenance en carbone hybridé sp³ dans les films déposés, afin de les comparer aux valeurs données dans la littérature. De plus, les conditions expérimentales de décapage restant identiques pour les différents échantillons de DLC, la variation induite par le bombardement sera similaire dans les différents cas, si bien que les valeurs obtenues permettront de valider les tendances observées en spectroscopie Raman.

Les deux matériaux choisis pour une analyse en profondeur sont le DLC déposé par PLD supposé contenir la plus grande fraction d'hybridation sp³ et le DLC déposé par PECVD à la puissance RF de 50 W, supposé contenir la plus faible proportion d'hybridation sp³.

Les spectres présentés ci-après se concentreront sur la bande énergétique du pic C1s du carbone, autour de 285 eV. Au sein de cette signature, le spectre sera décomposé en deux signaux élémentaires correspondant aux contributions des hybridations sp² et sp³. L'erreur résiduelle indiquée en rouge sur les figures correspond à la différence entre la somme de ces deux contributions et le signal mesuré expérimentalement, auquel a été soustraite la ligne de base. Cette ligne de base permet de séparer le signal pertinent du fond spectral lié à des photoélectrons freinés. Elle est ici construite selon la méthode la plus couramment utilisée, c'est-à-dire la méthode de Shirley [150].

Film déposé par PLD

La contribution C1s du spectre obtenu pour le film déposé par PLD est présentée Figure II-12 (a) et (b). Le maximum d'intensité est obtenu vers 284.6 eV, et un épaulement marqué est visible vers 285.3 eV.



Figure II-12. Décomposition du pic de carbone C1s obtenu en XPS pour le DLC déposé par PLD. L'écart entre les contributions sp² et sp³ est fixé à 0.8 eV conformément à [135] (a) ou laissé libre dans l'intervalle 0.8 \pm 0.2 eV (b).

Une première décomposition du pic de carbone a été réalisée conformément à la méthode décrite par Mérel *et al.* [135], en fixant un écart énergétique de 0.8 eV entre les contributions des hybridations sp² et sp³ du carbone (voir Figure II-12 (a)). Les aires des deux pics obtenus permettant de minimiser l'erreur résiduelle donnent alors une estimation des hybridations sp² et sp³. Avec ces paramètres d'ajustement, les contributions obtenues sont les suivantes : 48.6 % d'hybridation sp³ et 51.4 % d'hybridation sp².

Malgré tout, l'erreur résiduelle reste relativement élevée. Sachant que l'incertitude sur la position de chaque pic est évaluée par Mérel *et al.* à 0.1 eV, l'incertitude sur l'écart global est donc de 0.2 eV. En réalisant un second ajustement pour lequel l'écart entre les pics sp² et sp³ est fixé à 0.8 eV avec une marge de plus ou moins 0.2 eV, l'erreur résiduelle calculée est bien meilleure et est obtenue pour un écart entre les pics de 0.94 eV (voir Figure II-12 (b)). Les quantifications des contributions des deux hybridations de carbone sont alors 32.0 % d'hybridation sp³ et 68.0 % d'hybridation sp².

Les différences de quantifications obtenues avec ces deux ajustements montrent la sensibilité de l'interprétation de la décomposition du pic XPS C1s. À défaut de donner une valeur certaine des hybridations du carbone dans les films de DLC, l'utilisation de l'XPS permet de donner une estimation. Ces estimations sont de plus tout à fait comparables avec ce qui a été observé dans la littérature pour des conditions expérimentales de dépôt similaires. En effet, pour des dépôts en PLD à une densité de puissance laser de 2.10⁸ W/cm², des estimations de la quantification d'hybridation sp³ de 32-37 % [135] ou 37-42 % [138], [139] ont été publiées.

Film déposé par PECVD à 50 W

Le film obtenu par PECVD a été analysé dans les mêmes conditions que le DLC déposé par PLD : il a subi dans la chambre d'analyse XPS le même décapage de 10 minutes par le faisceau d'ions d'argon permettant de s'affranchir de la contamination de surface. Le spectre obtenu est présenté dans la Figure II-13.

L'épaulement lié à l'hybridation sp³ vers les hautes énergies est moins marqué que dans le cas du DLC déposé par PLD, indiquant une plus faible contenance en hybridation sp³ dans le matériau. Les paramètres d'ajustement définis dans le cas du DLC déposé par PLD vont permettre de définir une fourchette pour quantifier les différentes contributions au sein du matériau, malgré un ajustement plus sensible.



Figure II-13. Décomposition du pic de carbone C1s obtenu en XPS pour le DLC déposé par PECVD à 50 W. L'écart entre les contributions sp² et sp³ est fixé à 0.8 eV conformément à [135] (a) ou laissé libre dans l'intervalle $0.8 \pm 0.2 \text{ eV}$ (b).

Lorsque l'écart entre les deux contributions sp² et sp³ est fixé à 0.8 eV (voir Figure II-13 (a)), la quantification de la proportion d'hybridation sp³ est estimée à 27.5 % pour 72.5 % d'hybridation sp².

Lorsque l'écart entre les deux contributions est laissé libre entre 0.6 et 1.0 eV, le minimum d'erreur est obtenu pour un écart énergétique de 0.64 eV (voir Figure II-13 (b)), ce qui donne une estimation de la quantification d'hybridation sp³ à 39.1 % pour 60.9 % d'hybridation sp².

La fourchette d'estimation de l'hybridation sp³ du film obtenu par PECVD à une puissance de 50 W est donc de l'ordre de 27 à 39 % d'hybridation sp³, ce qui correspond à ce qui était attendu selon la Figure II-3. À titre de comparaison, dans la littérature, pour des conditions expérimentales identiques de gaz et de puissance, l'hybridation sp³ a été évaluée à 45 % [151].

Ces résultats montrent qu'imposer des écarts énergétiques de 0.8 avec une marge de plus ou moins 0.2 eV permet de déterminer – en bon accord avec la littérature – une fourchette d'estimation de la quantité d'hybridation sp³ des films déposés, tant en PLD qu'en PECVD.

Les valeurs obtenues indiquent que les matériaux développés sont relativement conformes au diagramme ternaire de la Figure II-3 : la PLD a permis d'obtenir un film situé entre a-C et ta-C, tandis que la PECVD à 50 W aboutit à la formation d'un film a-C:H.

c) Mesure des angles de contact de l'eau sur les films déposés

La mesure de l'angle de contact de l'eau sur une surface permet d'évaluer son hydrophobicité ou au contraire son hydrophilie. La question du mouillage et du calcul des énergies de surface sera abordée plus en détail dans le prochain chapitre.

Dans un premier temps, en l'absence des différents liquides permettant de calculer l'énergie de surface des matériaux développés, c'est la simple mesure de l'angle d'une goutte d'eau qui a été prise comme référence. Selon diverses sources [152], [153] cette mesure permet d'apprécier le pouvoir démoulant de traitements antiadhésifs (plus l'angle est élevé, moins la surface a d'affinité avec les résines), même si cette approche est de plus en plus remise en question [126]. Lorsque l'angle mesuré est inférieur à 90°, la surface est qualifiée d'hydrophile, alors qu'elle est qualifiée d'hydrophobe si l'angle est supérieur à 90°.

Une goutte d'eau déionisée de 5 μ L est déposée sur la surface à caractériser. Un système de caméra grossissante permet d'acquérir l'image de la goutte. L'angle de contact Θ est alors défini comme l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface à caractériser, comme indiqué dans la Figure II-14 suivante.



Figure II-14. Définition de l'angle de contact Θ d'une goutte placée sur un substrat.

De telles mesures ont été effectuées sur l'ensemble des matériaux déposés, à température ambiante et sous atmosphère non contrôlée. Les valeurs sont regroupées dans la Figure II-15. Plus les films contiennent une large proportion d'hybridation sp³ et plus ils sont hydrophiles, avec un angle de 59° pour le film déposé à 50 W descendant à 52° pour le dépôt réalisé à 300 W. L'angle le plus faible est obtenu pour le film déposé par PLD et vaut 39°.

Cette tendance en lien avec l'hybridation des films a déjà été rapportée dans la littérature [154], [155], mais la présence possible de particules micrométriques de carbone sur la surface déposée, en lien avec la technique de dépôt par ablation laser [156] peut également influencer la valeur des angles de contact obtenus et accentuer la tendance hydrophile de la surface [157].



Figure II-15. Mesures des angles de contact de gouttes d'eau sur les surfaces des différents films de DLC développés.

d) Transmission des films dans le domaine des ultraviolets

La mesure de la transmission dans le domaine des ultraviolets est un point clé qui va régir le temps d'insolation de la résine lors des procédures de nano-impression assistée par ultraviolets.

Des dépôts ont été effectués sur des substrats de quartz de 525 μ m d'épaisseur. La transmission à 365 nm a été mesurée pour différentes épaisseurs de matériaux à l'aide d'un ellipsomètre Vvase de *Woollam*. Le choix de cette longueur d'onde correspond à la longueur caractéristique d'excitation des photo-initiateurs de nombreuses résines [40]. Les valeurs de la transmission de films de différentes épaisseurs de DLC déposé par PLD et de DLC déposé par PECVD à 50 W sont regroupées dans la Figure II-16.



Figure II-16. Transmission à 365 nm de films de DLC de différentes épaisseurs. Comparaison entre le DLC déposé par PLD et le DLC déposé par PECVD à 50 W.

L'hybridation sp³ est théoriquement associée à des propriétés de transparence [158]. Étonnamment, cette tendance n'est pas observée ici, puisque les films déposés par PLD présentent une transmission systématiquement inférieure (environ 15 % de transmission contre 45 % pour des films de 80 nm) à celle des films déposés par PECVD à 50 W.

Il a été montré que lors de dépôts PLD de DLC [159], des particules micrométriques issues de la cible peuvent se retrouver projetées sur le substrat. En conséquence, ces particules génèrent de la diffusion de la lumière qui induit une perte de la transparence des films [156].

Des observations par microscopie électronique de la surface des films déposés ont en effet confirmé la présence de nombreux grains de taille micrométrique sur les films de DLC (voir Figure II-17), pouvant expliquer la perte de transmission. La présence de ces particules compromet l'utilisation de ces films pour la fabrication de moules de nano-impression, puisqu'ils présentent alors une trop grande rugosité de surface, supérieure à la taille nanométrique des motifs qui devront être développés sur ces moules.

Par ailleurs, la qualité de l'état de surface risque également d'être détériorée par la présence de poussières ambiantes. En effet, le bâti de dépôt par PLD étant situé hors salle blanche, la présence de poussières issues de l'atmosphère est inévitable.



Figure II-17. Micrographies électroniques de la surface d'un film de DLC déposé par PLD. Présence de particules liées au dépôt par PLD.

3. Conclusions

Cette première partie a permis d'explorer les propriétés de films de DLC déposés par PLD et par PECVD. Certaines caractérisations ont été effectuées en vue d'évaluer l'hybridation des films, comparer leurs propriétés de surface et mesurer leur transmission dans le domaine des ultraviolets.

De ces caractérisations, il ressort que le DLC déposé par PLD n'est pas un bon candidat pour la fabrication de moules de nano-impression. Les mécanismes de dépôts induisent la formation de micro-particules en surface de la couche déposée. Cette rugosité micrométrique n'est pas souhaitable pour la reproduction de structures nanométriques. De tels films ont donc été mis de côté par la suite.

En ce qui concerne les films déposés par PECVD, le film obtenu pour la plus faible puissance plasma utilisée présente le plus grand angle de contact de l'eau obtenu, mais c'est le film qui possède la plus faible proportion d'hybridation sp³. Néanmoins, avec près de 39 % d'hybridation sp³ et une transmission satisfaisante dans le domaine des UV, ce matériau est un bon compromis entre propriétés structurales et propriétés de surface. C'est donc le DLC déposé par PECVD à 50 W qui a été retenu comme matériau candidat pour la fabrication de moules de nano-impression.

Afin d'améliorer ses propriétés pour une utilisation en tant que matériau de moule, l'étude du dopage d'un tel film par du fluor a été réalisée.

4. Élaboration de films minces de carbone adamantin fluoré

Afin de doper les films de DLC en fluor, du tétrafluorométhane CF_4 gazeux a été ajouté dans la chambre de dépôt. Deux séries de dépôts ont été entreprises : une pour laquelle le débit de méthane est maintenu constant tandis que différents débits de tétrafluorométhane sont ajoutés dans la chambre, et la seconde pour laquelle le débit total de gaz est maintenu constant, mais pour laquelle le débit partiel CF_4 / $(CH_4 + CF_4)$ est varié. Dans le premier cas, un plus grand débit de gaz circule dans la chambre, dont la consigne de pression reste fixée à 50 mTorr. Les espèces présentes dans le réacteur ont donc un temps de résidence plus court à mesure que le débit de CF_4 est augmenté. À l'inverse, dans le second cas, le temps de résidence des espèces est constant quel que soit le dopage final.

La teneur de fluor dans les films, déterminée par XPS, a montré que le dopage en fluor ne dépend que du débit partiel CF_4 / $(CH_4 + CF_4)$ dans la chambre de dépôt, et pas du débit total de gaz. Néanmoins, dans le cas de la première série d'expériences, pour des hauts débits de tétrafluorométhane supérieurs à (100 sccm), la pression fixée à 50 mTorr ne peut pas être maintenue. C'est pourquoi les résultats indiqués dans la suite sont ceux obtenus dans la seconde série d'expériences, pour laquelle le débit total de gaz a été maintenu constant. Ce débit reste fixé à 50 sccm alors que le débit partiel de tétrafluorométhane par rapport au débit total de gaz ($CH_4 + CF_4$) est varié entre 0 et 1. Les autres paramètres restent inchangés : la température de dépôt est fixée à 20°C, la puissance plasma est de 50 W et la pression est maintenue à 50 mTorr.

La manipulation des films fluorés directement déposés sur silicium ou quartz a spontanément provoqué leur délamination du substrat. Des résultats publiés ont déjà fait état de ce manque d'adhésion entre les films fluorés et les substrats [160]. Pour éviter ce problème, il a été montré qu'une fine couche de DLC non dopé de quelques nanomètres d'épaisseur, déposée préalablement au dépôt des films fluorés, permet d'éliminer ce problème de délamination.

5. Caractérisations des films obtenus

a) Taux de croissance des films

La dilution du méthane par le tétrafluorométhane induit une modification du taux de croissance des films obtenus. Comme indiqué dans la Figure II-18, pour des débits partiels de CF₄ variant entre 0 et 0.8, le taux de croissance augmente légèrement avec la proportion de gaz fluoré,

passant de 8 nm/min à 10 nm/min. Pour des débits partiels de CF₄ situés au-delà de 0.8, le taux de croissance chute drastiquement jusqu'à zéro quand seul le CF₄ est dans la chambre de dépôt. Le tétrafluorométhane est connu pour être un gaz utilisé pour la gravure de différents matériaux, et en particulier des matériaux carbonés [72]. Lorsque le CF₄ dépasse 80 % de la fraction gazeuse, les mécanismes de croissance des films sont progressivement contrebalancés par des phénomènes de gravure, limitant dans un premier temps le taux de croissance avant de l'emporter finalement, empêchant toute croissance de film. Des comportements similaires ont déjà été rapportés [162].



Figure II-18. Taux de croissance des films de DLC fluoré en fonction du débit partiel de gaz fluoré.

Pour déterminer ces taux de croissance, les différents matériaux ont été déposés sur silicium durant six minutes. À l'issue de ces dépôts, les épaisseurs des couches ont été mesurées par microscopie électronique à balayage. Les valeurs d'épaisseurs obtenues ont ensuite permis de réaliser des modèles ellipsométriques qui ont été utilisés par la suite pour estimer de façon rapide et non destructive les épaisseurs des films déposés.

b) Composition et structurei. Analyse de la composition par XPS

Les films obtenus ont été caractérisés par XPS en l'absence de décapage ionique afin de quantifier le dopage en fluor en surface des films déposés. Les analyses ont montré que les films contiennent entre 0 et 33 % de fluor, comme rapporté sur la Figure II-19 suivante.



Figure II-19. Dopage en fluor des films de F-DLC en fonction du débit partiel de CF₄ dans la chambre de dépôt par PECVD.

Le fluor incorporé dans les films se lie de façon covalente au carbone, ce qui induit une modification de la signature du carbone en XPS. Comme le montre la Figure II-20, l'ajout de fluor se traduit tout d'abord par l'apparition de deux épaulements vers 285.6 et 287.0 eV, liés à l'apparition de liens –CF dans le matériau. À mesure que le pourcentage de fluor augmente dans le matériau, deux autres épaulements apparaissent vers 289.9 et 292.5 eV, du fait de l'apparition respective de liaisons –CF₂ et –CF₃ dans les films. Pour une déconvolution des pics non perturbées par la présence d'oxygène en surface, les spectres présentés ci-après ont été obtenus après décapage ionique.



Figure II-20. Modification de l'environnement chimique du carbone par le dopage en fluor dans les F-DLC (a) et décomposition du pic de carbone selon les différentes contributions dans le film de F-DLC dopé à 33 % de fluor (b).

Ces décompositions du pic de carbone ont déjà été rapportées dans la littérature, mais avec des écarts énergétiques légèrement différents entre les différentes contributions [128], [160], puisque les épaulements sont rapportés comme apparaissant entre 286.7 et 287.4 eV pour les liaisons C–CF, et entre 289.3 et 289.8 eV pour les liaisons –CF. Les liaisons –CF₂ et –CF₃ arrivent ensuite respectivement entre 289.3 et 292.3 et 292.3 eV puis vers 294 eV. Une quantification de ces contributions en fonction du dopage en fluor est présentée Figure II-21 (a).

L'étude des spectres de fluor n'a pas permis d'approfondir la caractérisation des matériaux ; l'augmentation du dopage ne modifie pas la signature observée pour le pic de fluor. Les pics présentent les mêmes largeurs à mi-hauteur et sont centrés à la même énergie de liaison. Le pic de fluor obtenu après décapage ionique pour le matériau dopé à 18 % est présenté dans la Figure II-21 (b).



Figure II-21. Quantification des différentes contributions des liens fluorés dans le pic de carbone C1s obtenu par XPS (a) et pic C1s de fluor après décapage du F-DLC contenant 18% de fluor (b).

L'ajout de fluor modifie l'environnement chimique du carbone. Cela peut modifier les hybridations sp² et sp³ contenues dans les films. Néanmoins, ces variations sont difficilement quantifiables en XPS étant donnée la proximité énergétique des contributions liées au fluor et à l'hybridation sp³. L'utilisation de la spectroscopie Raman va permettre de s'affranchir de cette difficulté.

ii. Analyse de la structure par spectroscopie Raman

Des films d'environ 80 nm déposés sur silicium ont été analysés en spectroscopie Raman dans des conditions identiques à ce qui a été décrit précédemment dans ce chapitre. À nouveau, la position du centre du pic G a été déterminée, de même que le rapport des intensités des pics D et G. L'analyse des films de DLC fluoré a été réalisée pour des films déposés en l'absence du film d'accroche de DLC pur.

Le film le plus dopé, contenant 33 % de fluor, présente un bruit de fond, mais pas de pic du carbone exploitable. Une telle perte de signal a déjà été rapportée [163] et est liée à une diminution de la diffusion Raman, ce qui est typique des composés très fluorés qui gagnent en transparence [164], [165]. Pour valider cette hypothèse, des mesures de transmission ont été réalisées sur des spectres plus globaux, acquis sur une plus grande gamme spectrale entre 250 et 750 nm.

La Figure II-22 présente les spectres de transmission optique d'un film de DLC de 140 nm d'épaisseur, et de films de DLC contenant un dopage de 18 et 33 % de fluor, d'épaisseurs respectives 145 et 150 nm. Les mesures de la transmission à 515 nm ont été extraites de ces courbes. Le choix de cette longueur d'onde correspond au point de mesure le plus proche de la longueur d'excitation utilisée en spectroscopie Raman qui est de 514 nm.

À cette longueur d'onde, le film non dopé a montré une transmission de 57.7 % et celui contenant un dopage de 18 % présente une transmission de 44.9 %, alors que le film dopé à 33 % donne une transmission de 84.2 %. Il y a donc effectivement un gain de transparence lorsque le dopage au fluor augmente, ce qui peut expliquer l'absence notée de pic caractéristique lors de l'analyse par spectroscopie Raman du film le plus fluoré. L'augmentation

de la bande interdite optique avec le dopage au fluor a précédemment été mise en évidence [166]. Lors du dopage des films de DLC par du fluor, les atomes de fluor viennent se substituer aux atomes d'hydrogène dans les films, ce qui augmente la bande interdite, et donc la transparence des films.



Figure II-22. Spectres expérimentaux de transmission optique d'un film de DLC non dopé de 140 nm d'épaisseur et de films de F-DLC dopés respectivement à 18 et 33 % de fluor de 145 et 150 nm d'épaisseur.

À l'inverse, les films contenant entre 0 et 18 % de fluor présentent une signature similaire avec les pics caractéristiques du silicium et du carbone déjà présentés auparavant. La Figure II-23 (a) présente les spectres Raman obtenus pour les films de DLC contenant 0, 18 et 33 % de dopage en fluor. La Figure II-23 (b) regroupe les tendances obtenues après décomposition du pic lié au carbone en ses deux contributions D et G pour les dopages de 0 et 18 % de fluor. La fluoration entraîne un déplacement du pic G vers de plus hauts nombres d'onde et une augmentation du rapport des intensités I_D/I_G . En effet, le pic G se déplace de 1532 à 1540 cm⁻¹ lorsque le dopage en fluor passe de 0 à 18 %. Ce même dopage induit une augmentation du rapport I_D/I_G , lequel passe de 0.36 à 0.44. Ces deux tendances ne coïncident pas avec le chemin principal d'amorphisation publié par Ferrari *et al.* [146] et présenté en bleu dans Figure II-9. Cependant, dans ces résultats, il est indiqué qu'une hystérésis peut exister lors de la graphitisation des films. Dans ce cas, le pic G se déplace effectivement vers de plus hauts nombres d'onde et le rapport I_D/I_G augmente.



Figure II-23. Impact du dopage en fluor sur la spectroscopie Raman des films : disparition des pics liés au carbone pour le F[33%]-DLC (a) et déplacement du pic G et variation du rapport I_D/I_G (b).

CHAPITRE	II	_	DÉVELOPPEMENT	ET	STRUCTURATION	DE	MATÉRIAUX
----------	----	---	---------------	----	---------------	----	-----------

Ces résultats indiquent donc une graphitisation des films de DLC avec l'augmentation du dopage en fluor. Cette tendance est d'ailleurs confirmée dans la littérature [128], [164]. L'incorporation de fluor dans les films conduit à un appauvrissement du plasma en hydrogène, puisque le débit total de gaz est gardé constant et que le méthane est dilué par du tétrafluorométhane. Or, la présence d'hydrogène favorise la formation d'hybridations sp³ [167], [168], la croissance des films avec dopage de fluor se fait donc avec de plus grands et plus nombreux agrégats sp² [160], [169].

Le dopage au fluor peut avoir une incidence sur les propriétés mécaniques des films [170]. En effet, une partie du dopage au fluor se fait sous la forme de groupements –CF₃. Ces groupes terminaux se substituent à des atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone dans la structure du DLC. Localement, la densité de réticulation du réseau carboné est donc diminuée du fait de la présence de ces groupements. Sans être terminaux, les groupes –CF₂ réduisent également la densité de réticulation du réseau en ne pouvant se lier qu'à deux atomes de carbone voisins.

L'impact du dopage sur les propriétés mécaniques des films obtenus a donc été caractérisé par la suite.

c) Propriétés mécaniques des films de DLC et F-DLC

Le dopage peut avoir une influence sur les propriétés mécaniques des films obtenus. Ces modifications peuvent être un avantage ou un inconvénient. En effet, la baisse des contraintes résiduelles rapportée dans la littérature avec le dopage en fluor [128] permet d'envisager le dépôt de films plus épais sans risque de délamination [171], mais à l'inverse, le dopage en fluor amoindrit la dureté des films déposés [160]. L'effet du dopage vient donc s'ajouter aux mécanismes de graphitisation des films observés par spectroscopie Raman : avec une diminution de la fraction d'hybridation sp³ dans le matériau, une diminution de la dureté est attendue.

i. Contraintes résiduelles

La mesure des contraintes mécaniques des films déposés a été réalisée par l'analyse du rayon de courbure des échantillons et de sa modification liée au dépôt des films à l'aide d'un profilomètre mécanique (*Ambios XP-2*). Ces mesures ont été réalisées sur des substrats de silicium de 525 μ m d'épaisseur et de 100 mm de diamètre. Ces substrats sont de structure cristalline <100> et contiennent un dopage de type p obtenu à l'aide de bore.

Les substrats de silicium possèdent à l'état initial une courbure, propre à chaque échantillon, et liée au procédé de fabrication des plaquettes. La couche mince qui va être déposée sur le silicium possède intrinsèquement des contraintes internes liées à sa structure et au procédé de dépôt. Celles-ci apparaissent durant la croissance des films [172]. Dans le cas d'empilements multicouches, la minimisation de l'énergie liée à ces contraintes se traduit par une modification du rayon de courbure du substrat. Si le film déposé est en compression, l'empilement va adopter une forme convexe, et s'il est en tension, l'empilement adoptera une forme concave.

La mesure des rayons de courbure des échantillons avant et après dépôt du film des DLC permet de calculer les contraintes internes σ du film à partir de la relation donnée par l'Équation II-2 [173] issue de la théorie de Stoney [174]. La valeur obtenue est positive dans le cas de contraintes en tension, et négative dans le cas de contraintes en compression.

$$\sigma = \frac{E_s}{3(1-\nu_s)} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \cdot \frac{\Delta}{\rho^2}$$
 (Équation II-2)

Dans cette équation, E_s et v_s sont le module de Young et le coefficient de Poisson du substrat ([$E_s/(1-v_s)$] vaut 180 GPa dans le cas du silicium <100>). t_s et t_f sont les épaisseurs respectives du substrat et du film déposé. Δ est le déplacement vertical lié au film déposé, mesuré au centre de la longueur 2ρ scannée.

Les valeurs calculées pour des films de F-DLC contenant différents dopages en fluor sont présentées Figure II-24. Les contraintes mesurées sont compressives. Par commodité, les données sont présentées en valeurs absolues dans le graphe. Les valeurs présentées pour les films fluorés ont été obtenues en l'absence de film d'accroche de DLC non fluoré.

Les contraintes du film non dopé sont relativement élevées, à 2.2 GPa en compression, mais permettent néanmoins de déposer des films stables jusqu'à une centaine de nanomètres. Audelà, le film se fissure de sorte à minimiser ses contraintes internes. Le dopage en fluor permet bien de diminuer les contraintes internes des films, puisque pour 33 % de dopage en fluor, les contraintes valent 0.6 GPa, également en compression. Ces valeurs sont dans la gamme de ce qui peut être trouvé dans la littérature [128], [163].

Le dopage en fluor fragilise effectivement les films déposés. Expérimentalement, le matériau contenant 33 % de fluor s'est montré trop fragile pour une utilisation en tant que moule de nano-impression, puisque le moindre contact sur sa surface provoque des rayures. C'est donc le matériau contenant un dopage intermédiaire de 18 % (F[18%]-DLC) qui a été choisi pour des caractérisations complémentaires qui seront utilisées dans la suite de ce manuscrit.



Figure II-24. Diminution des contraintes compressives des films de DLC avec le dopage au fluor.

Dans les conditions expérimentales utilisées, pour des épaisseurs supérieures à 100 nm, les films de DLC non dopé ont tendance à se craqueler du fait des contraintes résiduelles relativement élevées. Pour s'affranchir de cet effet, l'utilisation de couches plus minces (typiquement de 80 nm) a été choisie pour une utilisation en tant que moules de nano-impression. Lorsqu'il s'agira de structurer ces films, une profondeur maximale de motifs de 50 nm sera ciblée afin de ne pas atteindre le substrat lors de l'étape de gravure.

ii. Dureté

La dureté caractérise la résistance d'un matériau à la pénétration d'un objet dur et pointu. Dans le cas de la mesure de duretés de films minces, la technique utilisée est la nano-indentation [175]. À cet effet, une force contrôlée est appliquée sur une pointe de géométrie connue et supposée indéformable. L'application de cette force génère une déformation du matériau évalué. L'outil de nano-indentation mesure la profondeur d'enfoncement dans le matériau selon la force appliquée. La dureté du matériau est alors définie comme le rapport entre la force appliquée et l'aire de contact *A* entre la pointe et le matériau [176]. Cette aire est définie par les propriétés géométriques de la pointe et dépend de l'enfoncement. Dans le modèle défini par Oliver et Pharr [177], cette aire est définie par l'Équation II-3 suivante et dépend de la profondeur d'enfoncement *h*. Les constantes C_n sont déterminées par les paramètres d'ajustement des courbes acquises.

$$A(h) = \sum_{n=0}^{8} C_n(h)^{2-n}$$

(Équation II-3)

Ainsi, il est possible d'extraire la dureté ressentie par la pointe en chaque point de mesure issu des courbes expérimentales de charge-déplacement acquises.

La mesure d'une telle grandeur est particulièrement sensible dans le cas de films minces de quelques dizaines de nanomètres [178]. En effet, pour des profondeurs de pénétrations trop élevées – typiquement supérieures à 10-20 % de l'épaisseur du dépôt – l'indentation est biaisée par l'influence du substrat sous-jacent. Les résultats décrits ici ont été réalisés sur un nanoindenteur Agilent G200 à l'aide d'une pointe Berkovich en diamant, c'est-à-dire une pointe dont l'extrémité est une pyramide à trois faces, dont le module de Young vaut 1040 GPa et le coefficient de Poisson 0.07. Vingt indentations ont été réalisées pour chaque échantillon. Ces mesures ont été réalisées avec un taux de déformation de 0.05 s⁻¹, avec une amplitude d'oscillation de 2 nm appliquée à une fréquence de 45 Hz. Compte tenu des fortes contraintes présentes dans le film non dopé de DLC, l'épaisseur maximale qui peut-être déposée est limitée à une centaine de nanomètres. La sensibilité de l'outil utilisé pour les mesures impose une profondeur minimale d'indentation de 50 nm. Il n'est donc pas possible de réaliser des indentations dans les conditions idéales permettant de rendre compte uniquement du comportement de la couche déposée. Un échantillon de F[18%]-DLC de la même épaisseur que le DLC non dopé a été déposé afin de pouvoir réaliser des mesures qualitativement comparables pour les deux échantillons. Pour l'échantillon fluoré, la dureté a été mesurée sur un échantillon ne comportant pas de sous-couche d'adhérence de DLC non fluoré qui induirait un biais sur la

valeur mesurée. Les courbes charge-déplacement obtenues lors des indentations sont présentées dans la Figure II-25.

Les duretés calculées à partir de ces courbes sont les suivantes : 15.1 GPa pour le DLC non dopé et 9.9 GPa pour le film dopé à 18 %. Bien que ces valeurs soient en parfaite adéquation avec des valeurs rapportées pour des films déposés par PECVD pour des dopages identiques [162], ces valeurs restent qualitatives du fait de la grande profondeur de pénétration vis-à-vis de l'épaisseur des échantillons, qui est de 80 nm pour les deux matériaux. Compte tenu du fait que la dureté des substrats de quartz, située autour de 8.9 GPa à 25°C [179], est inférieure aux valeurs mesurées pour le DLC et le F[18%]-DLC, cela signifie que les matériaux développés dans le cadre de cette thèse présentent une dureté supérieure à celle de quartz.



Figure II-25. Courbes charge-pénétration obtenues lors de la nano-indentation d'un film de DLC pur et d'un film de DLC dopé à 18 % de fluor.

Pour des mesures plus précises de la dureté, des expériences de nano-indentation sur des films plus épais seraient nécessaires afin de limiter l'influence du substrat. Pour déposer des films plus épais, il est nécessaire d'abaisser les contraintes résiduelles des films déposés. Or, ces contraintes augmentent avec l'hybridation sp³ des films, de même que leur dureté [180]. L'abaissement des contraintes peut passer par une modification de la puissance plasma ou de la température du substrat lors du dépôt. Afin d'affiner la mesure de la dureté du DLC, un dépôt de DLC à 390°C (nommé DLC_{HT} pour DLC déposé à haute température) a été réalisé en conservant les autres paramètres inchangés. Ce DLC_{HT}, en présentant des contraintes compressives de 1.62 GPa, a permis de déposer un film de 140 nm d'épaisseur, sur lequel la mesure de dureté a été effectuée. La dureté mesurée s'élève à 18.6 GPa. Or, ce DLC_{HT} présente une hybridation sp³ plus faible que celle du DLC, estimée entre 17.8 et 23.7 % selon la méthode XPS précédemment décrite. La dureté du DLC_{HT} devrait donc être plus faible que celle du DLC. Or, sa valeur est supérieure aux 15.1 GPa du DLC et va à l'encontre de ce qui était attendu du fait de sa plus faible contenance en hybridation sp³ [113], mais peut être expliquée par l'influence moindre du substrat sous-jacent sur la mesure. En effet, le film de DLC_{HT} est près de deux fois plus épais que le film utilisé pour la mesure de la dureté du DLC. La mesure est ainsi plus représentative des propriétés intrinsèques du DLC_{HT}.

Ces résultats indiquent que les mesures de dureté estimées pour le DLC et le F[18%]-DLC sont biaisées par l'influence du substrat, qui amoindrit la valeur expérimentale. Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont donc tout à fait satisfaisantes pour une utilisation en tant que matériaux de moules de nano-impression [80].

iii. Rugosité

Les rugosités des films de DLC et F[18%]-DLC ont été mesurées par analyse de la topographie de surface des matériaux par microscopie à force atomique (AFM) sur des surfaces d'un micromètre carré, comme représenté dans la Figure II-26. Les rugosités mesurées sont très faibles et du même ordre de grandeur pour les deux matériaux : 0.24 nm pour le DLC et 0.31 nm pour le F[18%]-DLC. L'ajout de fluor modifie légèrement la rugosité mesurée, mais les valeurs restent inférieures au nanomètre, ce qui ne compromet pas leur utilisation en tant que matériaux de moules de nano-impression.

Compte tenu des valeurs très proches de ces rugosités, toutes deux inférieures à 1 nm, aucun impact de cette rugosité n'est attendu sur la mouillabilité ; seule la différence de composition devrait modifier ces propriétés de surface.



Figure II-26. Images AFM de la topographie de surface des dépôts de DLC (a) et F-DLC (b).

d) Propriétés de surface

L'objectif principal du dopage en fluor est de modifier les propriétés de surface du DLC en abaissant son énergie de surface afin de limiter les interactions moule/résine lors de procédures de nano-impression. L'impact du dopage en fluor sur les valeurs des énergies de surface sera étudié au Chapitre III. Dans un premier temps, l'accent a été mis sur l'étude de l'impact du dopage sur l'angle de contact de gouttes d'eau déionisée en surface des matériaux déposés.

L'évolution de la mesure de l'angle de contact de l'eau en fonction du dopage en fluor est présentée dans la Figure II-27. Ces angles de contact ont été mesurés pour des gouttes de 5 µL.


Figure II-27. Impact du dopage en fluor des films de F-DLC sur les valeurs des angles de contact de l'eau.

Le dopage en fluor permet de modifier les propriétés de surface des films de F-DLC. En effet, à mesure que la concentration en fluor augmente, l'angle de contact de l'eau montre un comportement de plus en plus hydrophobe. Ainsi, le film non dopé présente un angle de contact de 59° qui augmente à 70° pour un dopage de 18 %. Les valeurs de la littérature rapportées pour un dopage de 25 % de fluor se situent entre 85 et 90° [80], [128], [163], soit un gain entre 15 et 25° par rapport à un film non fluoré. Ainsi, les films développés au LMN se comparent relativement bien avec la littérature, puisqu'avec un dopage de 18 % le gain en l'angle de contact de l'eau est de 11°.

À titre de comparaison, le matériau dopé à 33 % de fluor, inutilisable pour de la nanoimpression, présente un angle de contact de 88°.

e) Transmission des ultraviolets

Lors des acquisitions des spectres Raman, il a été vu que la fluoration des films diminue la diffusion optique du fait d'une augmentation de la transparence.

La transparence dans le domaine des ultraviolets est une propriété importante pour la fabrication de moules de nano-impression assistée par ultraviolets. Une transmission accrue implique un temps d'insolation moindre et donc une plus grande rapidité – et donc un coût plus faible – du procédé de nano-impression dans sa globalité. Il s'agit donc de caractériser la modification de la transmission des UV des matériaux.

La Figure II-28 présente un comparatif de la transmission à 365 nm de films de DLC et F[18%]-DLC de différentes épaisseurs, déposés sur des substrats de quartz.

Pour l'épaisseur de matériau visée pour la fabrication de moules (80 nm), la transmission du DLC dopé à 18 % est d'environ 60 %, contre 45 % pour le film non dopé. À titre de comparaison, le film de 80 nm de DLC_{HT} présente une transmission de 40 %.



Figure II-28. Comparaison de la transmission à 365 nm de films de DLC pur et de films de DLC dopé à 18 % de fluor pour différentes épaisseurs.

Conformément aux tendances mises en évidence pour une longueur d'onde de 515 nm, les mesures réalisées à 365 nm montrent une transmission accrue en lien avec le dopage au fluor. Ce gain de transparence est attribué à l'augmentation de la bande interdite [166] des matériaux.

6. Conclusions

Le dopage en fluor du DLC implique des modifications sur les propriétés des films obtenus. Certaines de ces modifications sont avantageuses vis-à-vis de l'application de nano-impression visée : le dopage permet d'exalter l'hydrophobicité du matériau. La transmission des ultraviolets est également améliorée et la diminution des contraintes permet d'envisager le dépôt de films plus épais. À l'inverse, le dopage induit une fragilisation des films obtenus avec une dureté amoindrie, au point de rendre le film dopé à 33 % de fluor inutilisable pour la fabrication de moules de nano-impression.

Il a donc fallu faire des compromis afin de choisir un film présentant de bonnes propriétés de surface, mais n'étant pas trop fragile. Le film contenant 18 % de fluor est un compromis satisfaisant pour une utilisation en nano-impression : les propriétés de surface sont suffisamment différentes du film non dopé et la dureté du matériau reste satisfaisante.

Le F[18%]-DLC sera donc utilisé par la suite pour des procédures de nano-structuration en vue d'une utilisation ultérieure en nano-impression. Le DLC non dopé sera utilisé de la même façon afin de réaliser une étude comparative des performances des deux matériaux en nanoimpression. Dans un souci de simplification, ces deux matériaux seront nommés respectivement F-DLC et DLC dans la suite de ce manuscrit.

II. Élaboration de films minces de carbure de silicium et dopage au fluor.

De par ses propriétés de dureté, d'inertie chimique et de résistance aux hautes températures [181], le carbure de silicium est un matériau qui présente un intérêt pour de multiples applications, allant de la microélectronique [90] à la photonique [182], en passant par la biologie [86].

Néanmoins, la croissance de cristaux de carbure de silicium nécessite l'utilisation de conditions expérimentales extrêmes, avec généralement des températures de dépôt supérieures à 1000°C [109]. À cette température, des défauts peuvent apparaître lors de la croissance sur des substrats de silicium. Des films cristallins peuvent être obtenus par CVD, épitaxie par jet moléculaire ou par plasma de haute densité à résonance cyclotron électronique, mais la taille des substrats qui peuvent être recouverts reste limitée. De plus, le dopage de tels films reste difficile parce que l'implantation ionique en profondeur nécessite des hautes énergies. Sous l'effet des collisions élastiques générées, des défauts apparaissent dans la maille cristalline, comme la présence d'atomes interstitiels ou au contraire des lacunes [183].

Le développement de films amorphes de carbure de silicium est une bonne alternative, et de nombreuses techniques de dépôt peuvent être utilisées comme l'ablation laser, la PECVD ou la pulvérisation [115]. Ces méthodes offrent la possibilité de réaliser un dopage durant la croissance des films avec l'utilisation de cibles ou de précurseurs gazeux adéquats.

Malgré les bonnes propriétés de films de SiC amorphe, seules deux études [121], [122] ont envisagé l'utilisation de moules de nano-impression basés sur le carbure de silicium amorphe, alors qu'aucune publication portant sur le carbure de silicium amorphe fluoré n'a été rapportée pour une utilisation en nano-impression. Ces études portant sur le carbure de silicium amorphe se limitent à une unique impression réalisée dans des métaux ou de la résine. L'objectif dans ce chapitre est d'étudier le comportement d'un tel matériau lors de multiples impressions successives.

1. Conditions expérimentales

Compte tenu des propriétés encourageantes obtenues en PECVD pour le développement des films de DLC et F-DLC, avec des dépôts de faible rugosité et de composition modulable, le choix de cette technique a été maintenu pour le développement de films de SiC et de SiC dopé au fluor.

Dans un premier temps, l'objectif a été d'obtenir un matériau de stœchiométrie C/Si = 1. Ce choix a été motivé par le fait qu'il a été démontré que c'est cette stœchiométrie qui offre la plus grande dureté aux films obtenus [184]. Les précurseurs gazeux choisis ont été le méthane pour l'apport en carbone et le silane SiH₄ pour l'apport en silicium. Ces gaz ont été dilués dans un gaz porteur inerte qui était l'argon, dont le débit a été fixé à 290 sccm.

Dans un second temps, l'objectif a consisté à incorporer du fluor dans les films de carbure de silicium pour les rendre antiadhésifs, par ajout de tétrafluorométhane (CF₄) dans la chambre de dépôt. Pour ces films fluorés, la stœchiométrie C/Si a été conservée afin de limiter la perte de dureté éventuelle qui pourrait être liée au dopage en fluor.

2. Élaboration de films minces de carbure de silicium

a) Élaboration de films de SiC stæchiométrique

Pour ces dépôts, le débit de silane a été fixé à 5 sccm, le débit de méthane a été varié de 0 à 100 sccm. Le débit d'argon étant, lui, fixé à 290 sccm. Les dépôts ont été réalisés à une puissance RF de 50 W et à une pression de 1250 mTorr. La température a été fixée à 390°C de sorte à limiter les contraintes résiduelles des films obtenus [185].

Des analyses XPS en profondeur des films de SiC déposés ont permis de déterminer la composition des films. La Figure II-29 (a) présente le spectre XPS d'un film de SiC, avec les pics caractéristiques du silicium (à 100 et 150 eV) et du carbone (à 285 eV). Le pic du silicium utilisé pour une analyse quantitative est le pic 2p, situé à 100 eV [186]. Les ratios C/Si obtenus sont regroupés dans la Figure II-29 (b) suivante :



Figure II-29. Spectre XPS d'un film de SiC (a) et variation de la stœchiométrie des films de SiC en fonction du débit de méthane (b).

Différentes stœchiométries C/Si ont pu être obtenues entre 0 et 1.1. Le rapport stœchiométrique de 1 est obtenu pour un débit de méthane supérieur à 40 sccm. Par la suite, ce débit a été maintenu à 50 sccm, pour une meilleure reproductibilité des paramètres plasma lors des dépôts.

b) Dopage au fluor du SiC stæchiométrique

Afin de doper le carbure de silicium en fluor, du CF_4 a été ajouté dans la chambre de dépôt. Les débits d'argon et de silane ont été maintenus constants à leurs valeurs indiquées précédemment. La température et la pression sont également restées inchangées, fixées respectivement à 390°C et 1250 mTorr.

Pour le développement des films fluorés, le débit total de gaz carbonés $CH_4 + CF_4$ a été maintenu constant et fixé à 50 sccm. Différents dopages en fluor ont été obtenus en faisant varier entre 0 et 1 le débit partiel de tétrafluorométhane CF_4 / (CH_4 + CF_4) dans la chambre de dépôt. Ces paramètres ont permis de conserver le rapport de stœchiométrie C/Si des films proche de 1 tout en modifiant le pourcentage de dopage en fluor des films.

Contrairement à ce qui a été observé pour la formation des films de F-DLC, il n'y a pas ici de compétition entre le dépôt et la gravure des films de F-SiC en croissance : comme le montre la Figure II-30 (a), le taux de croissance des films augmente dans un premier temps avec le débit partiel de CF₄, puis sature. L'observation de cette saturation du taux de croissance a déjà été rapportée précédemment [187], et est liée aux réactions qui s'opèrent entre les espèces fluorées du plasma et le film en croissance. Lorsque peu d'espèces fluorées sont présentes, des espèces volatiles du type HF se forment sur le film en croissance. En quittant la surface, ces espèces laissent des liaisons pendantes qui forment des sites de croissance du film. Dans un premier temps, l'augmentation de la quantité d'espèces fluorées permet donc de favoriser le dépôt des films. Lorsque beaucoup d'espèces fluorées sont présentes, la probabilité de créer des espèces volatiles du type SiF₄ ou CF₄ augmente. Or, le départ de ces espèces conduit à l'érosion du film en croissance. La compétition entre les deux phénomènes génère donc la saturation du taux de croissance observée.

Le pourcentage atomique de fluor obtenu dans les dépôts est indiqué dans la Figure II-30 (b). La variation des paramètres expérimentaux permet de doper les films de SiC en fluor avec une composition maximale en fluor de presque 18 %. Ce dopage est obtenu en l'absence de méthane, lorsque le seul gaz carboné est le tétrafluorométhane. Ces quantifications atomiques ont été mesurées par XPS en surface des films, en l'absence de décapage ionique.



Figure II-30. Taux de croissance des films de F-SiC en fonction du débit partiel de CF_4 (a) et pourcentage de fluor contenu dans les films de carbure de silicium après dopage (b).

CHAPITRE	II	-	DÉVELOPPEMENT	ET	STRUCTURATION	DE	MATÉRIAUX
----------	----	---	---------------	----	---------------	----	-----------

Néanmoins, les expériences ont permis de montrer qu'une partie de ce fluor n'est pas liée de façon covalente au SiC. En effet, lorsque le film le plus dopé subit un nettoyage doux à l'isopropanol et à l'acétone, la composition en fluor mesurée en surface chute de 17.6 à 6.1 %. L'observation de ce phénomène peut être expliquée par les mécanismes de croissance des films de SiC fluoré. Le mécanisme proposé [132] inclut l'adsorption d'espèces fluorocarbonées sur le matériau en croissance. Ce type d'adsorption a déjà été rapporté sur des matériaux à base de silicium [188], [189] et est favorisé par la tendance de ces espèces à former des interactions faibles avec le silicium [190]. Cela explique la présence et la détection de ces espèces après dépôt, mais aussi la facilité avec laquelle elles peuvent être éliminées par un simple nettoyage à base de solvants. En outre, des caractérisations par spectroscopie de masse après thermodésorption ont été réalisées sur ce matériau. À l'issue de la thermodésorption, des analyses XPS de la surface du matériau ont mis en évidence la perte de fluor. Néanmoins, la spectroscopie de masse n'a pas permis de détecter les espèces désorbées, ce qui tend à montrer que ces espèces sont de faible masse. Des analyses similaires ont été réalisées sur la résine imprimée lors des procédures de nano-impression thermique (voir Chapitre IV).

Dans la suite de ce chapitre, il sera néanmoins toujours fait mention du matériau le plus dopé au fluor sous le nom F[18%]-SiC, en référence au pourcentage de fluor détecté avant nettoyage.

3. Caractérisations des films obtenus

a) Propriétés mécaniques i. Contraintes résiduelles

Les conditions expérimentales ayant été choisies de sorte à minimiser les contraintes, les valeurs attendues sont faibles. La Figure II-31 (a) présente les valeurs de contraintes obtenues en fonction du dopage des films en fluor. Les valeurs obtenues sont effectivement faibles, puisque le film non dopé présente des contraintes d'environ 150 MPa en compression, soit une valeur quasiment quinze fois moindre que celle obtenue pour le DLC non dopé. Celle-ci tombe même à 40 MPa lorsque le dopage en fluor est de 18 %. Ces valeurs faibles permettent d'envisager le dépôt de couches de plusieurs centaines de nanomètres sans risque de délamination.

D'un point de vue expérimental, cette faible valeur de contrainte va permettre en particulier de réaliser des mesures de dureté par nano-indentation sur des couches plus épaisses, ce qui limitera l'influence du substrat sous-jacent sur les valeurs obtenues.

ii. Dureté

Des mesures de nano-indentation ont donc pu être effectuées sur des films de SiC et F[18%]-SiC épais de 530 nm déposés sur silicium. Les courbes charge-déplacement obtenues lors de la nano-indentation des films sont présentées Figure II-31 (b). Lors de l'expérience réalisée sur le film de SiC dopé en fluor, un craquement du film a été détecté durant la pénétration lorsque la pointe s'enfonce au-delà de l'épaisseur du film déposé, ce qui se traduit par la discontinuité de

la courbe pour une profondeur de pénétration d'environ 700 nm. Cette rupture indique une fragilité du film, validée par la valeur de dureté extrapolée.

Les valeurs de dureté déduites des points de mesure sont les suivantes : 21 GPa pour le SiC non dopé et 3.4 GPa pour le F[18%]-SiC. La dureté du carbure de silicium stœchiométrique est très proche des valeurs rapportées dans la littérature pour des films stœchiométriques déposés par PECVD, dont les duretés se situent entre 19 et 24 GPa [184], [191], [192].

Une diminution de la dureté du SiC amorphe lors du dopage au fluor a aussi été rapportée [130] dans le cas de films déposés par décharge luminescente, passant ainsi de 15 GPa pour un film non dopé à successivement à 14 et 10 GPa pour des dopages en fluor de 7 et 16 %. Cette diminution est attribuée à la formation préférentielle de liens Si-F lors de la croissance des films. Les liaisons possibles avec le silicium étant ainsi consommées, les atomes de carbone se lient entre eux préférablement selon une hybridation sp² synonyme d'un matériau final moins dur.

Bien que faible, la valeur de dureté du F[18%]-SiC mesurée ici reste satisfaisante pour une utilisation en nano-impression UV [80], en accord avec le cahier des charges défini au Chapitre I.



Figure II-31. Diminution du stress compressif des films de SiC avec le dopage au fluor (a) et courbes expérimentales obtenues lors de la nano-indentation d'un film de SiC pur et d'un film de SiC dopé à 18 % de fluor (b).

iii. Rugosité

Les rugosités mesurées sur une surface d'un micromètre carré sont tout à fait comparables pour l'échantillon non dopé et l'échantillon le plus fluoré. Celles-ci valent respectivement 0.73 et 0.76 nm pour le SiC et le F[18%]-SiC. Ces valeurs sont inférieures au nanomètre, ce qui rend ces matériaux compatibles avec une utilisation en tant que matériaux de moules de nanoimpression. La Figure II-32 suivante illustre la rugosité de surface des films de SiC et de F[18%]-SiC. À l'instar de ce qui a été observé pour le DLC et le F-DLC, les rugosités sont ici également très faibles et du même ordre de grandeur, si bien que les différences de mouillabilités qui seront éventuellement mises en évidence par la suite seront attribuées aux différences de composition des matériaux et non à la variation de rugosité de surface.



Figure II-32. Images AFM de la topographie de surface de films de SiC (a) et F[18%]-SiC (b).b)Propriétés de surface

Les angles de contact de l'eau en surface des films obtenus ont été mesurés. Les valeurs sont regroupées dans la Figure II-33 (a). Ces valeurs obtenues ne sont pas en accord avec les tendances attendues. En effet, l'augmentation du taux de dopage en fluor n'entraîne pas une augmentation monotone des angles mesurés. Au contraire, la fluoration est accompagnée d'une diminution de l'angle de contact de l'eau de 65° à 61°, en passant par un maximum de 75.2° pour le film contenant autour de 6 % de fluor.

Afin d'expliquer ce comportement inattendu, des analyses de surface plus poussées ont été réalisées. Des mesures XPS ont permis de mettre en évidence la présence d'une contamination en oxygène en surface des échantillons, qui est d'autant plus grande que le dopage en fluor est élevé, comme le montre la Figure II-33 (b). La contamination en oxygène, mesurée après dépôt sans traitement particulier, s'élève à environ 15 % pour le SiC non dopé et augmente à 33 % pour le film le plus fluoré. Cette contamination est détectée même pour un temps très court de quelques minutes séparant le dépôt PECVD de l'analyse XPS. Cette contamination ne peut donc pas être attribuée aux conditions de stockage des échantillons.

Cette tendance va dans le sens d'observations déjà rapportées [131], dans lesquelles il est fait état que le carbure de silicium amorphe hydrogéné et fluoré a tendance à absorber de l'oxygène lorsqu'il est exposé à l'air. Cet oxygène vient se lier préférablement aux atomes de carbone.



Figure II-33. Impact du dopage en fluor sur l'angle de contact de l'eau (a) et augmentation de la contamination de surface en oxygène avec le dopage (b).

Il apparaît donc que cette contamination en oxygène a une influence sur les propriétés de surface des matériaux déposés. La présence d'oxyde de silicium hydrophile vient contrebalancer l'effet hydrophobe du dopage en fluor, résultant en un angle de contact de l'eau affaibli. Ces résultats viennent en contradiction avec une seconde étude portant sur le carbure de silicium hydrogéné et fluoré [130] qui étudie l'impact du dopage en fluor sur l'angle de contact de l'eau. Dans cette étude, il est montré que l'angle mesuré ne varie pas, quel que soit le dopage en fluor, exploré entre 0 et 16 %. Cette invariance est *a priori* liée au fait que les atomes de fluor se lient au silicium et non au carbone comme dans le cas de films de DLC fluoré. C'est donc l'environnement chimique du fluor qui prime sur sa teneur pour observer une modification des propriétés de surface des films dopés.

c) Transmission des ultraviolets

La transmission à une longueur d'onde de 365 nm de films de SiC non dopé et de films de SiC contenant un dopage au fluor de 18 % (F[18%]-SiC) de différentes épaisseurs, déposés sur quartz a été mesurée. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure II-34.

Pour l'épaisseur de matériau visée (80 nm) pour la fabrication de moules de nano-impression, les transmissions à 365 nm sont d'environ 45 et 85 % pour le SiC pur et le SiC dopé à 18 % de fluor, respectivement.

La transmission du SiC pur est équivalente à celle du DLC pur, et le dopage en fluor permet ici aussi d'améliorer cette valeur. De nouveau, le dopage permet d'augmenter la bande interdite optique [132] expliquant cette transmission accrue du fait de la substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor.



Figure II-34. Comparaison de la transmission à 365 nm de films de SiC pur et de films de SiC dopé à 18 % de fluor pour différentes épaisseurs.

4. Conclusions

Comme pour le DLC, le dopage en fluor du carbure de silicium modifie les propriétés mécaniques, optiques et les propriétés de surface des films déposés.

Contrairement à ce qui était attendu, le dopage au fluor induit une adsorption d'oxygène en surface des couches déposées, ce qui tend à augmenter le caractère hydrophile de la surface des films déposés.

Comme dans le cas des DLC, le dopage en fluor permet d'améliorer la transmission à 365 nm et diminue la dureté des films.

Malgré le caractère hydrophile du film de SiC le plus dopé en fluor (18 %), ses autres propriétés mécaniques restent compatibles avec le cahier des charges de la nano-impression. Ce matériau a donc été retenu pour une étude de ses performances en nano-impression, en comparaison avec le SiC non dopé. Le choix de ce F-SiC dopé à 18 % de fluor a été fait, malgré ses propriétés de surface non optimales. Il a été considéré que la plus grande contenance en fluor de ce film permettra d'obtenir un comportement plus antiadhésif que le SiC non dopé lors des impressions. De plus, ses bonnes propriétés de transmission des ultraviolets en font un bon candidat intéressant pour la nano-impression assistée par ultraviolets.

Par commodité, dans la suite de ce manuscrit, il sera fait mention de ces deux matériaux sous les noms de F-SiC et SiC.

III. Structuration des films minces retenus.

La structuration des motifs pour la fabrication de moules finaux en vue de leur utilisation dans un procédé de nano-impression s'est faite selon une procédure de lithographie électronique suivie d'une étape de gravure plasma. La lithographie électronique a été réalisée à l'aide d'un système de lithographie électronique *Raith VB6 UHR-EWF*. Les recettes de gravures par plasma ont été optimisées pour les deux familles de matériaux retenus afin d'obtenir des profils de motifs compatibles avec la nano-impression.

La Figure II-35 suivante résume de façon graphique les étapes suivies pour structurer les films en vue de réaliser des moules fonctionnels. Ces étapes vont être décrites plus en détail dans la suite de ce chapitre.



Figure II-35. Résumé graphique de la procédure de nano-structuration des motifs lithographiés sur la zone active des moules.

1. Définition des structures par lithographie électronique

Les motifs retenus pour la fabrication des moules structurés sont des motifs élémentaires constitués de lignes de 50 à 300 nm de largeur avec divers facteurs d'espacement 1:1, 1:2, 1:4 et 1:50. Ces lignes sont regroupées dans des carrés d'un millimètre de côté, conformément à ce qui est représenté sur la Figure II-36. Pour les moules de nano-impression assistée par ultraviolets, la puce ainsi définie est inscrite dans un carré d'un centimètre de côté qui correspond à la surface active des moules compatibles avec le *stepper* EVG-770. La faible surface active d'un tel moule devrait permettre par la suite de faciliter l'homogénéité du contact entre le moule et la résine lors des procédures d'impression.

Pour les moules de nano-impression thermique, qui seront réalisés sur des substrats fins de silicium, les carrés sont plus espacés de sorte à former une puce carrée de 2.54 centimètres de côté.



Figure II-36. Cartographie des motifs définis par lithographie électronique et gravure plasma sur la zone active des moules.

Pour les étapes d'UV-NIL sur le *stepper* EVG-770, les moules finaux seront réalisés sur des blocs de quartz épais. Compte tenu du caractère isolant de tels substrats, l'utilisation d'une couche conductrice de métal s'avère indispensable pour évacuer les électrons et éviter des phénomènes de charge qui peuvent modifier les dimensions des motifs lithographiés.

Bien que le silicium des substrats utilisés soit semi-conducteur et ne nécessite donc pas d'utiliser de couche d'évacuation des électrons pour la lithographie électronique, un film métallique sera tout de même utilisé afin que les procédures de nano-fabrication soient identiques pour les moules d'UV-NIL et de T-NIL.

Une fine couche de 10 nm de chrome a tout d'abord été déposée sur le substrat de quartz préalablement recouvert de la couche de matériau de moule (voir Figure II-35 (a)). Cette couche est déposée par pulvérisation cathodique dans un bâti cmS-18 du constructeur *Kurt J. Lesker*. Outre son rôle important pendant l'étape de lithographie électronique, ce film métallique fera office de masque dur lors de la gravure des motifs.

Une résine négative de lithographie électronique MaN-2403 (*MicroResist Technology*) est ensuite couchée sur le chrome à 3500 tours/min durant une minute, permettant de former un film de résine de 60 nm d'épaisseur après trois minutes de recuit à 95°C (voir Figure II-35 (b)).

Conformément à ce qui est représenté dans la Figure II-35 (c), après exposition en lithographie électronique (*Vistec/Raith* VB6 UHR EWF, 4 nA, dose = 435 μ C.cm⁻²), la résine est développée pendant une minute dans un développeur aqueux à base d'hydroxyde de téraméthylammonium (MF-319 de *Microposit*). Le chrome présent au fond des lignes obtenues est éliminé par gravure sèche (voir Figure II-35 (d)) avec un plasma chloré réglé avec les paramètres suivants : les puissances ICP et RF sont fixées respectivement à 600 et 4 W. Les débits de gaz sont respectivement de 2, 17 et 10 sccm d'O₂, Cl₂ et N₂, à une pression de 10 mTorr et une température de 30°C.

Après cette étape, il reste à graver le matériau de moule mis à jour par l'élimination du chrome (voir Figure II-35 (e)) avant de retirer la résine et le chrome restants (voir Figure II-35 (f)). Cette gravure est également réalisée par plasma. Le chrome recouvert des motifs lithographiés en résine MaN constitue le masque de gravure. Même si les matériaux de la famille des SiC ont pu être développés en films épais de plusieurs centaines de nanomètres, les recettes de gravures ont été optimisées ici avec l'objectif de graver des motifs peu profonds de 50 nm dans des films minces d'environ 80 nm d'épaisseur.

2. Gravure plasma des films de DLC

Les recettes utilisées dans la littérature pour la gravure de films de DLC se basent sur l'utilisation de plasmas fluorés (à base de CF₄) [72], [127] ou oxygénés [80], [118]. Le choix d'une chimie fluorée a été fait ici afin de ne pas oxyder les surfaces avec un plasma d'oxygène, ce qui pourrait modifier les propriétés de surface. Le gaz fluoré de gravure choisi a été l'hexafluorure de soufre SF₆. Différentes puissances RF ont été testées, ainsi que des dilutions du gaz fluoré dans l'hélium.

La puissance RF permet de diriger les espèces réactives vers le substrat. Cette puissance a donc une incidence directe sur le profil de gravure. Le profil de gravure du DLC obtenu pour une puissance RF de 40 W peut être vu dans la Figure II-37 (a).

Le profil est assez vertical, avec un léger angle ouvert, favorable au démoulage en nanoimpression. Néanmoins, la vitesse de gravure en utilisant du SF₆ pur à 25 sccm est très élevée : 120 nm/min. Une vitesse plus faible étant plus favorable à un meilleur contrôle de la profondeur de gravure, de l'hélium a été ajouté dans la chambre de gravure, permettant ainsi de diminuer la vitesse de gravure jusqu'à une valeur de 50 nm/min.

Les paramètres de gravure optimisés, permettant de conserver le profil présenté dans la Figure II-37 (a) sont les suivants : puissance ICP de 1500 W, puissance RF de 40 W, débits de 25 et 50 sccm de SF_6 et He respectivement, à une pression de 5 mTorr et à une température de 25°C.



Figure II-37. Profils de gravures obtenus pour des lignes de 100 nm de DLC (a) et de F-DLC (b) dans les conditions optimisées. Le masque de chrome est toujours présent sur ces images.

Ces paramètres de gravure plasma ont été conservés pour le transfert des motifs dans le F-DLC. Les profils restent identiques (voir Figure II-37 (b)). Seule la vitesse de gravure est modifiée et vaut 60 nm/min pour le F-DLC. L'observation de vitesses de gravure plus élevées du DLC à mesure que le dopage en fluor augmente a déjà été rapportée dans le cas de gravure plasma à chimie sous oxygène [80]. Pour la gravure du DLC à partir de gaz fluorés, les ions fluor viennent former des espèces volatiles CF₄ en attaquant la surface. Lorsque le DLC contient du fluor, un nombre plus faible d'ions fluor issus du gaz de gravure est nécessaire pour graver le matériau, ce qui aboutit à un taux de gravure accru.

Enfin, la résine et le chrome restants sont éliminés par voie chimique dans un bain d'acétone puis dans un bain aqueux de gravure à base de nitrate de cérium et d'ammonium (*Chromium etchant* de *Transene*).

3. Gravure plasma des films de SiC

Plank *et al.* [125] ont publié une recette de gravure plasma du carbure de silicium basée sur l'utilisation des gaz SF₆ et O₂. L'utilisation directe de leurs paramètres expérimentaux conduit à une gravure trop rapide de la couche de SiC. Il a donc fallu optimiser les paramètres de puissance, la fraction en SF₆ dans le mélange SF₆/O₂ et la dilution par l'hélium pour obtenir les profils de gravure présentés dans la Figure II-38 (a) et (b) avec une vitesse de gravure permettant un bon contrôle de la profondeur de gravure.

La présence d'oxygène dans la chambre de gravure pourrait *a priori* être néfaste pour les propriétés de surface des matériaux gravés. Cependant, lorsqu'il est présent en faible proportion, l'oxygène se recombine avec les espèces issues de l'hexafluorure de soufre, formant ainsi les espèces de type SOF_x. En consommant ainsi l'oxygène, les radicaux issus du SF₆ se recombinent moins et laissent ainsi plus de radicaux de fluor disponibles pour la gravure du SiC [193], [194].



Figure II-38. Profils de gravures de lignes de 100 nm, obtenus pour le SiC (a) et le F-SiC (b) dans les conditions optimisées. Le masque de chrome est toujours présent sur ces images.

Les paramètres de gravure optimisés sont les suivants : puissance ICP de 700 W, puissance RF de 30 W, débits de 5, 20 et 25 sccm d' O_2 , SF₆ et He respectivement, à une pression de 5 mTorr et à 25°C. Pour ces paramètres, la vitesse de gravure pour le SiC est de 21.1 nm/min. Pour le F-SiC, elle est de 17 nm/min.

Enfin, la résine et le chrome restant sont éliminés par voie chimique dans un bain d'acétone puis dans un bain aqueux de dissolution du chrome.

4. Conclusions

Les recettes de gravure des DLC, F-DLC, SiC et F-SiC ont été développées et optimisées de sorte à obtenir des profils de lignes relativement verticaux, présentant un léger angle ouvert favorable au démoulage en nano-impression.

Les paramètres expérimentaux ont été modulés afin de réduire la vitesse de gravure des matériaux développés et faciliter ainsi un meilleur contrôle de la profondeur de gravure des motifs.

IV. Fabrication de moules de nano-impression compatibles avec le *stepper EVG-770*.

Les différents développements technologiques présentés dans ce chapitre ont été réalisés sur des substrats classiques : des plaquettes de silicium de 100 mm de diamètre et de 525 µm d'épaisseur pour l'ensemble des dépôts et des caractérisations (excepté les mesures de transmission réalisées sur des substrats de quartz). Les tests de gravure ont également été réalisés sur ces substrats de silicium. Ces recettes sont donc directement utilisables pour la fabrication de moules de nano-impression thermique compatibles avec la presse *Obducat Eitre-6*, comme le montre le Tableau II-1.

Au contraire, le *stepper* EVG-770 nécessite l'utilisation de blocs de quartz de 65 mm de largeur, et de 6 mm d'épaisseur. Afin de restreindre la surface de contact entre ce moule et la résine à la stricte surface de la zone centrale, la préparation d'une zone active surélevée au centre de ces substrats de quartz est nécessaire avant toute procédure de dépôt et de nano-structuration des matériaux de moules. Cette surface centrale, un carré d'un centimètre de côté, a été réalisée par lithographie optique conventionnelle associée à une gravure humide. **Tableau II-1.** Récapitulatif des substrats utilisés pour le développement des différentes étapes suivies lors de la fabrication des moules.

Substrat utilisé	Développements réalisés	
Plaquette de silicium	Dépôts et caractérisations des films.	
	Élaboration de recettes de lithographie électronique et de gravure plasma	
	Fabrication de moules fonctionnels pour la presse <i>Obducat</i> Eitre-6.	
Plaquette de quartz fin		
	Mesure de la transmission des films alternatifs.	
Bloc de quartz épais recouvert d'un morceau de quartz fin Morceau de quartz fin	Étude de l'incidence de l'utilisation de blocs de quartz épais sur les paramètres expérimentaux et les propriétés des films déposés.	
Bloc de quartz épais	Les caractérisations sont réalisées sur le morceau de quartz fin.	
Bloc de quartz épais avec zone centrale surélevée		
Zone active	Réalisation des moules fonctionnels nour la	
centrale surélevée 🔉	stepper EVG-770.	

Des tests préliminaires avec les paramètres expérimentaux optimisés ont montré l'invariance des conditions expérimentales avec le changement de substrat. Les blocs de quartz étant trop volumineux pour être caractérisés, un morceau de quartz fin a été posé en surface de tels blocs durant les étapes de dépôts et de nano-structuration pour mimer la surface active. Les caractérisations des matériaux, réalisées sur de tels morceaux de quartz, ont montré que le changement de substrat ne modifie pas les propriétés des matériaux.

Le Tableau II-1 récapitule les substrats utilisés pour les différentes étapes de développement suivies dans ce chapitre.

Le procédé de création de la zone active surélevée sur les blocs de quartz est résumé dans la Figure II-39. Les différentes étapes sont décrites plus en détail dans cette partie pour des substrats constitués de blocs de quartz épais (voir Figure II-39 (a)).



Figure II-39. Résumé graphique de la procédure de définition de la zone active des moules compatibles avec le stepper EVG 770.

1. Lithographie optique de contact

Afin d'assurer la tenue mécanique du film de résine durant la réalisation de la surélévation par une étape de gravure humide de longue durée, une couche de chrome de 50 nm est déposée par pulvérisation cathodique sur les blocs de quartz épais (voir Figure II-39 (b)).

La résine positive AZ-1512 du fabricant *AZ Electronic Materials* a ensuite été couchée par enduction centrifuge sur les blocs de quartz. La rotation fixée à 6 000 tours par minute durant une minute permet ainsi d'obtenir une couche de résine d'épaisseur 1.2 µm après évaporation du solvant grâce à un recuit thermique d'une minute à 100°C, comme l'illustre la Figure II-39 (c).

L'étape d'exposition aux ultraviolets a été réalisée par lithographie optique de contact sur un outil d'alignement de masques EVG-620 en utilisant un masque transparent au centre duquel un carré de chrome de côté un centimètre était présent.

Le substrat a ensuite été plongé quarante secondes dans une solution de développement MF-CD-26 de du fournisseur *Microposit*, permettant ainsi d'obtenir un carré lithographié au centre du bloc de quartz, comme indiqué sur la Figure II-39 (d).

Enfin, le chrome en dehors de la zone active a été retiré par gravure plasma de chimie chlorée. Celle-ci a été réalisée dans un bâti de gravure ICP du manufacturier *Oxford Instruments*. La recette de gravure est la suivante : 45 sccm de Cl_2 et 5 sccm d' O_2 soumis à une puissance RF de 3 W et une puissance de couplage à induction de 1200 W. La gravure a duré 3 minutes à une pression de 12 mTorr. Cette gravure permet d'éliminer la totalité du chrome hors de la zone active.

Le substrat initial présente à l'issue de cette étape un carré de protection chrome-résine en son centre (voir Figure II-39 (e)). Il est prêt pour l'étape de gravure humide du quartz.

2. Gravure humide

Afin de créer la surélévation de la zone active, les substrats sont plongés dans une solution de *Buffer Oxide Etch 6:1* – une solution contenant une dose d'acide fluorhydrique à 49 % tamponnée par six doses d'une solution de fluorure d'ammonium à 40 % – qui permet de graver l'oxyde de silicium.

Après 160 minutes de gravure, les substrats présentent une surélévation d'une quinzaine de micromètres, comme représenté sur la Figure II-39 (f).

Enfin, la résine est retirée à l'acétone et la couche de chrome est retirée par trempage dans une solution commerciale de dissolution du chrome.

Un dernier nettoyage de dix minutes dans le *nanostrip*, une solution commerciale stabilisée composée d'acide sulfurique et d'eau oxygénée, permet après rinçage d'avoir des blocs de quartz prêts (voir Figure II-39 (g)) pour l'étape de dépôt de matériaux alternatifs indiquée Figure II-39 (h).

La Figure II-40 suivante présente le profil de marche obtenu sur le bloc de quartz après réalisation de ces étapes de lithographie optique et de gravure humide.



Figure II-40. Microscopie électronique d'un coin de la surface active définie sur les blocs de quartz (a) et identification des éléments notables (b).

La structuration des moules compatibles avec l'équipement d'UV-NIL est ensuite réalisée selon les procédures résumées dans la Figure II-35. Ces procédures sont conduites sur la zone active mise à jour par les procédures résumées dans la Figure II-39.

V. Conclusions du Chapitre II.

Dans ce deuxième chapitre, différents matériaux ont été développés afin de respecter le cahier des charges de la nano-impression. L'utilisation de deux familles de matériaux – le carbone adamantin et le carbure de silicium – a été choisie pour la fabrication de moules de nano-impression. Des versions fluorées de ces matériaux ont été développées en vue d'exalter les propriétés hydrophobes des surfaces des matériaux initiaux.

Le dopage au fluor des matériaux induit effectivement des modifications des propriétés de surface : le F-DLC présente un angle de contact de l'eau augmenté, au contraire du F-SiC qui est rendu plus hydrophile à cause d'un phénomène d'adsorption d'oxygène.

Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux sont également modifiées par l'incorporation de fluor : la dureté diminue alors que la transparence dans le domaine des ultraviolets augmente. Certains des matériaux développés ont ainsi montré des propriétés non appropriées pour une utilisation en nano-impression et des compromis ont dû être faits entre propriétés de surface et propriétés mécaniques.

Quatre matériaux ont finalement été sélectionnés pour une utilisation ultérieure en tant que moules de nano-impression : un DLC non dopé et son pendant dopé à 18 % de fluor ainsi qu'un SiC pur et stœchiométrique et sa version dopée à 18 % de fluor. Les procédures de structuration par lithographie électronique et gravure sèche de tels films de 80 nm d'épaisseur ont été développées permettant la fabrication de moules élémentaires qui seront utilisés dans la suite de ce manuscrit.

Les moules élémentaires pour la T-NIL sont réalisés sur des substrats fins de silicium, qui seront utilisés par la suite sur une presse *Obducat Eitre-6*.

En ce qui concerne l'UV-NIL, les moules ont été réalisés sur des substrats compatibles avec le *stepper EVG-770*, après préparation d'une zone centrale surélevée et de surface réduite. Cette surface constitue la puce élémentaire qui sera imprimée en série dans de la résine par la suite.

Chapitre III.

L'adhérence en nano-impression UV :

Du travail d'adhésion thermodynamique à une quantification effective après impression sur le *stepper EVG-770*

Introduction

La question de l'adhésion est indissociable de la théorie du mouillage et des énergies de surface. Le contrôle de la mouillabilité a une incidence directe sur le travail d'adhésion entrant en jeu lors de la mise en contact de deux surfaces, et donc de l'énergie à fournir pour séparer cette interface.

Ce chapitre s'attache à décrire cette théorie en vue d'introduire les problématiques de l'adhésion rencontrées dans le cadre de ce travail de doctorat.

Après avoir détaillé la théorie de la mouillabilité et la description du travail thermodynamique d'adhésion lié aux énergies de surface, cette théorie sera appliquée aux matériaux développés au LMN pour des applications de nano-impression.

Cette théorie sera ensuite confrontée aux résultats expérimentaux obtenus en nano-impression assistée par ultraviolets sur le stepper EVG-770.

Deux approches seront traitées : une première basée sur la mesure d'énergies de démoulage, et une seconde basée sur les forces de démoulage. Pour chacune de ces deux approches, les résultats seront discutés et mis en perspective avec l'adhésion thermodynamique, liée aux énergies de surface.

I. Avant-propos.

Dans ce chapitre et dans l'ensemble de ce manuscrit, une différence est faite entre les termes adhésion et adhérence [195]. L'adhésion désigne l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors de a mise en contact de deux surfaces et qui participent au collage. L'adhérence, elle, se rapporte aux mesures faites lorsque l'on sépare deux surfaces initialement mises en contact.

Ainsi, l'adhésion se rapporte à la création d'une interface tandis que l'adhérence caractérise plus spécifiquement la rupture d'un assemblage.

Bien qu'il s'agisse de grandeurs similaires, la terminologie *énergie de surface* sera utilisée pour qualifier des surfaces solides et *tension de surface* sera utilisée pour qualifier des liquides [196]. L'idée de tension de surface est en effet liée à l'augmentation d'énergie en lien avec une augmentation réversible de surface, ce qui n'est pas possible dans le cas des solides [197]. Ces grandeurs peuvent être indifféremment exprimées en newtons par mètre ou en joules par mètre carré. Ici, elles seront exprimées en newtons par mètre pour ne pas être confondues avec l'énergie liée à l'adhésion ou l'adhérence entre deux surfaces, qui sera exprimée ici en joules par mètre carré.

1. Mesure de l'adhérence en nano-impression

Il existe trois modes de rupture lors de la mise sous contrainte d'un empilement, les modes I, II et III [198], comme le montre la Figure III-1 suivante. Dans le mode I (l'ouverture), les contraintes sont appliquées de façon normale à la propagation de la fracture. Dans le mode II (le cisaillement longitudinal), les contraintes s'exercent perpendiculairement à l'extrémité de la fracture. Enfin, dans le mode III (le cisaillement latéral), les contraintes sont dirigées parallèlement au front de la fracture, ce qui génère le déplacement des surfaces dans la direction de la fracture. Dans les trois cas, les contraintes favorisent l'expansion de la fracture dans la longueur.

En nano-impression, la séparation du moule de la résine se fait globalement dans un sens vertical, en vue de limiter les contraintes appliquées sur les motifs imprimés dans la résine et donc le risque de dégradation de ces motifs. Le mode I est donc le plus représentatif de l'étape de démoulage réalisée en nano-impression.



Figure III-1. Modes de propagation de fractures dans des empilements sous contraintes. Mode I : Ouverture. Mode II : Cisaillement longitudinal. Mode III : Cisaillement latéral.

La question de la mesure de l'adhérence est importante en nano-impression, parce qu'une adhérence forte est synonyme d'une plus grande défectivité des moules et des impressions. Différentes méthodes existent pour quantifier l'adhérence en nano-impression, et toutes rendent compte d'une séparation selon ce mode d'ouverture I.

D'un point de vue exploratoire, certaines équipes se sont appuyées sur l'utilisation de la microscopie AFM pour évaluer l'adhérence entre les résines et les matériaux de moules [199]– [201]. Cette technique ne se situe pas dans la configuration exacte d'un démoulage, mais permet des mesures comparatives. En effet, la pointe AFM est constituée du même matériau que le moule de nano-impression (le plus souvent traitée avec des molécules antiadhésives) de sorte à mimer la surface de moule. Cette pointe est ensuite mise en contact avec la surface de la résine de nano-impression, voire légèrement enfoncée dans celle-ci. La force nécessaire pour retirer la pointe de la résine est alors considérée comme une bonne estimation de l'adhérence. Cette méthode permet de réaliser des analyses comparatives pour différents systèmes moule/résine ou pour l'étude de plusieurs molécules antiadhésives.

Pour mesurer l'adhérence entre les moules et les résines dans une configuration réelle de nanoimpression, deux possibilités existent. Les mesures peuvent se faire soit en-dehors de l'outil de nano-impression, sur un équipement dédié, soit directement dans l'outil d'impression, sous réserve qu'il soit équipé d'un module de démoulage et de capteurs de forces.

Il existe quelques équipements commerciaux de nano-impression qui permettent ces mesures *in-situ* lors de l'étape de démoulage. Par exemple, les *steppers Jenoptik* [202] ou *NPS-300* [203] sont équipés d'un capteur de force qui assure le suivi de la force appliquée lors de la séparation du moule de la résine après impression selon un seul axe perpendiculaire à la fracture. Parmi ces équipements commerciaux, seul le *stepper EVG-770* est doté de trois sondes de forces, qui, couplées à des actionneurs, permettent d'optimiser la phase d'approche et donc la mise en contact du moule sur la résine.

Pour répondre au manque d'équipements commerciaux équipés de modules de mesure de forces, certains groupes de recherche ont développé leur propre équipement d'impression pourvu d'un [204]–[206] ou de trois [207] capteurs de forces.

Lorsque l'équipement d'impression ne dispose pas de capteurs de forces ou ne peut pas en être équipé, la mesure de la force de démoulage peut se faire sur un équipement externe dédié pour des mesures de démoulage en traction [61], [76], [208], [209].

Pour tous ces systèmes, les grandeurs mesurées sont des forces de démoulage, exprimées en newtons ou en newtons par mètre carré lorsque la force est normalisée par rapport aux surfaces de contact mises en jeu.

Une seconde approche est également possible et passe par la mesure de l'énergie d'adhérence entre le moule et la résine. Cette approche repose sur la propagation de fractures inter-faciales dans l'empilement moule/résine/substrat. Différentes méthodes de quantification de l'énergie d'adhérence existent, notamment l'essai de flexion à quatre points [210], ou la méthode plus commune de la lame de rasoir [119], [198], [211], [212]. Ces méthodes ne peuvent pas être mises en œuvre sur le *stepper EVG-770*, mais dans le cadre de l'étude de l'adhérence en nano-

impression thermique sur la presse Obducat, la méthode de la lame de rasoir a été utilisée et sera décrite dans le Chapitre IV.

2. Matériaux considérés dans cette étude

Pour expliquer le comportement adhésif, différents phénomènes peuvent être mis en jeu. L'ancrage mécanique lié à la présence d'aspérité, les effets électrostatiques liés à la présence de charges de surface ou encore l'inter-diffusion de phases, liée à la solubilité d'une des phases de l'interface dans l'autre sont autant de phénomènes pouvant former une interface résistante.

Ce chapitre s'attache à décrire dans un premier temps l'adhésion du point de vue de la thermodynamique et des énergies mises en jeu. Cette théorie est liée à la physico-chimie des deux phases mises en contact est appelée « théorie du mouillage » [213].

Cette théorie sera dans un premier temps appliquée aux différents matériaux développés pour la nano-impression (DLC, F-DLC, SiC et F-SiC) en comparaison avec une référence constituée d'un substrat de quartz après traitement antiadhésif à base d'*Optool*. Pour l'application de ce traitement de surface, la procédure précédemment utilisée au LTM a été suivie [203]. Il s'agit d'une application par voie liquide suivie d'une mise sous atmosphère humide afin de favoriser le greffage des molécules d'*Optool* par hydrolyse.

Dans l'objectif d'étudier le collage de ces matériaux, le travail d'adhésion thermodynamique entre le moule et la résine sera calculé. Le collage effectif entre les matériaux et la résine sera ensuite évalué lors de procédures de nano-impression UV sur le *stepper EVG-770*. Les moules considérés pour cette étude exploratoire ne seront pas structurés. Compte tenu des propriétés d'inertie chimiques des matériaux de moules et de leur faible rugosité, les phénomènes de diffusion d'interphase et d'ancrage mécanique ne participent *a priori* pas à l'adhésion.

Le collage thermodynamique et pratique sera étudié sur deux résines de nano-impression : la *NIF-A-11b2* d'*Asahi Glass Chemicals*, qui est une résine acrylate fluorée de composition inconnue et la *NILTM*, une résine de type acrylate développée au LTM [214]. Par commodité, le nom de la résine *NIF-A-11b2* sera abrégé en *NIF* dans la suite de ce manuscrit.

Cette résine NIF est une résine qui a été fournie au LTM par le groupe japonais *Asahi Glass Company* dans le cadre d'une collaboration informelle, durant la phase de développement de cette résine. Elle fait partie de la série des résines NIF qui contiennent à la fois des monomères fluorés et des composés tensioactifs fluorés. La présence de fluor confère à la résine des propriétés facilitant le démoulage et les tensioactifs fluorés permettent de limiter le vieillissement des traitements antiadhésifs des moules [63], [215]. Pour des raisons de confidentialité, il n'a pas été possible de connaître sa composition exacte.

Pour son enduction sur les substrats à imprimer, la base de NIF pure a été diluée à hauteur de 10 % dans de l'acétate d'isobutyle. Cette dilution permet d'obtenir des films de résine de 500 nm d'épaisseur en enduction centrifuge, pour une vitesse de rotation de 500 tr/min.

La résine *NILTM* est constituée d'une base de monomères *Laromer LR8765* de *BASF*. Un pourcent massique de photo-initiateur – l'*Irgacure 379* de *Ciba* – est dilué dans cette base. Ce photo-initiateur de type radicalaire présente une grande sensibilité dans la gamme de longueurs d'onde 365-435 nm. Les formules chimiques des constituants actifs de la résine *NILTM* sont présentées dans la Figure III-2.



Figure III-2. Formules chimiques du Laromer LR8765 (a) et de l'Irgacure 379 (b), constituants de la résine NILTM.

Le mélange obtenu étant visqueux – avec une viscosité de 740 mPa.s – pour sa mise en forme par couchage sur les substrats, celui-ci est dilué dans un solvant, le lactate d'éthyle, fourni par *Sigma Aldrich*. Une dilution massique de 11 % de résine dans le solvant permet d'obtenir un film de 500 nm d'épaisseur en enduction, pour une vitesse de 500 tr/min.

II. Bases théoriques sur l'adhésion. 1. La mouillabilité

La mouillabilité est la tendance d'un matériau à se laisser recouvrir par un liquide. Cet étalement est lié à la thermodynamique du système matériau/environnement.



Figure III-3. Création d'une interface solide-liquide par immersion d'une particule solide dans un liquide.

Lorsque l'on plonge une particule solide *S* dans un liquide *L*, la création d'une interface solideliquide *SL* est associée à une variation thermodynamique d'énergie vérifiée par l'Équation III-1 suivante [216] et représentée dans la Figure III-3.

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_S \qquad (Équation III-1)$$

Dans cette équation, γ_S est l'énergie associée à l'interface particule solide/air et le terme γ_{SL} est associé à l'énergie liée à l'interface solide/liquide exprimée par unité de surface.

Si ΔG est positif, l'immersion n'est pas favorisée de façon thermodynamique, alors qu'elle l'est lorsque ΔG est négatif.

La caractérisation de la mouillabilité est réalisée par la mesure des angles de contact : lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface, un équilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse en présence se crée et vérifie l'équation de Young suivante [217] :

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta$$
 (Équation III-2)

Cette équation peut se réécrire de façon équivalente sous la forme suivante :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$$
 (Équation III-3)

Dans ces deux équations, γ_L est l'énergie associée à l'interface liquide/air et θ est l'angle de contact entre le liquide et le solide comme représenté dans la Figure III-4.

L'angle mesuré est donc fonction du couple liquide/solide considéré puisqu'interviennent non seulement les propriétés du liquide considéré – à travers l'influence de γ_L – mais aussi les propriétés de surface du solide caractérisé – via le terme γ_S – ainsi que de l'interface liquide/solide formée – avec la contribution de γ_{SL} .

Dans ces équations, l'hypothèse d'un faible volume de goutte est faite, de sorte que l'effet de la pesanteur sur la forme de la goutte soit négligeable.

La simple mesure de l'angle de contact avec une goutte d'eau donne une première information sur le caractère hydrophile ($\theta < 90^\circ$) ou hydrophobe ($\theta > 90^\circ$) de la surface utilisée.

Sur un plan incliné, lorsque la goutte glisse, il peut exister une hystérésis de la mesure de l'angle de contact entre l'avant et l'arrière de la goutte. Cette mesure de l'hystérésis permet d'accéder à des informations sur l'inhomogénéité chimique de surface ou sur la présence de rugosité de surface [218].



Figure III-4. Illustration de l'équilibre tri-phasique vérifiant l'équation de Young.

Pour accéder à la valeur de l'énergie de surface γ_S du matériau qualifié, il est nécessaire de réaliser des mesures d'angles de contact avec plusieurs liquides de référence en vue de résoudre le système d'équations découlant de l'équation de Young.

2. Travail d'adhésion

La mise en contact d'un liquide sur une surface se traduit par une variation d'énergie liée à la création d'une interface.

Cette énergie est réversible et correspond au travail d'adhésion du liquide sur le solide. Ce travail est relié aux énergies de surface selon la relation de Dupré suivante [219] :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$
 (Équation III-4)

Une fois combinée avec l'équation de Young (Équation III-2), cette égalité peut se réécrire sous la forme suivante nommée relation de Young-Dupré, en lien avec l'angle de contact du liquide et sa tension de surface :

$$W_{SL} = \gamma_L (\cos \theta + 1)$$
 (Équation III-5)

3. Énergie de surface

Dans un premier temps, il est nécessaire de connaître les tensions de surface γ_L des liquides. Pour cela, diverses méthodes ont été mises au point. En particulier, l'anneau de Du Nouy ou la méthode de la plaque de Whilelmy [220] prennent en considération les forces mécaniques exercées par les liquides sur des solides (plaque ou anneau) lorsque leur surface est augmentée. Ces méthodes permettent ainsi de réaliser des tables de valeurs des tensions de surface des liquides.

Cette première approche donne une valeur globale de la tension de surface des liquides. Plusieurs modèles ont été développés afin de discriminer différentes composantes dans la définition de l'énergie de surface.

Ces modèles développés n'ont pas d'influence sur la valeur globale de l'énergie de surface ou du travail d'adhésion associé.

a) Modèle de Fowkes-Owens-Wendt à deux composantes

Dans un premier temps, en 1964, la théorie de Fowkes [221] propose une discrimination à deux composantes pour le calcul des énergies de surface : une composante d dispersive qui prend en compte les interactions de Van der Waals, les autres interactions étant rassemblées dans une contribution p polaire (liaisons hydrogène, interactions dipôle-dipôle,...).

Pour un liquide *i*, la tension de surface peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p$$
 (Équation III-6)

Considérant la mise en contact d'un solide *S* avec un liquide *L* totalement apolaire, Fowkes définit un travail d'adhésion à l'interface solide-liquide, qui est régi par les forces de dispersion et lié à la moyenne géométrique des composantes dispersives :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$$
 (Équation III-7)

L'énergie d'interface s'écrit alors :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$$
 (Équation III-8)

Owens et Wendt [222] ont complété ce modèle en 1969 afin de pouvoir le généraliser pour des liquides polaires en ajoutant des composantes polaires au modèle, ce qui donne :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$$
 (Équation III-9)

En combinant cette équation avec l'équation de Young (Équation III-5), le travail d'adhésion obtenu par le modèle Owens-Wendt peut s'écrire :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} = \gamma_L \ (\cos \theta + 1)$$
 (Équation III-10)

Connaissant les contributions polaires et dispersives de deux liquides donnés, il est possible avec la méthode des angles de contact de déterminer l'énergie de surface du solide. Théoriquement, l'utilisation de deux liquides suffit pour résoudre le système d'équations, l'un à dominante polaire et l'autre à dominante dispersive. En général, l'eau déionisée (à dominante polaire) et le diiodométhane (à dominante dispersive) sont utilisés [223].

b) Modèle de Good-Van Oss à trois composantes

Dans un souci de perfectionnement de la détermination des énergies de surface, Van Oss *et al.* [224] redéfinissent en 1988 les composantes de l'énergie de surface en considérant une composante γ^{AB} liée aux effets intermoléculaires comprenant les effets donneur/accepteur d'électrons (acide/base de Lewis) entre le solide et le liquide, et comprenant aussi les liaisons hydrogène. Les effets des forces de Van der Waals sont regroupés dans une seule contribution γ^{LW} . Cette nouvelle définition permet d'expliquer le comportement observé de matériaux ayant la même énergie de surface, mais présentant des angles de contact différents [225].

Dans ce modèle, la tension de surface d'un liquide *i* s'écrit alors :

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB}$$
 (Équation III-11)

Le travail d'adhésion d'un liquide sur un solide lié aux forces de Van der Waals prend dans ce cas la forme suivante :

$$W_{SL}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}}$$
 (Équation III-12)

Le travail d'adhésion lié aux effets donneur/accepteur, étant donnée sa forme asymétrique, s'écrit quant à lui sous la forme suivante :

$$W_{SL}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$$
 (Équation III-13)

Dans cette équation, γ^+ et γ^- représentent respectivement les paramètres donneur et accepteur d'électrons.

Dans ce modèle, le travail d'adhésion total de Good-Van Oss prend la forme suivante :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} + 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}}$$
 (Équation III-14)

Finalement, l'équation de Young peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\gamma_L \left(\cos \theta + 1\right) = 2\sqrt{\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} + 2\sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+} \qquad (Équation III-15)$$

Pour l'application pratique de cette théorie, la mesure des angles de contact de trois liquides différents est nécessaire pour résoudre le système d'équations associé et déterminer les trois composantes de l'énergie de surface du solide qui se décompose de la façon suivante :

$$\gamma = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^{+}\gamma^{-}}$$
 (Équation III-16)

Deux des liquides utilisés généralement sont l'eau et le diiodométhane. En complément, le formamide ou le glycérol, des liquides polaires présentant des liaisons hydrogène [226], peuvent être utilisés, mais il est également possible de se tourner vers d'autres liquides comme l'éthylène glycol.

c) Conclusions

Les approches précédentes donnent deux définitions différentes du travail d'adhésion entre un solide et un liquide. Néanmoins, malgré ces deux définitions, les valeurs de ce travail sont identiques quelle que soit la méthode utilisée, puisqu'il est défini à partir de la relation de Young-Dupré qui exprime le travail à partir de la valeur de l'angle de contact. Le Tableau III-1 suivant récapitule les définitions des travaux d'adhésion obtenus selon les deux modèles décrits.

Ces équations développées dans le cas d'interfaces solide/liquide peuvent être généralisées pour tout type d'interface [219].

Tableau III-1. Récapitulatif des calculs du travail d'adhésion d'un liquide sur un solide selon les deux modèles exposés.

Modèle de calcul	Travail d'adhésion valant $\gamma_L(\cos\theta+1)$
Fowkes-Owens-Wendt	$2\sqrt{\gamma_{S}^{d}\gamma_{L}^{d}}+2\sqrt{\gamma_{S}^{p}\gamma_{L}^{p}}$
Good-Van Oss	$2\sqrt{\gamma_L^{LW}\gamma_S^{LW}}+2\sqrt{\gamma_L^+\gamma_S^-}+2\sqrt{\gamma_L^-\gamma_S^+}$

III. Application aux matériaux développés pour la nano-impression et aux résines utilisées.

La définition Good-Van Oss, à travers l'utilisation de trois liquides contre deux pour le modèle Fowkes-Owens-Wendt, permet de minimiser la dispersion des énergies de surface calculées. Dans la suite de ce manuscrit, les calculs reposeront plus spécifiquement sur cette méthode. Les trois liquides considérés ici sont l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane, dont les composantes des tensions de surface sont présentées dans le Tableau III-2 [227].

rejerence pour la mesure des angres de contact.					
Liquide	γ (mN/m)	γ ^{լw} (mN/m)	γ ^{AB} (mN/m)	γ⁺ (mN/m)	γ ⁻ (mN/m)
Eau	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Éthylène glycol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0
Diiodométhane	50.8	50.8	0.00	0.00	0.00

Tableau III-2. Composantes de Good-Van Oss des tensions de surface des liquides de référence pour la mesure des angles de contact.

1. Énergies de surface des matériaux de moules et des résines

La mesure des angles de contact avec chacun des trois liquides choisis permet de calculer l'énergie de surface des matériaux précédemment élaborés.

Le Tableau III-3 suivant regroupe les valeurs des angles de contact obtenues sur les matériaux développés au Chapitre II, et comparées à un moule de quartz traité *Optool* utilisé comme référence. Ces angles ont été mesurés pour des gouttes de 5 µL de volume, déposées sur les surfaces à l'aide d'un analyseur d'angles de contact *DSA100* de l'entreprise *KRÜSS* disponible au LTM. Les angles obtenus sur des surfaces constituées des deux résines qui seront utilisées par la suite sont également regroupés dans le Tableau III-3. Chacune des valeurs présentes dans le tableau est une moyenne des mesures réalisées sur quatre gouttes de liquide. Pour chaque goutte, deux mesures sont réalisées : aux zones de contact gauche, et droite. Les valeurs du tableau rendent donc compte de huit mesures aux points triples.

Le démoulage étant réalisé entre le matériau de moule et la résine à l'état solide, c'est après réticulation sous ultraviolet que les angles formés par les différents liquides de référence sur la surface des résines ont été mesurés.

Tableau III-3. Mesures expérimentales des angles de contact sur les surfaces des matériauxdéveloppés pour la nano-impression UV et des résines sur lesquelles ils seront imprimés.

Matériau	Angle de l'eau (°)	Angle de l'éthylène glycol (°)	Angle du diiodométhane (°)
Optool	115	99.5	98.5
DLC	58.8	44.4	32.6
F-DLC	70.0	46.5	39.5
SiC	65.3	37.9	39.5
F-SiC	60.8	31.0	42.7
NIE solide	80.0	66.9	78.4
NILTM solide	35.6	16.3	38.6

À partir de ces angles mesurés, les énergies de surface de ces matériaux ainsi que leurs différentes composantes ont pu être calculées. Les valeurs obtenues à partir de la méthode Good-Van Oss sont regroupées dans le Tableau III-4 suivant :

Tableau III-4. Valeurs calculées des énergies de surface et de leurs composantes selon le modèle Good-Van Oss, pour les matériaux développés pour la nano-impression et les résines sur lesquelles ils seront imprimés.

Matériau	γ (mN/m)	γ ^{ւw} (mN/m)	γ ^{ΑΒ} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ ⁻ (mN/m)
Optool	9.90	9.22	0.671	0.110	1.00
DLC	43.1	43.1	0.00	0.000	24.8
F-DLC	41.5	39.9	1.65	0.0534	27.0
SiC	43.9	39.9	4.07	0.650	14.5
F-SiC	44.9	38.2	6.69	0.110	1.06
NIF solide	24.0	18.3	5.66	0.583	13.7
NILTM solide	47.4	40.3	7.11	0.290	43.7

Le moule de quartz ayant subi un traitement antiadhésif à base d'*Optool* présente une énergie de surface très faible de 9.90 mN/m, liée aux grands angles de contact obtenus pour les trois

liquides. Cette valeur de l'énergie de surface correspond à celles présentes dans la littérature [60], [203].

Pour les deux DLC, la tendance d'augmentation de l'hydrophobicité en lien avec le dopage au fluor, observée au Chapitre II ne se traduit pas par une modification significative de l'énergie de surface. Celle-ci s'abaisse effectivement avec l'incorporation de fluor, passant de 43.1 mN/m pour le matériau non dopé à 41.5 mN/m pour le matériau dopé à 18 % de fluor, mais la variation est relativement faible. Néanmoins, dans la littérature, les énergies de surface pour des DLC contenant un dopage en fluor entre 18 et 25 % se situent entre 36 et 42 mN/m, contre entre 39 et 46 mN/m pour des films non dopés [128], [129], [160]. Il y a donc un bon accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs précédemment rapportées dans la littérature.

Une contamination de la surface du SiC par de l'oxygène lors du dopage au fluor a été mise en évidence au Chapitre II. Cette contamination a un effet sur la valeur de l'énergie de surface, qui ne diminue pas mais au contraire augmente (43.9 contre 44.9 mN/m lorsque le dopage en fluor passe de 0 à 18 %, respectivement).

En ce qui concerne les résines, l'énergie de surface de la NIF est bien inférieure à celle de la NILTM (24.0 mN/m pour la NIF contre 47.4 mN/m pour la NILTM), du fait de la présence de composés fluorés. Cette faible énergie de surface de la NIF laisse présager un meilleur comportement démoulant.

2. Travail d'adhésion thermodynamique entre les matériaux de moules et les résines

Connaissant désormais toutes les composantes du modèle de Good-Van Oss pour les quatre matériaux développés pour la nano-impression ainsi que pour les deux résines, il est possible de calculer le travail d'adhésion thermodynamique entre ces matériaux, conformément à l'Équation III-14 vue précédemment. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III-5 suivant :

nuno-impression et les deux resines d'insees.				
	Travail d'adhésion	Travail d'adhésion		
Matériau	thermodynamique	thermodynamique		
	vis-à-vis de la NIF (mJ/m ²)	vis-à-vis de la NILTM (mJ/m ²)		
Optool	30.0	44.0		
DLC	63.8	88.8		
F-DLC	61.2	87.1		
SiC	63.2	91.3		
F-SiC	65.2	93.6		

Tableau III-5. Travail d'adhésion de Good-Van Oss entre les matériaux développés pour la nano-impression et les deux résines utilisées.

Les travaux d'adhésion thermodynamiques obtenus ici laissent apparaître des énergies d'adhésion faibles, inférieures à 100 mJ/m². Compte tenu des énergies de surface relativement

proches pour les quatre matériaux développés au LMN, les travaux d'adhésion se situent dans une gamme de valeurs assez restreinte pour une résine donnée.

Pour tous les matériaux donnés, le travail d'adhésion thermodynamique est toujours plus faible vis-à-vis de la résine NIF que de la résine NILTM. L'*Optool*, qui présente l'énergie de surface la plus faible, donne des travaux d'adhésion environ deux fois plus faibles que pour les autres matériaux vis-à-vis de la même résine.

De plus, la résine NIF est caractérisée par un travail d'adhésion thermodynamique moindre, ce qui présuppose que cette résine est *a priori* une bonne candidate pour réduire les forces de démoulage en nano-impression.

3. Conclusions

L'application de la théorie de la mouillabilité selon le modèle Good-Van Oss a permis de déterminer les valeurs des énergies de surfaces et de leurs composantes pour les matériaux développés pour la nano-impression ainsi que pour les résines UV-sensibles considérées.

À partir de ces valeurs, les travaux d'adhésion thermodynamiques entre les différents matériaux de moules et les résines ont pu être calculés. Ces valeurs sont faibles et indiquent une tendance du collage qui doit être confrontée à des mesures expérimentales obtenues lors des campagnes d'impressions conduites sur le *stepper EVG-770* : les moules imprimés sur la résine NIF devraient se démouler avec des forces inférieures à celles issues de l'impression sur la NILTM, et, pour les deux résines, les moules présentant les énergies de surface les plus faibles devraient théoriquement se séparer plus facilement de la résine. Néanmoins, les valeurs des travaux d'adhésion thermodynamiques ne sont qu'une première approximation des tendances de collage attendues, puisque ces calculs ne prennent pas en compte tous les mécanismes liés à l'adhérence et sont uniquement liés à la théorie de la mouillabilité.

IV. Étude de la première impression des moules en UV-NIL. 1. Présentation du stepper EVG-770

Après l'ajout de la nano-impression sur la feuille de route ITRS en 2003, des études de faisabilité pour l'application d'une telle technologie en micro-électronique ont été nécessaires. En 2006, différents partenaires européens – dont le LTM et EVG – se sont réunis autour du projet FANTASTIC – pour *Full Assessment of Nano-imprint Technology Adressing Sub-35 nm ICs* – en vue d'étudier l'utilisation de l'UV-NIL pour des applications de micro-électronique CMOS à des échelles inférieures à 35 nm [228].

Dans ce cadre, entre 2006 et 2009, différents aspects de la technologie ont été étudiés, de la conception d'outils d'impression et des procédés associés en passant par l'intégration de ces procédés et la fabrication des moules.

À l'issue de ce projet, les conclusions ont souligné le manque de maturité de la technologie pour une intégration à des procédés sub-35 nm. Néanmoins, l'utilisation de la nano-impression a été qualifiée de pertinente pour des applications émergentes comme la fabrication de lentilles ou pour des applications en technologie photovoltaïque. De plus, ce projet européen a permis le développement et la fabrication d'un outil prototype de nano-impression en *step-and-repeat* : le *stepper EVG-770*. Son mode de fonctionnement puce par puce le rapproche des équipements de type « scanners » utilisés en micro-électronique.

À la suite du projet FANTASTIC, et dans le cadre d'un projet de développement conjoint entre le LTM et EVG, un prototype du *stepper EVG-770* (voir Figure III-5 (a)) a été mis à la disposition du LTM entre 2010 et 2014. Cet équipement est un outil semi-automatique qui permet la reproduction en *step-and-repeat* des motifs contenus sur des moules transparents [229]. Un des objectifs de la thèse a été de développer les procédures d'impression pour cet équipement et de répondre à un certain nombre de problématiques inhérentes aux procédés UV-NIL tels que l'étude de l'interaction entre les moules et les résines via la mesure des forces de démoulage.

Par sa conception, le *stepper EVG-770* accepte uniquement des moules carrés constitués de blocs de quartz épais dont les dimensions imposées sont de 65 mm de côté et de 6.35 mm d'épaisseur, mais seule une zone centrale surélevée et de surface inférieure à 6 centimètres carrés peut être portée au contact du substrat. Un moule avec une zone active de surface réduite et surélevée est présenté dans la Figure III-5 (b), tenu dans son porte-moule métallique.



Figure III-5. Photographie de l'outil d'impression EVG-770 (a) et d'un moule compatible avec l'appareil, fixé dans son porte-échantillon (b). Une surface active centrale et surélevée a été définie au centre du bloc de quartz.

En plus de cette configuration particulière, le *stepper EVG-770* comporte les différents éléments suivants :

 Un porte-substrat (présenté Figure III-6 (a)) qui peut accueillir une plaquette de silicium de 200 mm de diamètre. L'application d'une tension électrostatique de 500 V en face arrière de la plaquette permet de la maintenir fixée sur le porte-substrat tout au long de la série d'impressions, grâce aux forces électrostatiques. La plaquette peut être préalablement recouverte de résine ou un système de distribution de résine peut être utilisé pour appliquer une goutte de résine puce par puce avant chaque impression. Le porte-substrat est inclus sur une platine, rendue mobile par des coussins d'air. Elle se déplace entre la zone de chargement des substrats et la zone d'impression. Lors des impressions en *step-and-repeat*, c'est le déplacement de cette platine qui permet de passer d'une puce à la suivante.

- Une tête de chargement et déchargement des moules qui peut venir chercher le moule à utiliser parmi quatre préalablement chargés dans la machine (voir Figure III-6 (b)).
 Cette tête de chargement installe ensuite le moule sur la tête d'impression. Un système optique permet ensuite d'ajuster le parallélisme entre le moule et le substrat, préalablement à chaque série d'impressions.
- Trois actionneurs/capteurs de forces qui permettent de suivre en temps réel les différentes forces appliquées sur le moule et en font un avantage comparé à d'autres équipements d'impression, puisqu'ils permettent de mesurer *in-situ* la force de démoulage immédiatement après impression. Le second avantage de ces actionneurs est qu'ils permettent d'optimiser le contact moule/résine en actionnant localement une variation de force.
- Une source UV large-bande émettant dans la gamme de 365 à 435 nm est présente dans la machine. Une fibre optique permet d'acheminer le rayonnement au-dessus du moule pour réaliser l'insolation à travers celui-ci. Un obturateur permet de contrôler le temps d'insolation. Les paramètres de sécurité de l'outil ainsi que la présence de nombreux éléments encombrants ne permettent pas de mesurer directement la puissance optique effective de la lampe. Néanmoins, des mesures sur une lampe similaire ont été réalisées au LTM et ont permis d'estimer à 7.8 mW.cm⁻² la puissance de la lampe à une longueur d'onde de 365 nm. Le temps d'insolation est réglé par l'utilisateur.



Figure III-6. Photographies d'éléments du stepper EVG-770 : porte-substrat électrostatique placé sur une platine mobile (a) et fenêtres de chargement de moules (b).

Une large lattitude est laissée à l'expérimentateur pour régler différents paramètres d'impression. Parmi ces paramètres se trouvent : le nombre et l'espacement des puces imprimées sur chaque plaque, le choix de réaliser les impressions à pression atmosphérique ou sous vide primaire (pour éviter le piégeage de bulles d'air qui peuvent limiter la qualité de reproduction des motifs), la possibilité de régler les vitesses d'approche et de retrait du moule. Mais le principal avantage de cet équipement réside dans la possibilité de choisir et de suivre en temps réel la force d'impression grâce aux trois actionneurs de force. La présence de ces trois actionneurs permet d'assurer un contact conforme du moule sur la résine en optimisant le parallélisme. Ces capteurs permettent en outre de déterminer les forces de démoulage après impression.

2. Procédure d'impression sur le stepper EVG-770

Bien qu'un dispositif de distribution de gouttes de résine impression par impression soit disponible sur le *stepper EVG-770*, les impressions ont ici été réalisées sur des plaquettes de silicium préalablement recouvertes de la résine à imprimer.

Lorsque le moule a été inséré dans la tête d'impression et que la plaquette de silicium se trouve sur le porte-substrat électrostatique, une première procédure de réglage du parallélisme du moule s'effectue. Des capteurs optiques mesurent la distance entre le moule et la plaquette de silicium en différents endroits. Le moule est ensuite déplacé selon trois axes de sorte à être le plus parallèle possible au plan défini par la plaquette de silicium.

Ce mouvement du moule est rendu possible grâce à la conception de la tête d'impression, qui comprend trois actionneurs de mouvement placés à 120°, conformément à ce qui est représenté sur la Figure III-7. Cela permet de déplacer verticalement le moule de façon locale au niveau de l'un des actionneurs pour définir un plan parallèle au substrat. Ces trois actionneurs sont également des capteurs de force qui permettent de suivre en direct et à tout moment la force d'impression appliquée ou la force de démoulage nécessaire pour séparer le moule du substrat imprimé. Lorsque ces capteurs mesurent des forces appliquées sur la résine (forces d'impression), les valeurs mesurées sont positives. Quand il s'agit de forces exercées par la résine sur le moule lors de la phase de séparation (forces de démoulage), les forces enregistrées sont négatives.



Figure III-7. Tête d'impression du stepper EVG-770. Les 3 actionneurs sont placés à 120° selon un triangle équilatéral pour régler le parallélisme du moule avec le substrat. Le moule, fixé dans son porte-moule, est ici représenté au centre de la tête.
Une fois ce réglage terminé, la procédure d'impression à proprement parler peut débuter.

Un vide primaire peut être réalisé dans la chambre d'impression, et le moule, initialement situé à plusieurs centimètres du substrat s'approche avec une vitesse élevée jusqu'à une distance de sécurité de 15 μ m. Une fois cette position atteinte, le moule se déplace jusqu'au contact avec la résine avec une vitesse d'approche plus lente fixée par l'utilisateur. Ici, cette vitesse d'approche vaut 1 μ m/s.

Aussitôt que l'un des capteurs mesure une force de 0.5 N, une pause est marquée. La détection d'une force indique un contact entre le moule et le substrat. Le parallélisme entre le moule et la plaquette de silicium est alors affiné par rapport aux réglages initiaux. À cet effet, les actionneurs modifient la position du moule de sorte que l'écart de force entre deux capteurs n'excède pas 0.2 N. Une fois ce réglage effectué, le moule poursuit sa descente – à la vitesse d'impression, fixée par le constructeur et qui est de 1 nm/s – vers le substrat, ce qui entraîne une augmentation de la force d'impression mesurée. À chaque instant, le système corrige le parallélisme pour que l'écart de forces entre les capteurs reste inférieur à 0.2 N. Au besoin, une pause peut être marquée pour ajuster le parallélisme et limiter l'écart de force entre les capteurs, comme l'illustre le profil d'impression présenté Figure III-8. Le moule se déplace ainsi vers le substrat jusqu'à ce que la valeur de force d'impression globale fixée par l'utilisateur soit atteinte. Le déplacement est alors arrêté.

À cette position, un temps de contact sans exposition aux ultraviolets est maintenu afin de permettre à la résine de pénétrer dans les motifs des moules structurés. Dans le cas de moules non structurés, un temps d'attente est toutefois appliqué afin de permettre à la résine, sous l'effet de la contrainte appliquée, de s'étaler et de donner une surface de contact optimale. Ce temps est fixé par l'utilisateur.

La résine est ensuite exposée aux UV à travers le moule. Le temps d'exposition est fixé par l'utilisateur.

La phase de séparation débute alors. Le moule remonte à la vitesse de démoulage fixée par le constructeur (1 nm/s), et ce, de façon parallèle au substrat. La force mesurée par chacun des trois capteurs décroit jusqu'à zéro, à mesure que le moule s'éloigne du substrat. Ensuite, lorsque le moule n'exerce plus de pression sur le substrat, mais qu'au contraire, c'est la résine qui exerce des forces sur le moule, il s'agit à proprement parler de la phase de démoulage. Les forces mesurées sont négatives et diminuent jusqu'à un minimum qui correspond à la force de démoulage avant de remonter à zéro. Dans un cas idéal, compte tenu de l'ajustement du parallélisme effectué durant la phase de mise en contact, chacun des capteurs mesure simultanément son minimum de force.

Ensuite, la force indiquée par chaque capteur remonte à zéro à mesure que le contact entre le moule et la résine est perdu. Le moule remonte alors à sa position de sécurité à 15 μ m du substrat avant que le porte-substrat mobile se déplace à la position d'impression de la puce suivante.

Lorsque toutes les puces ont été imprimées, le moule remonte à sa position d'origine et la pression atmosphérique est rétablie dans la chambre d'impression. La plaque imprimée peut

être retirée et remplacée par un nouveau substrat recouvert de résine pour d'autres impressions successives.

La Figure III-8 suivante indique à titre d'exemple les profils de forces mesurés par chacun des capteurs dans le cas d'une impression typique sur le *stepper EVG-770*, réalisée pour une force d'impression de 45 N. Le profil de la résultante de forces, définie comme la somme des trois forces mesurées pour chaque position du moule est également représentée dans cette figure. Les forces positives rendent compte de compression du moule sur la résine, alors que les forces négatives mesurées rendent compte des interactions entre la résine réticulée et le moule après impression.



Figure III-8. Profils de forces mesurés par chacun des capteurs lors d'une impression type sur le stepper EVG-770, et résultante de force calculée en chaque point.

3. Paramètres expérimentaux

Une large place est laissée à l'expérimentateur pour régler différents paramètres d'impression. Le Tableau III-6 suivant regroupe les paramètres logiciels réglables par l'utilisateur ainsi que les valeurs utilisées au LTM, mais indique également certains paramètres fixés par le constructeur.

Tableau III-6. Paramètres réglables sur le stepper EVG-770 et valeurs fixées au LTM (en noir), et valeurs définies par le constructeur (en rouge).

Paramètre réglable	Valeur fixée
Vitesse d'approche avant contact	1 μm/s
Vitesse d'impression après contact	1 nm/s
Force d'impression	45 N (15 N par actionneur) Force totale maximale = 200 N
Temps d'attente avant exposition	60 s
Temps d'exposition	60 s
Vitesse de séparation	1 nm/s
Vitesse de retour à la position de sécurité	1 μm/s

Dans tous les cas présentés ci-après, les impressions ont été réalisées sur des films de résine de 500 nm d'épaisseur préalablement couchés sur des plaques de silicium de 200 mm de diamètre. Le choix de films épais de résine a été fait afin de faciliter l'obtention d'un contact optimal entre la résine et le moule et d'amoindrir la contribution de l'interface résine/substrat ressentie par le capteur lors de la séparation.

Les moules utilisés ne sont pas structurés, afin de quantifier uniquement le collage lié à l'interaction entre les matériaux de moules et les résines, et non pas le collage lié à la topographie de surface. La surface active des moules est constituée d'un carré d'un centimètre de côté, localisé au centre du bloc de quartz compatible avec le *stepper*.

Durant les procédures d'impression et de démoulage, les valeurs des positions et des forces de chaque capteur sont enregistrées à une fréquence d'une mesure par seconde.

En ce qui concerne le temps d'insolation, fixé à 60 secondes, des essais préliminaires ont été réalisés avec le moule le moins transparent (le moule de DLC). Ces essais ont montré qu'une exposition d'une minute était suffisante pour réticuler aussi bien la résine NILTM que la résine NIF. L'impact du temps d'insolation sur la mesure de l'adhérence sera étudié plus loin dans ce chapitre.

Dans la configuration « *step-and-repeat* », le *stepper* a été programmé pour imprimer à la suite dix puces par plaque, sans rompre le vide entre les impressions. La Figure III-9 présente le schéma de cette routine d'impression ainsi qu'une plaque de silicium (200 mm) après réalisation de cette routine et développement de la résine.



Figure III-9. Schéma de la routine d'impression avec l'impression de dix puces par plaque (a) et photographie d'une plaque de silicium après réalisation de cette routine d'impression et développement de la résine (b).

4. Définition de la force de démoulage

La force de démoulage est définie comme le minimum de la somme des contributions des capteurs *i* sur le temps *t* de cycle d'impression. L'utilisation du signe « moins » dans la définition de ces forces de démoulage permet de traiter avec des valeurs positives.

$$F_{démoulage} = -\min_{t} \left(\sum_{\substack{3 \text{ capteurs } i}} F_i(t) \right)$$
 (Équation III-17)

Dans un cas idéal, similaire à ce qui est représenté dans la Figure III-8 – c'est-à-dire lorsque le parallélisme entre le moule et le substrat est optimal – le minimum des forces est obtenu au même instant pour chacun des trois capteurs. Cette valeur de force de démoulage de l'Équation III-17 est alors identique à la somme des forces de démoulages déterminées sur chaque capteur :

$$F_{\substack{r \in sultante \ de \\ d \notin moulage}} = -\sum_{\substack{3 \ capteurs \ i}} \min_{t} (F_i(t))$$
 (Équation III-18)

5. Inefficacité de la procédure d'approche des moules

Lorsque les travaux sur le *stepper EVG-770* ont débuté au LTM, la procédure d'approche du moule/substrat développée par EVG n'était pas encore optimisée. Le parallélisme entre le moule et le substrat était uniquement réglé au début de la routine d'impression à l'aide des capteurs optiques. La séquence d'asservissement des capteurs de force et de leur écart maximal n'avait pas été mise en place.

L'utilisation seule de cette mesure optique n'a pas permis d'obtenir un parallélisme satisfaisant entre les moules et les substrats utilisés. Aussi, l'obtention systématique d'un contact parfait de l'intégralité de la surface active des moules sur la résine n'a pas pu être atteinte. Au contraire, pour la grande majorité des impressions réalisées, seule une fraction de la surface active des moules était en contact avec la résine (voir Figure III-14 plus loin dans ce chapitre).

L'absence d'un contact parfait entre la surface active des moules et la résine à imprimer a généré des résultats non concluants, puisque les valeurs obtenues pour la force de démoulage et pour la force résultante de démoulage définies dans l'Équation III-17 et l'Équation III-18 sont notablement différentes. Les profils de forces obtenus ne se superposent pas, induisant un écart des deux valeurs, comme indiqué dans la Figure III-10. Dans le cas illustré, la force de démoulage (somme du minimum de chaque courbe) vaut 17.9 N, contre 21.0 N pour la force résultante de démoulage (minimum de la résultante de forces).



Figure III-10. Forces mesurées par les capteurs du stepper lors du démoulage dans le cas d'une impression non optimale.

Au vu des performances médiocres du *stepper EVG-770* pour la mise en contact du moule sur le substrat, il s'est avéré qu'il n'était pas trivial de déterminer une grandeur permettant de quantifier l'adhérence moule/résine.

En l'absence d'intervention efficace de l'équipe de support d'EVG sur l'outil d'impression, il a fallu trouver une alternative pour mesurer l'adhérence entre le moule et la résine. Une solution proposée ici est de considérer une fraction du travail d'adhérence calculé à partir des forces mesurées par chacun des capteurs de forces. Compte tenu de la surface de contact non reproductible entre des impressions successives, l'état de surface diffère selon les impressions : entre les impressions 1 et *n*, la surface de contact diffère d'une impression à l'autre. Ainsi, à l'impression *n*, certaines parties du moule peuvent ne pas avoir été en contact avec la résine et donc présenter un état de surface « neuf », et cohabiter avec des zones « vieillies » du moule ayant été en contact avec la résine pour tout ou partie des *n* impressions.

Ces variations d'état de surface sur les moules ne permettent pas d'étudier de façon précise le vieillissement global des moules. Cette étude a donc dû se concentrer sur le cas d'un moule utilisé uniquement en « première impression », l'état de surface ayant été remis à neuf après chaque impression pour répéter les mesures.

6. Définition du travail de primo-fracture a) Approche énergétique de l'adhérence sur le stepper EVG

Dans le cas d'un capteur unique *i*, le travail d'adhérence surfacique entre le moule et la résine est défini comme suit :

$$W_{adh\acute{e}rence}^{i} = \frac{1}{S_0} \int_{\substack{hauteur \ de \\ d\acute{e}moulage}} -F_i(h). \ dh \qquad (\acute{E}quation \ III-19)$$

Ce travail correspond à l'aire sous la courbe représentative de la force mesurée en fonction de la hauteur de démoulage présentée dans la Figure III-11, divisée par la surface de contact initial S_0 entre le moule et la résine. Physiquement, il s'agit de l'énergie à fournir au système moule/résine pour passer d'une configuration de contact (interface) à une configuration démoulée (deux surfaces) par unité de surface de contact initial.



Figure III-11. Représentation du travail d'adhérence sur la courbe de force mesurée, tracée en fonction de la hauteur de démoulage pour un capteur i, dans le cas de l'impression d'un moule de quartz traité Optool sur la résine NILTM.

La courbe de force de la Figure III-11 peut être décomposée en deux parties :

- Dans un premier temps (Zone 1), la force mesurée décroît quasi linéairement avec le déplacement imposé jusqu'à un minimum correspondant à la force de démoulage.
- Pour des déplacements supérieurs (Zone 2), la force croît jusqu'à zéro, avec la perte progressive de contact entre le moule et la résine.

Lorsqu'un système constitué d'un adhésif placé entre deux substrats rigides considérés comme indéformables est soumis à des contraintes mécaniques, différents phénomènes se produisent [230] :

- Une partie de l'énergie fournie est stockée par le polymère sous la forme d'énergie élastique. Le polymère se déforme de façon réversible sous la contrainte.
- Une partie de l'énergie fournie est dissipée de façon irréversible sous la forme de déformations plastiques du polymère.

Néanmoins, lorsque la contrainte dépasse un seuil critique, des fractures se propagent au sein du matériau, permettant ainsi d'abaisser l'énergie du système [231]. Ces fractures peuvent se produire au sein de l'adhésif – ici la résine – et il s'agit alors de rupture cohésive, ou au niveau de l'interface entre l'adhésif et l'un des substrats et il s'agit alors de rupture adhésive. Sur un même échantillon, les deux types de ruptures peuvent coexister, et la rupture est alors dite

« mixte » [232]. Dans ce cas, la surface séparée présente à la fois des zones contaminées et des zones non contaminées. La Figure III-12 représente ces différents modes de rupture.



Figure III-12. Modes de rupture au sein de l'adhésif lors de l'application d'une contrainte sur un empilement.

Dans le cas de démoulage pour la nano-impression, la séparation idéale est espérée adhésive, de sorte à maintenir l'intégralité des motifs reproduits sur le substrat sans contamination du moule. Dans ce cas, les fractures doivent se produire exclusivement au niveau de l'interface entre la résine et le moule. Ainsi, dans le cas d'un démoulage efficace, la propagation de fractures coïncide avec une diminution de la surface de contact entre le moule et la résine.

Cependant, ces fractures se propagent de façon non contrôlable et donc non reproductible entre plusieurs essais [233]. Ainsi, le calcul du travail d'adhérence rend effectivement compte de l'énergie à fournir pour séparer le moule de la résine, mais les propagations non contrôlées des fractures et la perte de contact associées à cette séparation rendent la mesure du travail non reproductible.

Une solution qui semble intéressante pour pallier ce manque de reproductibilité serait de limiter le calcul du travail d'adhérence à la zone de décroissance quasi linéaire de la mesure de la force. Cela correspond à une limitation du travail pour la gamme de hauteurs de démoulage entre 0 et la hauteur pour laquelle le minimum de force est obtenu (Zone 1 sur la Figure III-11). Toutefois, même dans cette zone, la croissance de fracture peut se produire pour abaisser l'énergie fournie au système. De telles propagations se traduisent par une légère remontée de la force mesurée, dans la phase de décroissance. Une telle remontée est présente dans la Figure III-11 autour d'une hauteur de déplacement de 7 u.a. Cela modifie l'équilibre énergétique du système et risque ainsi d'introduire un manque de reproductibilité des calculs. Lors de la mise au point de la méthode de calcul énergétique de l'adhérence sur le *stepper EVG-770*, l'adhérence a dans un premier temps été calculée en considérant l'intégralité de la zone 1, mais les valeurs obtenues ne convergeaient pas.

L'alternative proposée ici est donc de limiter le calcul du travail d'adhérence à la plage pour laquelle les fractures ne sont pas ressenties par les capteurs. Pour la courbe de forces précédente, cette limitation correspond alors à la zone colorée en orange dans la Figure III-13. Dans la suite de ce manuscrit, cette limitation du travail d'adhérence sera nommée « travail surfacique de primo-fracture », et correspond à l'énergie à fournir au système pour générer la propagation de la première fracture détectable par le capteur au sein de l'empilement, par unité de surface de contact initial.

Les matériaux développés pour la nano-impression étant espérés antiadhésifs, cette fracture devrait se produire au niveau de l'interface moule/résine, si bien que les valeurs du travail d'adhérence ainsi calculé devraient être typiques des systèmes moule/résine considérés.



Figure III-13. Limitation du travail d'adhérence à la zone de primo-fracture pour un unique capteur i.

Pour un capteur unique *i*, cette limitation est définie de la façon suivante :

$$W_{primo-fracture}^{i} = \frac{1}{S_0} \int_0^{h_{p-f}^{i}} -F_i(h). dh \qquad (Équation III-20)$$

Dans cette équation, h_{p-f}^{i} correspond pour le capteur i au déplacement qui génère la première fracture détectable (voir Figure III-13). Pour le traitement des courbes de forces expérimentales obtenues sur le *stepper EVG-770*, ce déplacement est défini comme le premier point de mesure qui précède immédiatement une remontée ou une stagnation de la force mesurée. Mathématiquement, h_{p-f}^{i} est définie comme la hauteur de déplacement du capteur i qui correspond au premier point de mesure n_i vérifiant l'Équation III-21 suivante :

$$F_i(n_i) \le F_i(n_i + 1)$$
 (Équation III-21)

La généralisation de l'Équation III-20 pour le stepper et ses trois capteurs est alors donnée par l'Équation III-22 suivante :

$$W_{primo-fracture}_{surfacique} = \frac{1}{S_0} \sum_{\substack{3 \text{ capteurs } i \\ 3 \text{ capteurs } i}} \int_0^{h_{p-f}^i} -F_i(h). dh \qquad (Équation III-22)$$

Pour cette définition, plusieurs hypothèses sont admises pour la zone de déplacement considérée dans le calcul du travail :

- Les déformations liées aux contraintes imposées se produisent uniquement dans le film de résine : les substrats de silicium et de quartz ainsi que les matériaux de moules sont considérés indéformables.
- Compte tenu des faibles rugosités des moules, la surface effective de contact entre le moule et la résine est considérée comme égale à la surface de contact macroscopiquement observée. En l'absence de fractures au sein de l'empilement, cette surface reste constante dans la gamme de mesures utilisées pour le calcul.

En pratique, les forces liées au démoulage sont mesurées et enregistrées par les trois capteurs. Le calcul du travail d'adhérence de primo-fracture est ensuite réalisé par une routine développée à cet effet sous le logiciel Matlab. Cependant, pour définir le travail surfacique, il est nécessaire de mesurer avec précision la surface de contact effective entre le moule et la résine puisque celle-ci varie suivant les impressions.

b) Détermination de la surface de contact

Le *stepper* EVG dispose d'une caméra CCD qui permet de visualiser la surface de contact entre le moule et la résine. En traitant les images obtenues par cette caméra, connaissant la surface de la zone active du moule, il est possible de déterminer la surface de contact, comme présenté dans la Figure III-14.



Figure III-14. Image typique prise au travers d'un moule par la caméra du stepper EVG (a) et délimitations des différents éléments (b).

Pour chaque impression considérée, un traitement soigneux de ces images a été réalisé. À cet effet, la fraction de surface de contact a été déterminée en calculant le rapport entre le nombre de pixels de la surface de moule en contact avec la résine et le nombre de pixels correspondant à la totalité de la surface active du moule. Pour la Figure III-14 précédente, la surface de contact correspond à 65 % de la surface active du moule, soit 0.65 cm².

c) Application dans le cas d'un moule de quartz traité Optool

Dans un premier temps, pour éprouver cette technique de calcul, de multiples tests ont été réalisés pour les couples *Optool*-NILTM et *Optool*-NIF.

Après chaque impression, le moule de quartz traité *Optool* a été soigneusement nettoyé dans un bain contenant de l'acétone et de l'isopropanol en vue de nettoyer toutes les traces éventuelles de résine collée en sa surface. Compte tenu de la dégradation probable du traitement *Optool* au cours d'impressions successives, en lien avec les radicaux issus des résines [203], celui-ci a été renouvelé toutes les dix impressions pour minimiser ce vieillissement et pour pouvoir négliger son impact sur les mesures obtenues.

Pour réaliser ce renouvellement, le moule subit un nettoyage par plasma d'oxygène et d'argon afin d'oxyder et retirer les molécules d'*Optool* greffées. Le moule est ensuite nettoyé pendant 30 min dans un bain de mélange piranha (eau oxygénée/acide sulfurique) pour retirer toutes les traces éventuelles d'*Optool*. Une nouvelle application du traitement antiadhésif est ensuite réalisée.

Les valeurs de travaux de primo-fracture obtenues pour ce moule sont tracées en fonction de la surface de contact, pour les deux résines considérées insolées 60 secondes, dans la Figure III-15 suivante :



Figure III-15. Travail de primo-fracture calculé pour le couple Optool-NILTM (a) et pour le couple Optool-NIF (b) en fonction de la surface de contact entre le moule et la résine, pour un temps d'insolation de 60 secondes.

La courbe obtenue pour des impressions réalisées sur la résine NILTM (Figure III-15 (a)) montre une linéarité entre le travail mesuré et la surface de contact. Le coefficient de détermination R² de régression linéaire vaut 0.872. Ainsi, malgré la variation importante des surfaces de contact

observées, il est possible de déterminer avec une bonne corrélation un lien entre l'adhérence pratique et la surface de contact.

La pente de la droite d'interpolation permet d'extrapoler le travail surfacique de primo-fracture. Pour le couple *Optool*-NILTM, le travail surfacique de primo-fracture vaut donc 1.40 mJ/m² avec une incertitude de 0.18 mJ/m².

Dans des conditions expérimentales identiques, pour le système *Optool*-NIF, les résultats sont rapportés dans la Figure III-15 (b). Pour ce système moule/résine, une bonne corrélation entre la surface de contact et le travail de primo-fracture est également obtenue, avec un coefficient de détermination R² de régression linéaire valant 0.963. Le travail de primo-fracture surfacique ainsi déterminé vaut 0.38 mJ/m², avec une incertitude de 0.026 mJ/m².

d) Impact du temps d'insolation de la résine sur le travail surfacique de primo-fracture

Les travaux surfaciques de primo-fracture ont été calculés pour différents temps d'insolation, entre 5 et 180 secondes pour les deux résines considérées, imprimées par le moule de quartz ayant subi un traitement *Optool*. Les valeurs obtenues en fonction des temps d'insolation de la NILTM et de la NIF sont regroupées dans la Figure III-16 après extrapolation pour une surface de contact de la totalité de la zone active du moule.



Figure III-16. Impact du temps d'insolation des résines NILTM et NIF sur les valeurs du travail surfacique de primo-fracture.

Les mesures réalisées montrent peu de variation du travail surfacique de primo-fracture selon la durée d'insolation. Pour la résine NILTM, les valeurs oscillent autour de 1.4 mJ.m⁻², et autour de 0.38 mJ.m⁻² pour la NIF.

Dans sa thèse [214], P. Voisin qui a développé la résine NILTM a étudié la sensibilité de cette résine. Elle a montré qu'une dose d'exposition de 2 mJ/m⁻² est suffisante pour réticuler la résine. Ainsi, avec la source UV du *stepper*, dont la puissance est estimée est de 7.8 mW.cm⁻², la durée d'exposition nécessaire pour réticuler la résine est inférieure à la seconde. Ainsi, dans la gamme de durées d'insolation explorée, l'invariance des valeurs de travaux surfaciques de primo-

fracture est liée au fait que la résine est intégralement réticulée pour chacun des points de mesure.

Pour la résine NIF, l'absence de variation des valeurs des travaux en fonction des temps d'insolation laisse supposer que cette résine est également très sensible et qu'elle est réticulée sur toute la gamme de temps d'insolation explorée.

Dans la suite de ce chapitre, le temps d'exposition aux ultraviolets a été fixé à 60 secondes. Compte tenu de l'absorption des ultraviolets par les matériaux de moules, la dose reçue par la résine sera plus faible qu'avec le moule de quartz. De plus, la puissance de la lampe n'est qu'une puissance estimée sur une source similaire disponible au LTM. Le choix d'une durée de 60 secondes permet donc d'assurer que la résine sera pleinement réticulée même si la lampe vieillit et perd en puissance.

e) Travaux surfaciques de primo-fracture des moules alternatifs développés

De la même façon que pour le moule de quartz traité *Optool*, les autres matériaux ont été imprimés sur les deux résines, avec un nettoyage systématique entre les impressions successives. Les valeurs des travaux surfaciques de primo-fracture des différents couples moule/résine obtenus pour des temps d'insolation de 60 secondes sont présentées dans le Tableau III-7.

	Travail vis-à-vis de la NILTM (mJ.m ⁻²)	Travail vis-à-vis de la NIF (mJ.m ⁻²)
Optool	1.40 ± 0.18	0.38 ± 0.026
DLC	1.81 ± 0.23	0.40 ± 0.029
F-DLC	1.79 ± 0.37	0.50 ± 0.099
SiC	1.37 ± 0.39	0.55 ± 0.16
F-SiC	1.27 ± 0.34	0.55 ± 0.097

Tableau III-7. Travaux surfaciques de primo-fracture des différents systèmes moule/résine étudiés pour un temps d'insolation de 60 secondes.

f) Conclusions

En pratique, la mesure d'une adhérence expérimentale est toujours supérieure à l'adhérence thermodynamique, du fait de phénomènes de dissipation énergétique [234]. En effet, les polymères ne sont pas parfaitement élastiques, si bien qu'une partie de l'énergie fournie pour séparer l'interface est dissipée du fait de déformations inélastiques des polymères.

Cela est vrai lorsque l'intégralité du travail énergétique fourni au système est considérée. Ici, les valeurs expérimentales des travaux de primo-fracture (de 1.3 à 1.8 mJ.m⁻² pour les matériaux imprimés sur la NILTM, et de 0.38 à 0.55 J.m⁻² sur la NIF) sont inférieures aux valeurs

thermodynamiques (44 à 94 mJ.m⁻² pour la NILTM et 30 à 65 mJ.m⁻² pour la NIF) ce qui est expliqué par le fait que seule une fraction du travail d'adhérence est considérée dans le calcul.

Pour les matériaux imprimés sur la résine NIF, il y a une assez bonne corrélation entre l'adhésion thermodynamique et l'adhérence pratique, mais avec une augmentation très faible de l'adhérence pratique avec l'adhésion thermodynamique. Pour les matériaux imprimés sur la NILTM, les conclusions sont plus délicates du fait des grandes barres d'erreur.

Pour chacune des résines considérées (voir Figure III-17), les valeurs d'adhérence sont proches pour les différents matériaux de moules. Malgré leur énergie de surface élevée, les DLC, F-DLC, SiC et F-SiC présentent des travaux de primo-fracture similaires au moule traité *Optool*. La différence est visible lorsque les performances d'un matériau sont comparées pour des résines différentes. Ici, les valeurs obtenues sont environ trois fois plus faibles avec la résine NIF, dont la composition est optimisée pour limiter l'adhérence.



Figure III-17. Comparaison des travaux d'adhésion thermodynamique issus du Tableau III-5 et des travaux surfaciques de primo-fracture issus du Tableau III-7, pour les différents systèmes moule/résine étudiés.

Il n'existe pas d'étude portant sur la quantification de l'adhérence des matériaux F-DLC, SiC et F-SiC en UV-NIL, même si la reproduction de motifs a été réalisée avec succès pour le DLC sur une résine époxy SU-8 [72] et le F-DLC sur une résine non divulguée [80].

Une précédente étude [119] portant sur l'utilisation d'un moule de DLC non dopé, utilisé pour de la nano-impression assistée par ultraviolets sur des résines de chimie acrylate ou vinylique a démontré un comportement similaire : l'adhérence moule/résine est comparable que le moule soit en DLC ou traité par des fluorosilanes (molécule commerciale *Cytonix FSD 4500*). Ce comportement est attribué à l'inertie chimique du DLC vis-à-vis de la réaction de photopolymérisation.

Une autre étude aboutit aux mêmes conclusions [212] et affirme que pour fabriquer des moules de nano-impression durables, une faible énergie de surface n'est pas un paramètre pertinent, mais plutôt qu'une faible réactivité est nécessaire.

Les travaux de primo-fracture mesurés vont dans ce sens : les matériaux de moules développés sont connus pour leur inertie chimique et donnent des travaux d'adhérence situés dans la même gamme que pour le traitement *Optool*. Ainsi, le dopage au fluor n'aboutit pas à des matériaux notablement plus antiadhésifs que leurs pendants non dopés, mais leur meilleure transmission dans le domaine des ultraviolets (voir Chapitre II) en fait des matériaux plus performants pour réduire les temps d'exposition et réduire le coût de procédé global de nano-impression.

Cependant, ces travaux d'adhérence de primo-fracture ont été mesurés pour des séries de premières impressions. Pour rendre compte de l'évolution de ces travaux d'adhérence au fur et à mesure de l'utilisation des moules, des impressions en série seraient nécessaires. Cela n'a été possible qu'avec l'*Optool* après une mise à jour majeure de l'équipement d'impression. Une dégradation de l'outil au cours du temps a empêché d'étendre l'étude aux autres matériaux par la suite.

V. Étude d'impressions successives.

En 2013, une mise à jour majeure du *stepper EVG-770* a été réalisée par l'équipementier. La procédure d'approche du moule vers la résine a été modifiée de sorte à permettre d'obtenir de façon systématique un contact parfait entre le moule et la résine en limitant l'écart maximum de force entre les capteurs. La lampe UV, arrivée en fin de vie après 1500 heures d'utilisation a également été remplacée à cette occasion.

Cependant, après cette mise à jour, le porte-substrat électrostatique vieillissant (voir Figure III-18) n'a plus permis d'assurer un maintien satisfaisant des plaquettes de silicium. Pour des impressions réalisées sous vide, lors de la phase de démoulage, le substrat de silicium se désolidarisait systématiquement du porte-substrat et restait collé au moule. Les impressions présentées dans cette partie ont donc été réalisées à pression atmosphérique, avec le risque de modifier le processus chimique de polymérisation.



Figure III-18. Porte-substrat électrostatique dégradé. Une oxydation de la moitié de la surface est présente et limite l'efficacité du maintien des substrats de silicium.

En effet, la présence d'oxygène peut inhiber la polymérisation des acrylates parce qu'une partie des radicaux formés réagit avec l'oxygène au lieu de participer à la polymérisation [235]. Des essais ont néanmoins montré que l'exposition à une minute d'ultraviolets permettait de réticuler les résines.

Compte tenu de toutes ces modifications logicielles et matérielles, il a été décidé d'éprouver le *stepper* mis à jour en commençant par un cas précédemment étudié au LTM [70], [203], [211], [236] : le vieillissement de *l'Optool* lors d'impressions UV sur la résine NILTM, l'objectif étant d'étudier l'impact du vieillissement de *l'Optool* sur les forces de démoulage mesurées par l'intermédiaire de cet outil.

Cette campagne de mesures a été la dernière à pouvoir être réalisée avant que le porte-substrat ne devienne définitivement inutilisable et que le LTM ne mette un terme au contrat de développement commun avec EVG en leur retournant l'équipement.

1. Vieillissement de l'Optool en impressions sur la résine NILTM

Une série de 230 impressions a été réalisée avec un moule de quartz traité *Optool*, imprimé sur la résine NILTM. Les impressions ont été réalisées de façon successive sans nettoyage intermédiaire, en *step-and-repeat*. Les impressions ont été réalisées à pression atmosphérique. Les forces d'impression ont été fixées à 15 N pour chacun des actionneurs. À différentes reprises au cours de la série d'impressions, le moule a été retiré du *stepper EVG*, et son énergie de surface a été calculée à partir des angles de contact obtenus pour les trois liquides de référence. Les énergies de surface obtenues sont regroupées dans la Figure III-19.

Initialement, le moule présentait une énergie de surface de 9.90 mN/m. Durant les 15 premières impressions, l'énergie de surface a augmenté de façon quasi linéaire pour atteindre une valeur de 33.8 mN/m après 15 impressions. Par la suite, l'augmentation de l'énergie s'est poursuivie, mais de façon moins marquée pour atteindre une valeur de 41.1 mN/m à la fin de la série de 230 impressions.



Figure III-19. Évolution de l'énergie de surface du moule de quartz traité Optool au cours d'impressions UV successives sur la résine NILTM.

Cette augmentation de l'énergie de surface du moule traduit la dégradation du traitement antiadhésif au cours des impressions, en lien avec l'attaque des fluorosilanes du moule par les radicaux photo-initiés de la résine. La tendance observée ici est similaire et présente des valeurs d'énergies de surface quasi identiques aux études précédentes du LTM, qu'elles aient été réalisées sous vide [211] ou à pression atmosphérique [203].

2. Impact du vieillissement de l'Optool sur les forces de démoulage

Dans cette série d'impressions, un contact parfait de l'intégralité de la zone active du moule sur la résine a systématiquement été obtenu. Cela a permis d'obtenir des forces de démoulage pertinentes, issues de profils de forces similaires à ce qui était présenté dans la Figure III-8. Les forces de démoulages obtenues pour les 110 premières impressions sont regroupées dans la Figure III-20 (a) suivante :



Figure III-20. Forces de démoulage mesurées pour le couple Optool-NILTM sur le stepper EVG-770 pour les impressions 1 à 110 (a) et valeurs obtenues sur un stepper NPS 300, d'après [203] (b).

Les mesures obtenues pour les quinze premières impressions sont assez bruitées. Cette grande variation des mesures peut en partie être liée au retrait fréquent du moule de l'outil lors des premières impressions afin de procéder à la mesure des énergies de surface, avec le risque de modifier le parallélisme entre le moule et la plaque à imprimer lors de la remise en place du moule. Par la suite, les mesures des énergies de surface ont été plus espacées ce qui a permis de limiter la dispersion des mesures des forces de démoulage.

Les valeurs suivantes montrent ensuite une légère tendance de croissance jusqu'à l'impression 110. Dans une étude précédente, A. Francone a réalisé des impressions successives d'un moule de quartz traité *Optool* sans structures sur la résine NILTM à l'aide d'un *stepper NPS 300*. Cette série comprenait 110 impressions réalisées sous pression atmosphérique (voir Figure III-20 (b)). Malgré un facteur 3 entre les valeurs de forces obtenues dans les deux cas, une tendance similaire se dégage pour la gamme d'impressions 15 à 110.

Dans les deux cas, les forces augmentent linéairement au cours des impressions, et avec une pente similaire, puisque pour les impressions réalisées sur le *stepper NPS*, l'augmentation de la force de démoulage est de 11 % contre 15 % d'augmentation pour les forces obtenues sur le *stepper EVG*. Le vieillissement du traitement *Optool* mis en évidence par la mesure des énergies de surface est ainsi confirmé par la mesure des forces de démoulage, qui augmentent au cours des impressions. Ainsi, malgré l'utilisation de deux équipements différents, ce qui explique les écarts de valeurs observés, des tendances similaires se dégagent pour ces deux études.

3. Fin d'utilisation possible du stepper EVG-770

Les impressions sur le *stepper EVG-770* ont ensuite été poursuivies jusqu'à l'impression 230. Les forces de démoulage obtenues pour l'intégralité de la série d'impressions sont présentées dans la Figure III-21.



Figure III-21. Forces de démoulage mesurées sur le stepper EVG lors de 230 impressions successives d'un moule traité Optool sur la résine NILTM.

Après 130 impressions, les valeurs obtenues sont de plus en plus bruitées jusqu'à la fin de la série d'impressions. Ces variations dans les mesures sont attribuées à la dégradation de plus en plus visible du porte-substrat.

Pour valider cette hypothèse, des essais d'impressions ont été réitérés dans des conditions expérimentales identiques après renouvellement du traitement *Optool*. Seule la routine d'impressions a été modifiée pour suivre le parcours présenté dans la Figure III-22 (a). Les forces de démoulage obtenues sont présentées dans la Figure III-22 (b) pour cette routine d'impressions réalisée sur cinq plaquettes de silicium en impressions successives sans nettoyage du moule.



Figure III-22. Routine d'impression suivie pour mettre en évidence le vieillissement du portesubstrat (a) et impact de la position de la puce imprimée sur la force de démoulage obtenue (b).

Les tendances observées lors de la série précédente ne sont plus retrouvées. Il faut regarder les forces de démoulage obtenues pour une même puce sur plusieurs substrats pour retrouver la tendance d'augmentation des forces de démoulage. Il y a un fort impact de la position d'impression sur la force de démoulage obtenue. Compte tenu du vieillissement du portesubstrat et de son impact sur la mesure des forces de démoulage, les valeurs obtenues ne sont plus fiables et ne permettent plus de qualifier de façon pertinente le comportement des matériaux.

Les essais d'impressions sur le *stepper* ont donc pris fin. Le partenariat entre EVG et le LTM s'est terminé et l'outil a été retourné au constructeur. Les matériaux développés au LMN n'ont malheureusement pas pu être testés en impressions successives sur cet équipement.

4. Validation du modèle de calcul du travail surfacique de primo-fracture

Pour la série d'impressions exploitable du moule traité *Optool* imprimé sur la résine NILTM, les travaux surfaciques de primo-fracture ont été calculés en vue de comparer les tendances aux valeurs de forces de démoulage. Pour une comparaison plus aisée, les valeurs des forces de démoulage sont reproduites dans la Figure III-23 (a), tandis que la Figure III-23 (b) présente les travaux de primo-fracture au cours des impressions successives.

Les tendances obtenues avec les calculs des travaux surfaciques de primo-fractures concordent très bien avec ce qui est obtenu directement avec les forces de démoulage mesurées directement par le *stepper*.

Le modèle développé permet donc de donner avec une bonne confiance une tendance quantitative de l'adhérence entre les moules et les résines.



Figure III-23. Comparaison des forces de démoulage (a) et du travail surfacique de primofracture (b) lors d'impressions successives dans le cas Optool-NILTM.

5. Conclusions

Après la venue d'une équipe d'EVG et une mise à jour de l'équipement et l'optimisation du de la procédure d'approche du moule en 2013, des résultats pertinents ont pu être obtenus en impressions successives. L'impression d'un grand nombre de puces en *step-and-repeat* d'un moule de quartz traité *Optool* sur la résine NILTM a permis de retrouver des résultats précédemment obtenus au LTM par A. Francone. Ces tendances confirment la pertinence de l'utilisation d'un tel outil fonctionnel pour étudier le vieillissement de matériaux en nano-impression assistée par ultraviolets. Malheureusement, cette mise à jour majeure est arrivée trop tard pour permettre l'étude des matériaux développés au LMN. La fin du partenariat et la dégradation du porte-substrat ont mis un terme à cette étude des impressions successives.

Cependant, l'étude du vieillissement de l'*Optool* sur la résine NILTM a permis de valider *a posteriori* le modèle de calcul du travail surfacique de primo-fracture développé lorsque le fonctionnement du *stepper* ne permettait pas d'obtenir un contact satisfaisant et reproductible entre la zone active des moules et les résines.

Ainsi, cette méthode de calcul permet d'évaluer de façon quantitative l'énergie d'adhérence entre un moule et une résine, indépendamment de la qualité du contact entre les deux surfaces, et son utilisation pourrait être étendue à d'autres équipements de nano-impression, ou même pour d'autres applications qui nécessitent de quantifier l'adhérence.

VI. Conclusions du Chapitre III.

Dans ce chapitre, les premières mesures d'adhérence des matériaux sur les résines ont été effectuées sur un outil d'impression non robuste qui ne permettait pas d'obtenir des forces de démoulage pertinentes. Ces limites matérielles de l'équipement ont nécessité une analyse plus

poussée des courbes de démoulage. À travers une approche énergétique de l'adhérence, il a ainsi été possible de déterminer une grandeur permettant de comparer le comportement des différents matériaux pour une première impression. Cette méthode de calcul a ensuite pu être validée avec un cas standard connu du laboratoire, une fois l'équipement d'impression mis à jour.

Pour la première fois, le SiC et le F-SiC ont été utilisés en impression UV, et leurs performances en terme d'adhérence ont été évaluées. De même, si l'adhérence du DLC avait déjà été évaluée en nano-impression UV, celle du F-DLC a été mesurée ici pour la première fois.

Les résultats présentés ici constituent donc la première étude quantifiant de façon comparative les propriétés antiadhésives du DLC et de son pendant fluoré, et du SiC et de sa version fluorée.

Du fait de l'inertie chimique de ces matériaux, leurs performances antiadhésives sont du même ordre que le moule de référence constitué d'un quartz traité *Optool*. Le dopage au fluor n'a pas d'influence notable sur les performances antiadhésives des moules. Cependant, compte tenu de l'amélioration de la transmission des ultraviolets lors du dopage au fluor, les versions fluorées pourront trouver un intérêt si le temps d'insolation est un critère important.

Ainsi, pour une résine donnée, les différents matériaux ne présentent pas de différences notables en ce qui concerne leurs propriétés antiadhésives, mais le choix d'une résine optimisée permet de réduire l'adhérence. Ici, la NIF a permis de diviser les travaux de primo-fracture d'un facteur de 3 par rapport à la résine NILTM. L'adhérence est donc un phénomène qui dépend à la fois de la chimie du moule et des propriétés mécaniques et chimiques de la résine. C'est donc le choix d'un système moule/résine qui est à prendre en considération.

Chapitre IV.

Étude du collage des matériaux en impressions thermiques successives sur la presse *Obducat Eitre 6*

Introduction

Lorsque le stepper EVG est devenu définitivement inutilisable, les expériences de cette thèse ont été orientées vers un second outil de nano-impression : une presse Obducat Eitre 6.

Cette presse a permis de poursuivre l'étude sur le collage des moules non structurés en nanoimpression, en abordant le volet de la nano-impression thermique. La presse Obducat a permis de réaliser les impressions, et les mesures d'adhérence ont ensuite été réalisées ex-situ par la méthode de la lame de rasoir.

Des caractérisations de surface réalisées au cours des séries de 40 impressions ont permis d'évaluer le collage de résine sur les moules durant les impressions thermiques successives. Enfin, l'utilisation de moules structurés a permis d'étudier les performances lithographiques des moules développés.

I. Démarche expérimentale.

Avec l'arrêt définitif du *stepper EVG-770*, une alternative pour poursuivre l'étude de l'adhérence des matériaux a été trouvée. Via la *Plateforme Technologique Amont*, une plateforme grenobloise gérée par le CEA et le CNRS, le LTM peut accéder à un second outil de nano-impression : une presse *Obducat Eitre-6*. Cette presse a permis de continuer l'étude expérimentale des propriétés antiadhésives des moules développés au LMN, en explorant le cas de la nano-impression thermique.

Cette étude s'est concentrée sur l'étude d'impressions successives des matériaux développés au LMN, pressés sur des films de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Compte tenu de l'absence de dispositif de démoulage intégré sur la presse *Obducat*, c'est la méthode de la lame de rasoir qui a été choisie pour quantifier l'adhérence des différents matériaux en impressions successives.

Les moules utilisés sont constitués de substrats fins : des plaquettes fines de silicium ou de quartz, de 525 µm d'épaisseur et de 100 mm de diamètre, afin que l'épaisseur de l'empilement moule/substrat ne dépasse pas la limite de 5 mm imposée par l'équipement d'impression. L'avantage de ces substrats fins est qu'ils sont compatibles avec une utilisation sur les spectromètres photo-électroniques X du laboratoire. Une analyse de surface des moules au cours des impressions successives avec une telle technique de caractérisation permet d'évaluer la contamination des surfaces des moules au cours des procédures d'impression. Cependant, ces mesures restent très locales du fait de la faible surface analysée et peuvent ne pas rendre compte d'une contamination en dehors de la zone analysée. Ce même phénomène peut se produire lors de la mesure des angles de contact des différents liquides : les gouttes ont une surface faible et donc les mesures rendent compte d'un état de surface local.

Pour pallier cette limite et étudier la contamination éventuelle des moules sur de grandes surfaces, l'incorporation d'une molécule fluorescente dans la résine a été envisagée.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre – sauf indication contraire – ont été obtenus avec des moules constitués de fines plaquettes de quartz, de 525 µm d'épaisseur et de 100 mm de diamètre. Sur ces substrats, un film mince de 80 nm des matériaux développés au LMN a été déposé. Les impressions sont réalisées en configuration « pleine plaque ».

1. Présentation de la presse Obducat Eitre-6

La presse *Eitre-6* (voir Figure IV-1) est un outil de nano-impression commercialisé par la société suédoise *Obducat*. Elle dispose d'une platine chauffante permettant de réaliser des procédures de nano-impression thermique. La dimension maximale des substrats compatibles est de 15 centimètres de diamètre, et l'épaisseur de l'empilement – constitué du moule et du substrat recouvert de résine – ne peut excéder 5 mm [237].



Figure IV-1. Photographie de la presse Obducat Eitre-6.

La pression pneumatique qui peut être appliquée s'étend sur une gamme de 6 à 70 bars. Cette pression est appliquée sur l'empilement moule/résine/substrat par l'intermédiaire d'une membrane de conformité qui doit être placée sur cet empilement avant la procédure d'impression. Cette membrane est un film polymère fournie par le fabriquant *Obducat*. Elle peut être utilisée pour des températures d'impression inférieures à 170°C. Pour des températures supérieures, c'est un film d'aluminium qui est utilisé. La Figure IV-2 illustre la procédure de nano-impression thermique sur la presse *Obducat Eitre-6*.

Cet outil d'impression ne dispose pas de module dédié pour assurer la séparation du moule et du substrat. Cette étape doit donc se faire *ex-situ* sur un autre dispositif ou à la main.

2. Conditions d'impression sur la presse Obducat Eitre-6

Le PMMA choisi pour réaliser les impressions a été fourni par *MicroChem* et présente une masse moléculaire de 950 kg/mol. Le solvant de dilution est l'anisole. Les impressions ont été réalisées sur des films de 130 nm d'épaisseur couchés sur des substrats de quartz. Cette épaisseur a été obtenue par enduction centrifuge pour une vitesse de rotation de 3000 tr/min. Après enduction, les substrats subissent un recuit de 2 minutes sur une plaque chauffante à 150°C, de sorte à évaporer le solvant.

L'épaisseur choisie ici est inférieure à celle utilisée au chapitre précédent sur le *stepper*. Des films épais avaient été utilisés en UV-NIL en vue d'optimiser la surface de contact entre le moule et la résine. Sur la presse *Obducat*, les substrats utilisés sont fins et présentent ainsi une certaine déformabilité, qui, sous l'effet de la pression pneumatique appliquée, permet d'assurer un contact conforme du moule sur le substrat.

La température d'impression a été fixée à 140°C, soit une température supérieure à la température de transition vitreuse de ce polymère thermoplastique, qui est de 105°C [238].

Les conditions expérimentales sont ainsi identiques à celles adoptées par A. Francone [203] sur le *stepper NPS 300*, à la différence que la pression qu'il appliquait était de 5 bars. Cette pression étant inaccessible sur la presse *Obducat*, c'est la pression minimale de 6 bars, liée à l'installation de l'équipement, qui a été utilisée.



La procédure d'impression se déroule de la façon suivante, comme l'illustre la Figure IV-2 :

Figure IV-2. Illustration du procédé d'impression thermique sur la presse Obducat Eitre-6 : Insertion de l'empilement à presser et de la membrane de conformité (a), réalisation d'un vide primaire sous la membrane et mise en route du système de chauffage (b), application de la pression pneumatique lorsque la consigne de température est atteinte (c), et empilement pressé obtenu en fin de procédure (d).

- L'empilement constitué du substrat recouvert de résine et du moule est placé sur le porte-substrat de la presse : le substrat recouvert du film de résine est placé sur la platine chauffante et le moule est disposé sur le substrat. Le film plastique de conformité est placé par-dessus cet empilement et est maintenu par une pression mécanique du bâti sur le porte-substrat. Cette configuration est présentée dans la Figure IV-2 (a).
- Un vide primaire est réalisé dans la partie inférieure de la chambre d'impression, entre le porte-substrat et la membrane plastique de conformité. Sous l'effet de cette pression réduite, la membrane se déforme pour venir épouser la forme de l'empilement, comme l'illustre la Figure IV-2 (b). Le chauffage est ensuite réalisé par le bas via la platine chauffante jusqu'à l'atteinte de la consigne de température de 140°C.
- Lorsque la température de consigne est atteinte, après un délai d'attente de 15 secondes, une pression pneumatique est appliquée dans la zone supérieure de la chambre d'impression. Cette pression génère une force d'impression, appliquée sur le moule via la membrane de conformité (voir Figure IV-2 (c)). Cette pression est maintenue durant le temps préalablement défini par l'utilisateur. Ici ce temps est fixé à 100 secondes.

 La platine inférieure est alors refroidie par un circuit d'eau. Lorsque la température de démoulage définie par l'utilisateur (35°C) est atteinte, la pression pneumatique est arrêtée et l'empilement peut être manuellement déchargé en vue d'être démoulé (voir Figure IV-2 (d)).

La Figure IV-3 indique les profils de température et de pression pneumatique appliquées au substrat durant le procédé.



Figure IV-3. Profils de pression et de température appliqués à l'empilement moule/résine/substrat durant le procédé d'impression thermique réalisé sur la presse Obducat Eitre-6.

Dans un souci de reproductibilité des expériences, une fois l'empilement sorti de la presse *Obducat*, celui-ci a été posé quelques minutes sur une table métallique, afin qu'il atteigne la température ambiante. Ensuite, le démoulage a été réalisé par la méthode de la lame de rasoir.

3. Mesure de l'énergie de démoulage par la méthode de la lame de rasoir a) Principe de la méthode

La méthode de la lame de rasoir ou méthode DCB – pour *Dual Cantilever Beam* – est une technique d'évaluation de l'énergie d'interface d'un empilement constitué de deux surfaces maintenues par un adhésif, et rend compte de l'énergie de séparation pour une rupture selon le mode l décrit au Chapitre III.



Figure IV-4. Représentation du test de la lame de rasoir. Dans l'idéal pour la nano-impression, la séparation doit se faire à l'interface moule-adhésif, contrairement à ce qui est représenté dans ce schéma.

Le cas considéré par cette méthode est dérivé de la géométrie présentée par l'équipe de Maszara [239] : deux plaquettes de silicium de module de Young E et d'épaisseur d sont collées à l'aide d'un adhésif fin. L'empilement présente ainsi une géométrie symétrique comme le représente la Figure IV-4. L'insertion d'une lame d'épaisseur y connue à l'interface génère des contraintes dans l'adhésif en induisant une déformation des plaquettes de silicium. Sous l'effet de ces contraintes, des fractures sont générées et se propagent dans l'adhésif pour minimiser l'énergie mise en jeu par ces contraintes. Une fois l'équilibre énergétique atteint, l'adhésif présente une fracture de longueur macroscopique L directement liée à l'énergie de démoulage Γ selon l'Équation IV-1 suivante :

$$\Gamma = \frac{3}{16} \cdot \frac{Ed^3y^2}{L^4}$$
 (Équation IV-1)

Cette équation est valide dans le cas d'empilements symétriques constitués de deux plaquettes de dimensions identiques, et constituées du même matériau.

Une variante de cette méthode ne considère pas l'insertion d'une lame au sein de l'empilement, mais repose sur l'application d'un déplacement vertical de séparation des deux plaquettes, ce qui génère l'ouverture de la fracture [119], [212]. La longueur de la fracture observée en fonction du déplacement imposé permet de calculer l'énergie de démoulage.

b) Mise en œuvre de la méthode

Dans le souci d'obtenir les valeurs les plus reproductibles possible pour la mesure des énergies d'adhérence par la lame de rasoir, un protocole expérimental a été défini puis suivi scrupuleusement pour les mesures réalisées par la suite.

Un dispositif de démoulage par la méthode de la lame de rasoir a été fabriqué au LTM. Une photographie de cet outil est présentée dans la Figure IV-5. Cet outil ne permet pas de réaliser des mesures dynamiques en imposant un déplacement constant aux deux constituants de l'empilement. Les mesures des énergies de démoulage ont donc été réalisées de façon statique, en considérant la longueur de fracture obtenue, une fois la lame insérée dans l'empilement moule/substrat.

La mesure de la longueur de fracture générée par l'insertion de la lame de rasoir nécessite de recourir à des substrats transparents ou à une caméra sensible dans le domaine infrarouge. Le choix de l'utilisation de substrats fins de quartz a été fait ici de sorte à permettre une mesure plus aisée des longueurs de fracture et assurer une plus faible dispersion des énergies de démoulage obtenues.



Figure IV-5. Dispositif fabriqué au LTM pour le démoulage par la lame de rasoir des empilements moule/résine dans le cas de substrats de 10 centimètres de diamètre.

L'approche théorique sur laquelle se base la méthode de la lame de rasoir considère des solides infinis en contact. Les substrats utilisés ont un diamètre de 10 centimètres et les fractures générées par l'insertion de la lame peuvent mesurer plusieurs centimètres. Aussi, pour réaliser plusieurs mesures sur un même échantillon, l'insertion de la lame en différents emplacements du pourtour de l'empilement risque d'induire un biais de la mécanique du fait des fractures générées par les mesures précédentes.

Pour éviter cela, une seule insertion de la lame a été réalisée pour chaque échantillon. Afin de pouvoir néanmoins estimer la fluctuation pour plusieurs mesures, quatre profondeurs d'insertion ont été réalisées. Pour chaque insertion, après exactement 4 minutes (le temps que la relaxation des contraintes s'opère et que l'équilibre énergétique soit atteint), une photographie de l'empilement a été prise avant de procéder à la poursuite de l'enfoncement de la lame dans l'empilement. Une photographie typique de fracture mesurée pour le calcul des énergies de démoulage est présentée dans la Figure IV-6.



Figure IV-6. Image type utilisée pour le calcul des énergies de démoulage (a), et identification des éléments principaux utiles pour la détermination de la longueur de fracture L (b).

Dans les calculs des énergies de démoulage, l'influence des couches de matériaux développés au LMN sur le module de Young de la plaquette de quartz est négligée, de même que l'épaisseur de résine qui tient lieu d'adhésif entre les deux plaquettes. Pour le quartz, une valeur de module de Young de 70.0 GPa a été considérée [240] pour les calculs.

Lors du démoulage, l'hypothèse d'une séparation adhésive (comme décrit au chapitre précédent) est faite. Pour valider la véracité de cette hypothèse, des caractérisations de surface viendront compléter les mesures d'énergies de démoulage. Ces investigations seront utilisées pour mettre en évidence la présence ou l'absence de traces de contamination des moules par de la résine.

4. Utilisation d'un fluorochrome pour évaluer la contamination des moules

Une solution envisagée pour la détection de la contamination des moules lors des impressions est l'incorporation d'un fluorochrome dans la résine. Un fluorochrome – ou fluorophore – est une molécule chimique qui émet de la lumière par fluorescence sous excitation lumineuse. Le balayage du moule par un microscope de fluorescence après impression devrait permettre de détecter les traces de résine restant sur le moule, et ce avec un faible seuil de détection. La possibilité de mesurer cette fluorescence sur une grande surface et de façon rapide rend cette technique attractive pour la détection de la contamination des moules.

En 2003, une première étude traitant de l'incorporation d'un fluorochrome pour la détection de contamination de moules de nano-impression a été publiée [241]. Dans cet article, le fluorophore utilisé est le pérylène, incorporé à hauteur de 0.1 % dans le photopolymère mr-I8000. Cette résine fluorescente a permis ensuite, sans changement du comportement de la résine en impressions, de comparer avec succès la contamination de deux moules identiques en silicium, dont l'un a subi le greffage d'un traitement démoulant et l'autre non. En 2010 et 2011, des nouveaux travaux portant sur l'étude de fluorochromes incorporés dans des résines de nano-impression ont été publiés, pour des applications en T-NIL [242] comme en UV-NIL [243], [244]. Dans ces articles, les concentrations massiques de molécules fluorescentes dans les résines s'échelonnent entre 0.001 et 0.050 %. Les fluorescences obtenues sont suffisantes pour permettre une analyse de la contamination et de la qualité des impressions, et ce sur des surfaces de plusieurs centaines de micromètres carrés.

Ici, l'impact de l'ajout de rhodamine B dans le PMMA a été étudié afin de conclure sur la possibilité d'utiliser une telle molécule pour la détection de contamination de moules en nanoimpression thermique. Des études ont précédemment rapporté la possibilité de doper du PMMA avec de la rhodamine B [245], [246]. Le choix du fluorochrome utilisé s'est porté vers la rhodamine B.. Pour cela, différentes solutions de résines ont été préparées, avec une teneur en rhodamine comprise entre 4 ppm et 4 % en rapport massique dans le PMMA commercial de *MicroChem*. Les rapports massiques indiqués sont toujours calculés par rapport au PMMA solide après recuit, en l'absence de solvant. Ces solutions ont ensuite été déposées par centrifugation sur des plaquettes de quartz avant de subir un recuit thermique d'évaporation du solvant à 150°C identique à celui réalisé en l'absence de rhodamine. Ces substrats ont ensuite été pressés sur la presse *Obducat* par une autre plaquette de quartz dont la surface n'a pas été traitée à l'*Optool*, afin de placer cette étude dans le cas le plus collant. L'énergie de démoulage a été mesurée en fonction de la concentration en rhodamine.

L'impact de l'ajout du fluorophore sur les propriétés du PMMA a également été quantifié via la mesure des angles de contact des liquides de référence sur les différents films. Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus dans le cas d'un film de PMMA pur. Les plaquettes de quartz faisant office de moule ne sont pas structurées.

a) Incidence sur les énergies de démoulage

La Figure IV-7 suivante présente les différentes valeurs des énergies de démoulage obtenues selon la concentration du PMMA en rhodamine B.



Figure IV-7. Variation de l'énergie de démoulage des empilements quartz/PMMA/quartz avec les différentes concentrations en rhodamine B dans le PMMA.

Deux comportements peuvent être identifiés dans cette figure : pour les concentrations en rhodamine de 4 à 400 ppm dans le polymère, l'énergie de démoulage augmente avec la concentration en rhodamine, tandis que pour les concentrations supérieures, l'énergie de démoulage chute, pour atteindre 0 J/m² à une concentration de 4 %.

Même à faible concentration, l'ajout de rhodamine semble avoir une incidence visible sur la mécanique de démoulage en rendant l'interaction moule/résine plus favorable. La chute de l'énergie de démoulage pour les plus hautes concentrations est attribuée à la formation d'agrégats de rhodamine dans les films de PMMA, lesquels viennent empêcher le bon contact entre la plaquette de quartz et le film de PMMA lors du pressage.

Cette hypothèse est corroborée par les observations : pour une concentration de 4 % dans le PMMA, la rhodamine forme des agrégats visibles à l'œil nu, ce qui donne un aspect poudreux aux films obtenus.

Il apparaît de ces résultats que l'utilisation de la rhodamine ne peut être envisagée qu'à très faible concentration (4 ou 10 ppm) dans le polymère pour s'assurer de conserver des propriétés mécaniques proches du PMMA pur.

b) Incidence sur la mesure des angles de contact

Les angles de contact des trois liquides de référence disponibles au LTM ont été mesurés sur les films de PMMA contenant les diverses teneurs en rhodamine B.

Les angles obtenus sur les différents films sont indiqués dans la Figure IV-8 suivante, en comparaison avec les angles obtenus sur un film de PMMA pur, tirées du



Tableau IV-1 présenté plus loin dans ce chapitre.

Figure IV-8. Mesures des angles de contact des liquides de références sur les films de PMMA contenant différentes concentrations de rhodamine B.

Il est flagrant que la présence de rhodamine modifie le comportement des liquides sur les films de PMMA, quelle que soit leur concentration en rhodamine B. La rhodamine B étant diluée dans la base polymère sans y être liée de façon covalente, les molécules qui se retrouvent en surface sont enclines à interagir avec les éléments qui viennent en contact. La rhodamine B se présente sous forme saline (voir Figure IV-11 (a)), elle est donc susceptible de se dissoudre avec les liquides utilisés pour la mesure des énergies de surface. Ce faisant, elle risque de modifier les tensions de surface de ces liquides et d'induire ainsi un biais sur les calculs d'énergies de surface, puisque les liquides ne sont alors plus purs.

Pour le cas de l'eau, dans laquelle la rhodamine B est relativement peu soluble [247], l'influence de la présence de rhodamine sur la mesure de l'angle de contact est relativement faible puisqu'elle se limite à une variation de mesure entre 1 et 2° sur la gamme de concentrations explorées.

Dans le cas des deux autres liquides, quelle que soit la concentration en rhodamine, la présence du fluorochrome dans le film polymère influe profondément sur la nature des liquides et donc sur la mesure de l'angle obtenue. L'écart d'angle de contact entre le film pur de PMMA et un film contenant de la rhodamine peut atteindre une dizaine de degrés avec le diiodométhane contre 6° avec l'éthylène glycol.

L'utilisation de la rhodamine, en plus de modifier les propriétés mécaniques du film de polymère, peut donc altérer les résultats susceptibles d'être obtenus par d'autres méthodes de caractérisations. Il est donc indispensable de s'assurer de la plus-value apportée par l'ajout de rhodamine vis-à-vis des autres méthodes de caractérisation. Il s'agit donc de vérifier que la fluorescence reste suffisante même à faible concentration en rhodamine.

c) Mesure de la fluorescence des films de rhodamine

Les mesures de la fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un microscope confocal à fluorescence *Zeiss LSM700*. Les intensités d'absorption et d'émission de la rhodamine sont données dans la Figure IV-9 en fonction de la longueur d'onde.



Figure IV-9. Représentation du sel de rhodamine B et intensités d'absorption et d'émission de la rhodamine B dans l'éthanol, d'après [248].

Compte tenu des paramètres de l'outil d'acquisition et des propriétés de fluorescence de la rhodamine, la longueur d'onde d'excitation est fixée à 543 nm et est obtenue à l'aide d'un faisceau laser Hélium-Néon. Ce faisceau balaye la surface à analyser, tandis qu'un capteur muni d'un filtre acquiert les images issues de la fluorescence à la longueur d'onde de 655 nm. Un traitement des images obtenues est ensuite effectué à l'aide d'une routine *Matlab*, afin de séparer la quantification des pixels rouges – liés à la fluorescence – et les pixels noirs – relatifs au fond non fluorescent.

La Figure IV-10 suivante présente une image obtenue par microscopie de fluorescence sur un fragment de film de PMMA chargé à 400 ppm de rhodamine B. La surface scannée est un carré de 2 mm de côté. Le traitement de cette image permet de comptabiliser 946237 pixels rouges sur un total de 1048576 scannés, soit une détection de la contamination de surface de 90.2 %.



Figure IV-10. Micrographie de fluorescence type, obtenue pour un fragment de PMMA chargé en rhodamine B. La contamination en polymère mesurée s'élève à 90.2 % de la surface analysée.

La mesure de fluorescence de films de PMMA contenant 4 et 10 ppm de rhodamine B – c'est-àdire les films identifiés comme mécaniquement acceptables pour une utilisation en nanoimpression thermique – a été réalisée pour des couches de 130 nm, après recuit thermique d'évaporation du solvant. Les résultats de la fluorescence détectée en faisant varier la puissance du laser balayant la surface sont regroupés dans la Figure IV-11.



Figure IV-11. Mesure de la détection de la fluorescence pour les films de PMMA contenant une faible proportion de rhodamine B, en fonction de la puissance du laser incident.

Dans les deux cas étudiés, le pourcentage de surface contaminée mesuré est bien inférieur à la théorie, puisque les surfaces analysées sont des films continus de 130 nm d'épaisseur, de résine dopée en rhodamine. La contamination attendue est donc de 100 %. Or, les valeurs obtenues restent ici inférieures à 10 %. Chacun des points de la Figure IV-11 (b) représente la moyenne obtenue pour un total de douze images, acquises en différents endroits de chaque échantillon. Chacune de ces images correspond à une surface scannée carrée de 4 mm².

Dans un cas représentatif de la nano-impression pour lequel la contamination de surface par de la résine est espérée à l'état de traces, il est à présager que les valeurs de fluorescence mesurée

seront perdues dans le bruit de fond lié à la mesure, qui est ici d'environ 2 % lorsque la puissance laser est nulle.

Compte tenu de la faible détection de fluorescence obtenue dans les deux cas étudiés, des modifications mécaniques induites sur le démoulage et le biais dans la mesure des angles de contact, il apparaît que le dopage de la résine par la rhodamine B est à proscrire pour étudier la contamination de surface. Ces conclusions sont le fruit de plusieurs mesures, réalisées pour chacune des méthodes de caractérisation considérées.

Parmi les articles traitant d'une utilisation de fluorochromes pour la nano-impression, seul celui de C. Finder [241] évoque la problématique des conséquences de l'incorporation des molécules fluorescentes sur le comportement mécanique de la résine, et indique l'absence d'impact d'une concentration de 0.005 % de pérylène sur les propriétés du thermoplastique mr-I8000. Les autres articles [242]–[244] cherchent à optimiser la fluorescence des résines et n'abordent pas la problématique de la modification des propriétés des résines. Les phénomènes observés ici avec la rhodamine B permettent d'émettre un doute sur la pertinence des résultats publiés dans ces articles, les phénomènes observés pouvant éventuellement être liés à l'incorporation des molécules fluorées.

d) Conclusions

L'étude du dopage du PMMA par différentes teneurs en rhodamine B a montré une incidence sur les énergies de démoulages mesurées. Deux des concentrations explorées ont montré un impact acceptable sur les valeurs d'énergies de démoulage obtenues. Malheureusement, même à ces faibles concentrations en dopant, la salinité de la rhodamine génère une modification des angles de contact des trois liquides de référence. La modification induite de la tension de surface rend alors le calcul des énergies de surface impossible. Un choix devrait dès lors être fait entre la mesure de la contamination par fluorescence et l'étude de la variation de la physicochimie de surface par calcul de l'énergie de surface.

Cependant, aux faibles concentrations de rhodamine considérées comme mécaniquement acceptables, la réponse en fluorescence est très faible et compromet l'utilisation de ces dopages pour quantifier des contaminations faibles. L'utilisation de la rhodamine B a donc été abandonnée par la suite. Pour l'étude de la contamination des moules au cours d'impressions successives, les caractérisations de surface ont dû se limiter à la mesure de la composition de surface par XPS et à la mesure des angles de contact pour le calcul des énergies de surface.

II. Mesure de l'adhérence des matériaux développés au LMN.

Dans cette partie, l'objectif est d'étudier le comportement des matériaux développés au LMN dans le cadre d'impressions thermiques successives sur la presse *Obducat Eitre-6*. Ces impressions ont été réalisées sur des films de PMMA pur, sans incorporation de rhodamine. Pour quantifier l'adhérence, l'énergie de démoulage a été mesurée grâce à la méthode de la

lame de rasoir. En complément, des caractérisations de surface (XPS et angles de contact) ont été réalisées afin d'étudier la contamination éventuelle des moules par le PMMA au cours des impressions. Les moules utilisés ne sont pas structurés.

Une référence, constituée d'une plaquette de quartz ayant subi un traitement *Optool* a également été utilisée en impressions successives afin d'étudier l'évolution de l'énergie de démoulage.

1. Adhésion thermodynamique des matériaux sur le PMMA

Avant d'évaluer l'adhérence pratique entre les matériaux développés pour la nano-impression et le PMMA, l'adhésion thermodynamique a été calculée à partir de la méthode Good-Van Oss à trois composantes présentée au Chapitre III.

Dans un premier temps, les angles de contact des trois liquides de référence ont été mesurés sur un film de PMMA. Les valeurs sont regroupées dans le

Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Angles de contact des liquides de référence sur le PMMA.

Matériau	Angle de l'eau (°)	Angle de l'éthylène glycol (°)	Angle du diiodométhane (°)
PMMA	71.2	49.9	31.0

Le Tableau IV-2 suivant présente des composantes de l'énergie de surface obtenues par le calcul selon la méthode Good-Van Oss. La valeur de l'énergie de surface obtenue correspond aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature [249].

 Tableau IV-2. Énergie de surface et ses composantes, calculées pour le PMMA par la méthode

 Good-Van Oss.

Matériau	γ (mN/m)	γ ^{ւw} (mN/m)	γ ^{ΑΒ} (mN/m)	γ⁺ (mN/m)	γ ⁻ (mN/m)
PMMA	43.8	43.8	0.00	0.00	12.5

À partir des données du Tableau IV-2 et des données du Chapitre III qui concernent les matériaux de moules, il est possible de déterminer l'adhésion thermodynamique entre ces matériaux et le PMMA. Les valeurs calculées sont indiquées dans le Tableau IV-3 et suivent la tendance des énergies de surface des matériaux.

Tableau IV-3. Travaux d'adhésion thermodynamique entre le PMMA et les matériaux développés pour la fabrication de moules de nano-impression, en comparaison avec un moule de quartz traité Optool.

Matériau	Travail d'adhésion thermodynamique vis-à-vis du PMMA (mJ/m ²)
Optool	42.5
DLC	86.9
F-DLC	85.2
SiC	87.3
F-SiC	87.5

Les calculs d'adhésion thermodynamique laissent attendre des résultats d'adhérence comparables pour l'ensemble des matériaux développés au LMN pour la fabrication des moules de nano-impression, les calculs donnant des valeurs proches pour le travail d'adhésion. À l'instar des calculs réalisés pour le cas de l'UV-NIL, ces valeurs sont plus de deux fois supérieures à celle obtenue pour le cas *Optool*/PMMA.

2. Le cas Optool/PMMA

Dans un premier temps, c'est le collage d'un moule traité *Optool* sur le PMMA qui a été étudié. Une série de 40 impressions a été réalisée, et l'énergie de démoulage a été mesurée à différents intervalles. Les valeurs obtenues sont représentées dans la Figure IV-12.

Après quelques impressions pour lesquelles l'énergie de démoulage *Optool*-PMMA reste autour de 0.7 J/m², celle-ci augmente légèrement jusqu'à un plateau autour de 1.5 J/m², atteint après une dizaine d'impressions. Compte tenu de la géométrie sans motifs du moule, il ne peut pas y avoir de dégradation des molécules d'*Optool* en lien avec des phénomènes de friction [250]. Ainsi, cette augmentation est attribuée au retrait de molécules d'*Optool* non liées de façon covalente au substrat de quartz [203]. Ces molécules en excès sont supposées faciliter l'étape de séparation lors des premières impressions.



Figure IV-12. Évolution de l'énergie de collage de l'Optool sur le PMMA au cours d'impressions thermiques successives sur la presse Obducat (a), en comparaison avec les forces de démoulage obtenues par A. Francone en impressions thermiques successives sur un stepper NPS, d'après [203] (b).

À l'issue de la série de 40 impressions, l'énergie de surface du moule a été calculée. Sa valeur, toujours de l'ordre de 10 mN/m, ne montre pas d'évolution par rapport à sa valeur initiale.

Dans sa thèse, A. Francone [203] avait déjà mis en évidence l'augmentation des forces de démoulage d'un moule traité *Optool*, imprimé sur du PMMA sur un *stepper NPS 300* (voir Figure IV-12 (b)), et ce, sans que l'énergie de surface du moule soit modifiée. Les résultats obtenus sur la presse *Obducat* se rapprochent de ce qui avait été observé sur le *stepper NPS 300*, même si la saturation de l'énergie de démoulage apparaît plus rapidement pour les expériences conduites sur la presse *Obducat* (saturation à partir de la dixième impression), que pour celles conduites sur le *stepper NPS 300* (saturation à partir de la soixantième impression). La différence majeure entre ces deux séries d'expériences est la méthode de démoulage. Le démoulage par la lame de rasoir s'effectue avec un angle faible d'ouverture de l'interface, alors que sur le *stepper NPS 300*, le démoulage est réalisé de façon perpendiculaire à la surface de contact. Les contraintes à l'interface ne sont donc pas les mêmes [251], ce qui peut expliquer une différence de cinétique de retrait des molécules d'Optool non greffées au moule.

3. Le collage des DLC et F-DLC sur le PMMA a) Mesure des énergies de collage

Des films non structurés de DLC et F-DLC ont été imprimés en série sans nettoyage intermédiaire sur du PMMA dans les conditions expérimentales précédemment décrites. Les énergies de démoulage ont été mesurées au cours de la série de 40 impressions, afin d'être comparées aux valeurs précédemment obtenues dans le cas d'un moule constitué d'une plaquette de quartz traitée *Optool*.

Malgré des énergies de surface élevées, les films de DLC et F-DLC présentent des énergies de démoulage faibles, dans la gamme des valeurs observées pour l'*Optool*, comme le montre la Figure IV-13.

En UV-NIL, le DLC a déjà montré des performances comparables à celles d'un moule traité avec des molécules antiadhésives en termes d'énergie de démoulage après une unique impression, comme l'ont montré le Chapitre III et les résultats de F. Houle [119]. Cela est confirmé ici en nano-impression thermique, et se poursuit au cours des impressions suivantes, puisque les valeurs oscillent ici autour de la valeur plateau obtenue pour l'*Optool*, soit 1.5 J/m².

À l'instar des observations expérimentales décrites dans le Chapitre III, relatives à l'UV-NIL sur le *stepper EVG-770*, les résultats obtenus ici en T-NIL montrent que le dopage au fluor ne permet pas d'améliorer les propriétés antiadhésives du DLC. Les deux matériaux présentent un comportement similaire en impressions, ce qui vient valider les calculs des travaux thermodynamiques d'adhésion pour ces matériaux. Les valeurs d'adhérence pratique sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux valeurs d'adhésion thermodynamique. Cela est dû à de la dissipation énergétique au sein du polymère, sous l'effet de déformations inélastiques [234].


Figure IV-13. Évolution de l'énergie de collage du DLC (a) et du F-DLC (b) sur le PMMA au cours d'impressions thermiques successives.

b) Évolution des propriétés de surface des moules

Des caractérisations de surface (composition par XPS et énergie de surface par mesure des angles de contact) ont été réalisées afin de détecter des traces éventuelles de résine contaminant le moule au cours des impressions. Le faisceau de rayons X est circulaire et présente un diamètre de 400 μ m de diamètre.

Les analyses ont été réalisées entre une et trois fois par échantillon, aléatoirement sur leur surface. L'utilisation de substrats de quartz électriquement isolants génère des effets de charges durant l'acquisition, ce qui décale les pics (voir Figure IV-14 (a)), et cet effet n'est pas parfaitement reproductible d'une analyse à l'autre.

Pour une meilleure comparaison des spectres obtenus, une normalisation des pics a été réalisée pour chaque élément. Pour cela, les énergies de liaison des différents éléments constituant les moules utilisés ont été ajustées de sorte à coïncider avec celles obtenues pour les spectres des matériaux initialement déposés sur silicium, comme le montre la Figure IV-14 (b).

Les intensités ont enfin été normalisées de sorte à présenter un maximum identique et un minimum nul (voir Figure IV-14 (c)). Dans la suite de ce chapitre, les spectres qualifiés de « normalisés » sont ceux ayant subi cet ajustement de l'énergie de liaison et de l'intensité.



Figure IV-14. Normalisation du pic de carbone C1s d'un film de F-DLC à 0 et après 40 impressions. Pics obtenus lors de l'analyse (a), puis ajustement des énergies de liaison (b), et enfin normalisation des intensités des pics (c).

Les analyses XPS n'ont pas montré de variation de la composition des films de DLC et F-DLC au cours des impressions (voir Figure IV-15) : la signature initiale et celle obtenue après 40 impressions se superposent parfaitement pour chaque cas. Il n'y a donc pas d'évolution de la structure des matériaux liée aux cycles de chauffage ou au contact avec la résine.



Figure IV-15. Pics XPS normalisés du carbone pour les moules de DLC (a) et F-DLC (b), obtenus pour des analyses réalisées à l'état initial, et à l'issue de 40 impressions contre un film de PMMA.

L'analyse XPS d'un film de PMMA, couché sur un substrat de quartz a été réalisée (voir Figure IV-16 (a)). La composition atomique a été déterminée, et s'élève à 77 % de carbone et 23 % d'oxygène. Du fait de la présence des groupements acrylate dans la structure de la résine, un épaulement du pic de carbone vers les hautes énergies est très marqué sur les spectres XPS (à 3.8 eV du pic de carbone principal), comme le montre la Figure IV-16 (b).



Figure IV-16. Spectre XPS global du PMMA obtenu lors de l'analyse d'un film de PMMA couché sur un substrat de quartz (a), et pic XPS C1s extrait de ce spectre global (b). Le motif de répétition de la chaîne polymère du PMMA est présenté en insert (b).

La contamination des moules de nano-impression par des traces de résine devrait se traduire par deux phénomènes visibles en XPS :

- Les quantifications des éléments devraient être modifiées. La présence de PMMA venant masquer le moule sous-jacent, les contributions en XPS des éléments du moule sont progressivement masquées à mesure que la surface se contamine. Aussi, pour les matériaux fluorés, la signature du fluor devrait progressivement disparaître. Pour tous les matériaux, les quantifications en carbone et oxygène devraient converger vers les valeurs du PMMA.
- Le pic de carbone du moule devrait laisser progressivement apparaître un épaulement vers les hautes énergies.

De tels phénomènes n'ont pas été mis en évidence par les analyses XPS réalisées : aucune modification de la signature du carbone n'a été observée. De plus, les quantifications des éléments des matériaux de moules présentées dans le Tableau IV-4 ne montrent aucune variation de la composition. Cela indique que la surface des moules reste propre au cours de la série d'impressions.

	Composition atomique des moules (%)						
	DLC						
Nombre d'impressions	С	0	С	0	F		
0	84	16	69	13	18		
1	83	17	69	13	18		
5	85	15	69	14	17		
10	83	17	72	13	15		
20	83	17	70	13	17		
40	83	17	69	15	16		
Moyenne	83 ± 0.8	17 ± 0.8	70 ± 1	13 ± 0.8	17 ± 1		

Tableau IV-4. Composition atomique des moules de DLC et F-DLC au cours des impressions successives sur le PMMA.

Cette observation est corroborée par le calcul des énergies de surface regroupées dans le Tableau IV-5 : celles-ci oscillent autour de leur valeur initiale durant la série d'impressions. Avec des gouttes de taille millimétriques et des mesures réalisées systématiquement quatre fois pour chaque liquide en différents endroits des moules, l'information donnée par la mesure des angles de contact rend compte macroscopiquement de l'état de surface des échantillons. Ces mesures sont donc une information complémentaire aux analyses XPS qui restent plus locales, du fait de la taille relativement faible du faisceau de rayons X (~400 µm de diamètre).

La stabilité de films de DLC fluoré, imprimés en T-NIL sur de la résine AZ avait déjà été démontrée, avec un angle de contact de l'eau invariant au cours d'impressions successives [252].

	Énergie de surface des moules (mN/m)			
Nombre d'impressions	DLC	F-DLC		
0	43	42		
1	45	45		
5	44	43		
10	46	43		
20	43	43		
40	44	42		
Moyenne	44 ± 1	43 ± 1		

Tableau IV-5. Énergie de surface des moules de DLC et F-DLC au cours des impressions successives sur le PMMA.

Le DLC_{HT} introduit au Chapitre II a également été utilisé pour quarante impressions successives sur le PMMA. Son comportement est comparable en tous points aux résultats obtenus pour le DLC : les énergies de collage obtenues ne varient pas et se situent autour de 1.5 J.m⁻². De même, les énergies de surface ou la composition du matériau restent stables.

Il est donc possible de modifier les paramètres expérimentaux de dépôt afin d'ajuster certaines propriétés sans modifier de façon notable leurs propriétés d'adhérence.

4. Le collage des SiC et F-SiC sur le PMMA

a) Mesure des énergies de collage

Les deux derniers moules de SiC et F-SiC ont également été imprimés de façon répétée sur des films de PMMA en vue d'étudier la variation du comportement de ces moules lors de l'étape de démoulage.

L'énergie de collage SiC/PMMA varie au cours des impressions. À la première impression, l'énergie de démoulage est de 2.3 J/m², puis les valeurs diminuent rapidement vers un plateau autour de 0.8 J/m², soit une valeur inférieure à ce qui est observé pour le moule traité *Optool*.

Le moule de F-SiC, quant à lui, présente des valeurs d'énergie de démoulage plus élevées, autour de 2.1 J/m², sans évolution au cours de la série d'impressions. De nouveau, les valeurs mesurées expérimentalement sont très supérieures aux valeurs attendues d'après les calculs thermodynamiques. Ces différentes valeurs sont présentées dans la Figure IV-17.



Figure IV-17. Évolution de l'énergie de collage du SiC (a) et du F-SiC (b) sur le PMMA au cours d'impressions thermiques successives.

b) Évolution des propriétés de surface des moules

Après chacun des points de mesure d'énergie de démoulage présentés pour les moules étudiés, des caractérisations de surface ont été réalisées afin d'étudier la variation des propriétés des moules au cours des impressions. À cet effet, des analyses XPS ont été faites, et les angles de contact des trois liquides de référence ont été mesurés.

1. Moule de SiC

Les analyses XPS montrent une évolution des signatures XPS du SiC au cours des impressions. Si le pic de carbone reste relativement inchangé (voir Figure IV-18 (a)), le pic de silicium laisse apparaître un phénomène d'oxydation, à travers l'augmentation de l'intensité de l'épaulement mis en relief Figure IV-18 (b), et situé à 1.9 eV du pic principal de silicium Si2p. Cette évolution du matériau est principalement marquée durant les cinq premières impressions, comme le montre la Figure IV-18 (b). L'absence d'apparition d'un épaulement sur le pic de carbone indique que le moule ne présente pas de traces de contamination par le PMMA.





Cette oxydation a une incidence sur la composition du matériau, comme le montre la Figure IV-19. L'oxydation se traduit par l'augmentation de la composition en oxygène qui passe de 15 % pour le matériau natif à 25 % après 5 impressions. Une fois cette oxydation atteinte, le matériau reste stable et ne montre plus d'évolution durant les impressions suivantes. Cette variation de la composition coïncide parfaitement avec la variation de l'énergie de démoulage du SiC.

Cependant, l'absence de variation de la quantité de carbone, ainsi que l'absence d'apparition de l'épaulement typique du PMMA sur le spectre de carbone indiquent que le matériau n'est pas contaminé par la résine. La variation de la composition n'est donc pas liée à une contamination du matériau qui aurait un impact sur les propriétés de démoulage. La variation de la composition est plus probablement liée à l'alternance des cycles de chauffage lors des impressions répétées.

De plus, cette modification de la structure est durable. En effet, une fois la série d'impressions terminée, le moule a été soigneusement nettoyé dans un bain d'acétone et d'isopropanol en vue renouveler son état de surface. La composition alors mesurée se situait sur le plateau mis en évidence dans la Figure IV-19. L'énergie de démoulage obtenue à une impression avec ce moule nettoyé donne une valeur d'énergie de démoulage de 0.77 \pm 0.11 J/m², soit une valeur qui coïncide avec le plateau atteint en fin de série sur la Figure IV-17.



Figure IV-19. Évolution de la composition atomique du moule de SiC au cours des impressions thermiques sur le PMMA.

Malgré la modification du matériau SiC au cours des impressions, les énergies de surface restent relativement stables, oscillant autour de la valeur initiale de 44 mN/m, comme indiqué dans le Tableau IV-6.

Nombre d'impressions	Énergie de surface du moule (mN/m)
0	44
1	46
5	41
10	43
20	45
40	42
Moyenne	44 ± 2

Tableau IV-6. Énergie de surface du moule de SiC au cours des impressions successives sur lePMMA.

2. Moule de F-SiC

Contrairement au cas du SiC, le F-SiC ne montre aucune évolution en termes de composition. Son énergie de surface reste stable au cours de la série d'impressions. Les spectres XPS du carbone et du silicium n'évoluent pas : les spectres des composants du matériau natif se superposent parfaitement aux spectres obtenus après 40 impressions (voir Figure IV-20 (a) et (b)).



Figure IV-20. Pics normalisés du carbone (a) et du silicium (b) pour le moule de F-SiC au cours des impressions thermiques sur le PMMA.

Les compositions atomiques n'évoluent pas et le fluor n'est pas écranté par le PMMA. De même, l'énergie de surface ne varie pas. Le Tableau IV-7 regroupe la composition atomique et l'énergie de surface du moule de F-SiC au cours des impressions.

Par ailleurs, les analyses de spectroscopie de masse après thermodésorption abordées au Chapitre II et couplées à des analyses XPS ont été réalisées sur les films de PMMA ayant été imprimés sur le F-SiC. Ces analyses ont uniquement permis de mettre en évidence la signature du PMMA, et aucunement des éventuelles traces de transfert de matière du moule vers la surface imprimée.

	Composition atomique (%)				Énergie de surface (mN/m)
Nombre d'impressions	Si	С	0	F	F-SiC
0	29	32	33	6	45
1	30	32	32	6	44
5	28	33	33	6	40
10	30	28	35	7	42
20	28	31	33	8	42
40	31	28	35	6	42
Moyenne	29 ± 1	31 ± 2	33 ± 1	7±1	43 ± 2

Tableau IV-7. Composition atomique et énergie de surface du moule de F-SiC au cours des impressions successives sur le PMMA.

c) Conclusions

Au cours des impressions successives, les matériaux DLC, F-DLC et F-SiC se sont montrés inertes. Au contraire, le SiC a présenté une oxydation s'opérant durant les 5 premières impressions, et ce avec un impact notoire sur l'énergie de démoulage mesurée. L'ensemble des matériaux développés au LMN pour la nano-impression présente des énergies de surface du même ordre, significativement supérieures à celle du moule traité *Optool*. Les résultats obtenus ici montrent qu'il n'y a pas d'incidence de cette forte valeur de l'énergie de surface des moules sur l'énergie de démoulage obtenue contrairement à ce qui était prévu par les calculs des travaux d'adhésion thermodynamique.

Le fait que l'énergie de surface soit le paramètre principal régissant l'adhésion est de plus en plus remis en cause dans le cas de l'UV-NIL [76], [119] et d'autres paramètres seraient à prendre en considération, comme la nature et la topographie des matériaux utilisés, ou les propriétés physiques et chimiques de la résine utilisée [208].

Des études contradictoires portant sur l'utilisation de moules de DLC imprimés sur PMMA indiquent tantôt de bonnes propriétés de réplication de films non dopés [91], tantôt de mauvaises [118], [253]. Pour le DLC fluoré, un article fait état de bonnes propriétés de réplication dans le PMMA [118].

Les résultats obtenus ici avec les DLC et les SiC ont montré des bonnes propriétés antiadhésives de l'ensemble des matériaux testés malgré de relativement fortes énergies de surface.

Dès la première impression, les matériaux présentent de faibles énergies de démoulage vis-à-vis du PMMA, et aucune contamination des moules n'est observée. Pour les impressions suivantes, le DLC, le F-DLC et le F-SiC conservent donc cette propriété antiadhésive intrinsèque du fait de leur inertie chimique. Ces matériaux peuvent ainsi être avantageusement utilisés pour des impressions multiples sans contamination de leur surface, et sans besoin de procédures d'application de traitement de surface ou de renouvellement de celui-ci, au contraire des moules basés sur le quartz et le silicium.

Au contraire, il a été montré que le SiC s'oxyde au cours des premières impressions. Cette oxydation s'est traduite par une modification de l'énergie de démoulage, mettant ainsi en évidence la très grande sensibilité de l'interface moule/résine sur les propriétés de démoulage. Cependant, l'oxydation a permis d'obtenir des énergies de démoulage encore plus faibles que pour le matériau natif. Une fois oxydé, ce matériau est stable et permet de poursuivre les impressions multiples sans contamination de sa surface. L'hypothèse de la formation d'une couche de passivation inerte en surface des moules peut pourrait expliquer ce comportement.

En outre, le comportement identique du DLC et du DLC_{HT} montre que si l'inertie chimique est conservée, les paramètres expérimentaux de dépôt peuvent être ajustés pour viser plus spécifiquement une propriété – ici un abaissement des contraintes résiduelles – sans que le comportement d'adhérence du matériau soit modifié.

Ainsi, malgré des énergies de surface élevées, les moules ont montré un comportement antiadhésif durable au cours d'impressions successives. Ces résultats viennent appuyer le fait que l'abaissement de l'énergie de surface comme critère de limitation de l'adhésion – critère largement étudié dans la littérature – n'est pas le paramètre à privilégier, mais qu'au contraire c'est l'inertie chimique des matériaux de moules qui doit être recherchée.

5. Étude de la reproduction de motifs dans le cas de moules structurés

En nano-impression, dans le cas de moules structurés, plusieurs phénomènes peuvent générer du collage au moment du démoulage. En particulier, il existe les forces d'adhésion qui s'appliquent sur le haut et le bas des motifs, et les forces de friction qui s'appliquent sur les parois des motifs [254], comme le représente la Figure IV-21.

Lors de l'étude du démoulage pour des moules non structurés, seule l'influence des forces d'adhésion pouvait générer du collage. Cette étude a montré que les matériaux développés se démoulent de façon satisfaisante dans des conditions de surfaces planes. Cependant, la visée de la nano-impression est la reproduction de motifs pour laquelle la présence de forces de friction peut générer des contraintes supplémentaires qui risquent d'aboutir à de l'arrachage de résine ou de motifs.



Figure IV-21. Forces participant à l'adhérence sur un moule de nano-impression : forces d'adhésion (en rouge) sur le haut et le bas des motifs, et forces de friction (en vert) sur les parois des motifs.

L'étude précédente ne rend donc pas compte des conditions réelles de nano-impression et doit donc être complétée par une étude avec des moules structurés. Des moules structurés issus des matériaux développés au LMN ont donc été utilisés en impressions multiples dans le PMMA afin d'évaluer leurs performances en tant que moules finaux de nano-impression.

Ces moules se présentent comme des carrés de 2.54 centimètres de côté. Le substrat des moules est constitué de silicium. Les impressions sont donc également réalisées sur des substrats de silicium, recouverts de 130 nm de PMMA. Du fait de la taille réduite de ces moules, l'utilisation de la méthode de la lame de rasoir pour déterminer l'énergie de démoulage n'est pas envisageable. Des mesures quantitatives de l'adhérence n'ont donc pas pu être réalisées avec ces moules structurés.

Après dix impressions successives sans nettoyage intermédiaire des moules, la qualité des lignes reproduites a été observée par microscopie électronique. Des images obtenues après métallisation sont présentées dans la Figure IV-22, des motifs de 150 nm espacés de 600 nm.



Figure IV-22. Micrographies électroniques à balayage des lignes de 150 nm reproduites dans le PMMA après 10 impressions avec le moule de DLC (a), le moule de F-DLC (b), le moule de SiC (c) et le moule de F-SiC (d).

Ces motifs constituent les plus petits ayant permis d'obtenir de grandes surfaces imprimées présentant peu de défauts. La Figure IV-23 suivante présente ces lignes de 150 nm, parfaitement reproduites sur une surface de près de 600 μ m² lors de la dixième impression réalisée avec le moule de F-DLC sur le PMMA.



Figure IV-23. Lignes de 150 nm reproduites dans le PMMA après dix impressions.

Malgré la présence plus visible de défauts, des motifs de plus petites dimensions ont pu être imprimés dans la PMMA, comme l'illustre la Figure IV-24, qui présente la reproduction de lignes de 50 et 100 nm après dix impressions.



Figure IV-24. Motifs de 50 (a) et 100 nm (b) reproduits dans le PMMA après 10 impressions.

Après dix impressions réalisées avec des moules contenant des nanostructures, la qualité des motifs reproduits dans le PMMA s'est avérée satisfaisante. Les matériaux développés présentent donc, en plus de leurs propriétés antiadhésives, une propriété intrinsèque de faible friction.

Une optimisation des profils de gravure des lignes et de la rugosité des parois (notamment visible sur les motifs imprimés à partir du moule de SiC) devrait permettre de limiter la présence de défauts pour les motifs les plus denses ou de petites dimensions.

6. Conclusions

La bonne réplication en série de nanostructures dans le PMMA permet de valider le potentiel des matériaux développés au cours de cette thèse pour un usage en nano-impression thermique. La bonne qualité d'impression confirme les propriétés de faible friction et de résistance à l'usure de ces matériaux. Les quatre matériaux présentent ces propriétés, qu'ils soient ou non dopés en fluor.

III. Conclusions du Chapitre IV.

Des essais préliminaires d'impressions thermiques ont été réalisés sur du PMMA contenant différentes concentrations en rhodamine B, afin d'étudier la possibilité d'utiliser une telle résine pour quantifier sur des grandes surfaces la contamination des moules lors d'impressions successives. Les essais ont montré que l'incorporation de la rhodamine dans la masse du polymère modifie les propriétés mécaniques du polymère. De plus, ce fluorophore n'étant pas lié de façon covalente au polymère, il induit un biais sur les mesures d'angles de contact en modifiant les propriétés des liquides utilisés pour le calcul des énergies de surface. Pour limiter ces impacts sur d'autres méthodes de caractérisation, une concentration très faible en rhodamine serait nécessaire, mais aux concentrations acceptables, la réponse obtenue en microscopie de fluorescence est trop faible pour permettre une mesure efficace de la contamination. L'ingénierie de fluorophores greffés à la chaîne polymère serait également une option, mais ce travail dépasse les objectifs de cette thèse. Cette technique n'a donc pas été retenue par la suite.

Les quatre matériaux testés ici en impressions successives sur du PMMA ne contenant pas de rhodamine ont montré un comportement similaire à ce qui a pu être observé avec le moule traité *Optool*. Les énergies de démoulage se situent dans la même gamme de valeurs malgré des énergies de surface significativement plus élevées pour les moules développés au LMN. Au cours des impressions répétées, aucune trace de contamination de la surface des moules n'a pu être mise en évidence.

Les analyses de surface ont validé les propriétés d'inertie chimique des films de DLC, F-DLC et F-SiC sur l'ensemble de la série d'impressions, alors qu'il a été montré que le SiC subit une oxydation, principalement durant les cinq premières impressions, avec un impact favorable sur les énergies de démoulage. Il apparaît que c'est cette inertie chimique qui permet de limiter l'interaction des moules avec la résine, et qui assure le caractère antiadhésif des moules.

Ces premières conclusions, obtenues à l'aide de moules non structurés ont permis de valider les propriétés antiadhésives des matériaux développés. Compte tenu des énergies de démoulage plus élevées obtenues avec les moules de DLC, F-DLC et F-SiC, c'est le SiC qui apparaît comme le meilleur candidat pour une utilisation en nano-impression thermique. En effet, après oxydation, du fait des plus faibles énergies de démoulage mesurées, les contraintes mécaniques appliquées

sur les motifs seront plus faibles avec ce matériau, réduisant ainsi le risque d'apparition de défauts au cours d'impressions successives. Néanmoins, ces quatre matériaux présentent un caractère antiadhésif intrinsèque qui leur confère un avantage certain par rapport aux moules classiques utilisant des traitements antiadhésifs par greffage. Ce caractère est lié aux propriétés des matériaux, et les impressions successives en ont montré la durabilité. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer des traitements de surface pour rendre les moules antiadhésifs, ni de renouveler ce traitement après sa dégradation. L'utilisation des moules de DLC, F-DLC, SiC et F-SiC permet donc de réduire le temps global du procédé de nano-impression et donc d'augmenter son rendement.

L'utilisation de moules structurés basés sur les quatre matériaux développés a permis par la suite de reproduire avec une bonne fidélité des nano-structures dans le PMMA lors d'impressions multiples. Cela a ainsi validé les propriétés de faible friction des matériaux développés.

Ces résultats expérimentaux concluants ont donné lieu à un article récemment accepté pour publication dans la revue « *Nanotechnology* » [255]. Une copie de cet article est jointe en annexe à la fin du manuscrit.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de cette thèse était de développer des matériaux intrinsèquement antiadhésifs pour la fabrication de moules, en vue d'étudier par la suite leurs performances lors de procédures de nano-impression.

Le premier chapitre a permis d'aborder l'émergence de la technique de nano-impression au sein des techniques de lithographie, ses différentes variantes ainsi que les enjeux liés à son développement pour une implantation durable en industrie. Face aux différentes problématiques de durabilité des moules et de leur défectivité au cours d'impressions successives, avec un impact sur le coût de revient du procédé global de nano-impression, le parti pris dans cette thèse a été d'élaborer des matériaux aux propriétés intrinsèques permettant de pallier les limites des moules actuels. Le choix de matériaux durs et inertes devait permettre d'assurer la durabilité des moules, tandis que l'optimisation des propriétés de surface, avec l'abaissement de l'énergie de surface par dopage, devait permettre de limiter l'interaction entre ces matériaux de moules et les résines, et faciliter ainsi l'étape de séparation après impression.

Le deuxième chapitre a été consacré à décrire les étapes suivies pour le développement de tels matériaux, en vue de respecter ce cahier des charges. Deux familles de matériaux ont été choisies : le carbone adamantin et le carbure de silicium, connus pour leurs propriétés de grande dureté et d'inertie chimique.

Dans un premier temps, ces deux matériaux ont été optimisés sous forme pure, en l'absence de dopage. Les paramètres expérimentaux de dépôt par PECVD ont été modulés de façon à trouver un bon compromis entre les propriétés mécaniques et les propriétés de surface des matériaux.

Dans un deuxième temps, les matériaux optimisés ont été dopés au fluor et l'impact de ce dopage sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux a été caractérisé. Celui-ci a effectivement permis d'exalter les propriétés hydrophobes du DLC, alors qu'au contraire, le SiC a été rendu plus hydrophile avec l'incorporation de fluor. Une analyse plus détaillée a permis d'identifier les mécanismes d'oxydation à l'origine de ce constat inattendu. À l'issue de ces procédures d'optimisation, quatre matériaux ont été sélectionnés pour être testés en nano-impression : le DLC et le SiC purs optimisés, ainsi que leurs versions fluorées contenant 18 % de dopage. Ces quatre matériaux ont été caractérisés au niveau des propriétés chimiques (composition et structure), mécaniques (dureté et contraintes résiduelles), optiques (transmission des ultraviolets à 365 nm) et de surface (rugosité, angles de contact).

Enfin, les procédures de nano-structuration de ces matériaux ont été développées et ont permis la réalisation de moules fonctionnels, avec des motifs constitués de lignes dont la largeur était comprise entre 50 et 300 nm. Ces lignes de 50 nm de profondeur ont été définies dans des films de 80 nm d'épaisseur.

Dans le troisième chapitre, le volet de la nano-impression assistée par ultraviolets a été abordé, avec l'étude de l'adhérence des différents matériaux sur le *stepper EVG-770*, l'outil d'impression mis à la disposition du LTM par le constructeur EVG. Dans un premier temps, les limites matérielles de cet équipement ont nécessité d'orienter l'étude de l'adhérence des matériaux aux cas de premières impressions, pour des moules non structurés. À cet effet, une approche énergétique basée sur la limitation du calcul du travail d'adhérence au domaine pour lequel il n'y a pas de génération de fractures dans l'adhésif a été développée. Cette grandeur a été nommée « travail surfacique de primo-fracture ». Les quatre matériaux sélectionnés ont été évalués et comparés à une référence constituée d'un moule de quartz ayant subi un traitement antiadhésif constitué de molécules fluorées (*Optool*). Ces matériaux ont été imprimés sur deux résines : la résine NILTM, une résine de chimie acrylate précédemment développée au LTM, et la résine NIF, une résine fluorée optimisée pour limiter l'adhérence avec les moules.

Malgré leurs énergies de surface notablement plus élevées que celle du moule traité *Optool*, les quatre matériaux développés au LMN ont montré des travaux surfaciques de primo-fracture comparables vis-à-vis d'une résine donnée. Seule l'utilisation de la résine NIF a permis d'abaisser de façon notable les valeurs des travaux surfaciques de primo-fracture. Ces résultats ont permis d'abonder dans le sens de conclusions affirmant que l'adhésion est plus particulièrement liée au choix d'un système moule/résine qu'à l'abaissement de l'énergie de surface.

Lorsque la procédure d'approche des surfaces de moules sur la résine a finalement été fonctionnelle, une dernière série d'impressions a pu être réalisée, avec l'étude du vieillissement de l'*Optool*, dont la dégradation au cours d'impressions successives avait précédemment été étudiée au LTM. Cette série d'impressions a permis de valider la pertinence de l'utilisation de cet outil d'impression en configuration *step-and-repeat* pour étudier le vieillissement des matériaux. En outre, les tendances similaires observées en termes de forces de démoulage et de travaux surfaciques de primo-fracture ont permis de valider la pertinence de la méthode de calcul, initialement mise au point pour pallier les limites du *stepper*, mais qui peut être appliquée pour tout type d'équipement de nano-impression possédant des sondes de mesure de forces.

Dans le quatrième chapitre, les performances des matériaux développés ont été étudiées en impressions thermiques successives réalisées sur le PMMA à l'aide d'une presse *Obducat Eitre-6*.

Dans un premier temps, les performances des matériaux ont été étudiées dans le cas de moules non structurés. Après impression, la mesure de l'énergie de démoulage par la méthode de la lame de rasoir a permis d'étudier l'évolution de cette valeur pour des séries de quarante impressions successives. À l'instar des observations réalisées en UV-NIL, les quatre matériaux et la référence de quartz avec traitement antiadhésif ont présenté des comportements similaires en T-NIL avec des énergies de démoulage faibles et dans la même gamme de valeurs, appuyant de nouveau l'argument que l'inertie chimique de surface prime sur les énergies de surface. Les caractérisations de surface (composition et énergie de surface) ont montré que les moules DLC, F-DLC et F-SiC n'ont subi aucune modification au cours des impressions répétées, indiquant l'absence de modification de leur structure ainsi que l'absence de contamination par des traces de résine. Les énergies de démoulage sont également restées constantes. Au contraire, le moule de SiC s'est progressivement oxydé, et cette oxydation s'est accompagnée d'une diminution de l'énergie de démoulage. Après cinq impressions, ce moule a alors présenté l'énergie de démoulage la plus faible parmi les matériaux considérés, et n'a pas non plus montré de signes de contamination.

Dans un second temps, l'étude des propriétés de réplication de moules structurés a permis de valider le potentiel d'utilisation des matériaux développés. Après dix impressions réalisées avec des moules contenant des lignes de 150 nm avec un espacement de 600 nm, la qualité des motifs reproduits dans le PMMA s'est avérée satisfaisante. Les matériaux développés présentent donc, en plus de leurs propriétés antiadhésives, une propriété intrinsèque de faible friction.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont ainsi permis d'obtenir des matériaux présentant effectivement un caractère antiadhésif intrinsèque. Les expérimentations ont montré que c'est l'inertie chimique qui apporte ce caractère antiadhésif, ce qui va à l'encontre de la démarche habituelle qui consiste à privilégier l'abaissement de l'énergie de surface. L'inertie chimique a été mise en évidence en T-NIL pour trois des matériaux dès leur dépôt (DLC, F-DLC et F-SiC), et après cinq impressions pour le SiC. C'est elle qui assure la durabilité du caractère antiadhésif des moules et qui laisse envisager leur utilisation possible pour un grand nombre d'impressions sans nécessiter d'étapes de nettoyage. Compte tenu de la transmission des ultraviolets exaltée pour les moules fluorés, ces matériaux pourront être préférablement utilisés en UV-NIL en offrant la possibilité de limiter le temps d'exposition.

Par ailleurs, il a été montré que le DLC et le DLC_{HT} présentent un comportement identique en impression. Il est donc possible d'ajuster les paramètres expérimentaux de dépôt pour moduler les propriétés des films, tout en conservant le caractère antiadhésif si l'inertie est maintenue.

Pour élargir le potentiel applicatif des matériaux, une meilleure compréhension des interactions (ou de l'absence d'interaction) entre les moules et les résines serait nécessaire. Une possibilité serait l'étude de l'adhérence des matériaux vis-à-vis de polymères présentant des propriétés mécaniques et viscoélastiques différentes. L'utilisation d'un outil fonctionnel en *step-and-repeat* permettrait d'étudier le vieillissement des matériaux au cours de procédures d'impressions successives.

De plus, s'il apparaît que c'est l'inertie chimique le critère principal régissant l'adhérence et non l'énergie de surface, il serait intéressant d'étudier le comportement en impressions de matériaux dont l'énergie de surface est très élevée. Une telle étude permettrait en particulier d'étudier les phénomènes de capillarité qui permettent le remplissage des motifs pour des moules structurés, et dépendent de l'interaction entre le moule et la résine [256]. Sans modifier l'adhérence, la variation de l'énergie de surface pourrait ainsi permettre d'agir sur la qualité de réplication des motifs. Afin d'approfondir la question des propriétés de friction des moules et mesurer leur contribution lors du démoulage, il pourrait être intéressant de quantifier l'adhérence pour des moules de grandes surfaces, structurés de façon identique pour les quatre matériaux. La mesure des forces ou des énergies de démoulage pour différents types de motifs et différents rapports d'aspects devrait permettre d'apporter une meilleure compréhension de l'influence de la friction, permettant ainsi de définir le meilleur matériau parmi les candidats étudiés.

En outre, la méthode PECVD laisse une grande possibilité de choix de la composition des matériaux déposés. Il pourrait être intéressant de doper les matériaux de sorte à leur conférer une propriété intrinsèque de conduction de l'électricité. Cette capacité à évacuer les électrons permettrait d'inspecter les moules par de la métrologie non destructive après impression, par exemple pour des observations en microscopie électronique sans besoin de déposer une couche métallique d'évacuation des charges.

De plus, il a été récemment démontré que lors du démoulage en nano-impression, des charges électriques se forment spontanément des deux côtés de l'interface séparée. Ces charges dites « tribo-électriques » peuvent induire un champ électrique à faible distance qui vient générer des forces d'attraction qui s'opposent au démoulage et viennent accroître l'adhérence [257]. L'utilisation d'une couche métallique a été proposée pour évacuer les charges et limiter leur impact sur la force de démoulage.

L'utilisation d'un dopage dans les films de carbone adamantin ou de carbure de silicium pour rendre les films conducteurs pourrait être envisagée comme alternative à cette couche métallique. Cela permettrait de conserver la transparence des matériaux tout en favorisant l'évacuation des charges tribo-électriques, ce qui pourrait permettre d'améliorer encore les propriétés antiadhésives de ces matériaux.

Des études préliminaires portant sur ces phénomènes de charges en surface des moules ont été débutées à la fin de cette thèse (mesure du potentiel après démoulage, étude du déclin de potentiel au cours du temps et impact de la présence des charges sur les énergies de collage), mais n'ont pas pour le moment permis d'obtenir des résultats concluants.

Références bibliographiques

- [1] G. E. Moore and others, "Cramming more components onto integrated circuits," McGraw-Hill New York, NY, USA, 1965.
- [2] G. E. Moore, "Progress In Digital Integrated Electronics [Technical literature, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.]," *Solid-State Circuits Soc. Newsl. IEEE*, vol. 20, no. 3, pp. 36–37, 2006.
- [3] Nobel Media AB, "The Transistor, (2014)," Nobelprize.org. [WEB]. http://www.nobelprize.org/educational/physics/transistor/function/firsttransistor.html. [Accédé le : 21.04.2015].
- [4] M. Kanellos, "Moore says Moore's Law to hit wall, (Sept. 1997)," Cnet.com. [WEB]. http://news.cnet.com/Moore-says-Moores-Law-to-hit-wall/2100-1001_3-203750.html. [Accédé le : 21.04.2015].
- J. Jay, "Intel lance ses processeurs Core Broadwell pour PC de bureau," 02-Jun-2015.
 [WEB]. http://www.clubic.com/processeur/processeur-intel/actualite-768776-intelprocesseurs-core-broadwell-pc-bureau.html. [Accédé le :02.06.2015]
- [6] Z. Cui, *"Nanofabrication by Photons," Nanofabrication*, Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 7–76.
- [7] R. Rubingh, *"An introduction to photolithography Imaging."* ASML Images, Spring Edition 2007, 2007.
- [8] ASML, "ASML," Barclays Capital Global Technology Conference, San Fransisco, CA, 2009.
- [9] R. Voelkel, U. Vogler, A. Bramati, T. Weichelt, N. Unal, and U. Hofmann, *"Advanced Mask Aligner Lithography (AMALITH),"* SUSS Report, Jan. 2012.
- [10] C. A. Mack, *Fundamental principles of optical lithography: the science of microfabrication*. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2007.
- [11] A. Garetto, T. Scherübl, and J. H. Peters, "Aerial imaging technology for photomask qualification: from a microscope to a metrology tool," *Adv. Opt. Technol.*, vol. 1, no. 4, Jan. 2012.
- [12] D. Z. Pan, M. Cho, and K. Yuan, *Manufacturability aware routing in nanometer VLSI*. Boston: Now, 2010.
- [13] Nikon, "ArF Immersion Scanner NSR-S630D Proven Solutions Through Evolution." 2014.
- [14] "International Technology Roadmap for Semiconductors," Itrs.net. [WEB]. http://www.itrs.net/. [Accédé le : 21.04.2015].
- [15] Communiqué de presse, "European Microelectronics summit," Acsiel.fr. [WEB]. http://www.acsiel.fr/iso_album/ems_2013_communique_presse_.pdf. [Accédé le : 21.04.2015].
- [16] M. Neisser, F. Goodwin, and L. He, "ITRS Roadmapping Process for Lithography (2013)."
- [17] B. Smith, "Immersion techniques carry 193-nm lithography beyond the 65-nm node," SPIE's oemagazine, pp. 22–25, Jul-2004.

- [18] R. H. French and H. V. Tran, "Immersion Lithography: Photomask and Wafer-Level Materials," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 39, no. 1, pp. 93–126, 2009.
- [19] H. S. Roger H. French, "Imaging of 32-nm 1:1 lines and spaces using 193-nm immersion interference lithography with second-generation immersion fluids to achieve a numerical aperture of 1.5 and a k1 of 0.25," *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS*, vol. 4, no. 3, p. 1103–, 2005.
- [20] "Intel sees quad-patterned path to 10-nm chips | EE Times," *EETimes*. [WEB]. http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1262512. [Accédé le : 22.04.2015].
- [21] W. Leventon, "Machine aims to quiet EUV lithography critics," *Micromanufacturing*, vol. 7, no. 4, pp. 26–29, 08 2014.
- [22] A. Chiba, K. Ota, T. Ogawa, and S. Okazaki, "Estimation of Extreme Ultraviolet Power and Throughput for Extreme Ultraviolet Lithography," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 40, no. Part 1, No. 7, pp. 4535–4539, Jul. 2001.
- [23] H. Mizoguchi, T. Saitoh, and T. Matsunaga, "Development of Light Sources for Lithography at Present and for the Future," 2013, Komatsu Technical Report 166, vol. 59.
- [24] H. D. Wanzenboeck and S. Waid, *Focused ion beam lithography*. INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [25] V. R. Manfrinato, L. Zhang, D. Su, H. Duan, R. G. Hobbs, E. A. Stach, and K. K. Berggren, "Resolution Limits of Electron-Beam Lithography toward the Atomic Scale," *Nano Lett.*, p. 1555-1558, Mar. 2013.
- H. Yasuda, T. Haraguchi, H. Yabara, K. Takahata, H. Murata, E. Rokuta, and H. Shimoyama, "Multiaxis and multibeam technology for high throughput maskless E-beam lithography," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 30, no. 6, p. 06FC01, 2012.
- [27] L. Pain, S. Tedesco, and C. Constancias, "Direct write lithography: the global solution for R&D and manufacturing," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 7, no. 8, pp. 910–923, Oct. 2006.
- [28] Z. Cui, "Nanofabrication by Self-Assembly," in *Nanofabrication*, Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 295–333.
- [29] C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, "Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns," *Polymer*, vol. 44, no. 22, pp. 6725–6760, Oct. 2003.
- [30] S. Tedesco, "IDeAL program : DSA activity at LETI," presented at the SOKUDO Breakfast, 11-Jul-2012.
- [31] J. W. Jeong, W. I. Park, L.-M. Do, J.-H. Park, T.-H. Kim, G. Chae, and Y. S. Jung, "Nanotransfer Printing with sub-10 nm Resolution Realized using Directed Self-Assembly," Adv. Mater., vol. 24, no. 26, pp. 3526–3531, Jul. 2012.
- [32] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution," *Science*, vol. 272, no. 5258, pp. 85–87, Apr. 1996.
- [33] S. Grego, A. Huffman, M. Lueck, B. R. Stoner, and J. Lannon, "Nanoimprint lithography fabrication of waveguide-integrated optical gratings with inexpensive stamps," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 10, pp. 1846–1851, Oct. 2010.
- [34] M. Ekielski, M. Juchniewicz, M. Płuska, M. Wzorek, E. Kamińska, and A. Piotrowska, "Nanometer scale patterning of GaN using nanoimprint lithography and Inductively Coupled Plasma etching," *Microelectron. Eng.*, vol. 133, pp. 129–133, Feb. 2015.
- [35] S.-M. Park, X. Liang, B. D. Harteneck, T. E. Pick, N. Hiroshiba, Y. Wu, B. A. Helms, and D. L. Olynick, "Sub-10 nm Nanofabrication via Nanoimprint Directed Self-Assembly of Block Copolymers," ACS Nano, vol. 5, no. 11, pp. 8523–8531, Nov. 2011.
- [36] W. Zhou, *Nanoimprint lithography: an enabling process for nanofabrication*. Heidelberg ; New York: Springer, 2013.

- [37] S. H. Ahn, J.-S. Kim, and L. J. Guo, "Bilayer metal wire-grid polarizer fabricated by roll-toroll nanoimprint lithography on flexible plastic substrate," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 25, no. 6, p. 2388, 2007.
- [38] "Virtual interview about nanoimprinting lithography and its current applications," Martini Tech, The microfabrication company, 08-Dec-2013. [WEB]. www.martinitech.com/virtual-interview-about-nanoimprinting-technology-and-its-currentapplications. [Accédé le : 04.06.2015].
- [39] J. Haisma, "Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 14, no. 6, p. 4124, Nov. 1996.
- [40] J. A. Helmut Schift, "NaPANIL Library of Processes," 2014.
- [41] H. Lan and Y. Ding, "Nanoimprint Lithography," in *Lithography*, M. Wang, Ed. InTech, 2010.
- [42] C. Gourgon, C. Perret, G. Micouin, F. Lazzarino, J. H. Tortai, O. Joubert, and J.-P. E. Grolier, "Influence of pattern density in nanoimprint lithography," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 21, no. 1, p. 98, 2003.
- [43] "Nanoimprinters/Coaters PTMTEC.COM." [WEB]. http://www.ptmtec.com/home/Products/nanoimprinters-coaters. [Accédé le : 28.04.2015].
- [44] M. Moro and J. Taniguchi, "Removal of residual layer by liquid transfer imprint lithography using roll-to-roll UV-NIL," *Microelectron. Eng.*, vol. 141, pp. 112–116, Jun. 2015.
- S. Shin, M. Yang, L. J. Guo, and H. Youn, "Roll-to-Roll Cohesive, Coated, Flexible, High-Efficiency Polymer Light-Emitting Diodes Utilizing ITO-Free Polymer Anodes," *Small*, vol. 9, no. 23, pp. 4036–4044, Dec. 2013.
- [46] Y. Yang, K. Mielczarek, M. Aryal, A. Zakhidov, and W. Hu, "Nanoimprinted Polymer Solar Cell," ACS Nano, vol. 6, no. 4, pp. 2877–2892, Apr. 2012.
- [47] L. J. Guo, "Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 495–513, Feb. 2007.
- [48] H. Lan, "Soft UV Nanoimprint Lithography and Its Applications," in *Updates in Advanced Lithography*, S. Hosaka, Ed. InTech, 2013.
- [49] M. Zelsmann and J. Boussey, "Materials and Processes in UV-Assisted Nanoimprint Lithography," in *Generating Micro- and Nanopatterns on Polymeric Materials*, A. del Campo and E. Arzt, Eds. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 1–26.
- [50] M. A. Verschuuren, "Substrate conformal imprint lithography for nanophotonics," University of Utrecht, Pays-Bas, 2010.
- [51] Z. Cui, "Nanofabrication by Replication," in *Nanofabrication*, Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 161–209.
- [52] "Key Technologies Obducat.com." [WEB]. http://obducat.com/Key%20Technology-187.aspx. [Accédé le : 05.05.2015].
- [53] "Appex.co.jp," Appex. [WEB]. http://www.appex.co.jp/kaigai/. [Accédé le : 01.06.2015].
- [54] A. Cattoni, J. Chen, D.E. Cambril, D. Decanini, J. Shi, A. Haghiri-Gosnet, "Soft UV Nanoimprint Lithography: A Versatile Tool for Nanostructuration at the 20nm Scale," 2011, INTECH Open Access Publisher.
- [55] D. J. Lipomi, R. V. Martinez, L. Cademartiri, and G. M. Whitesides, "Soft Lithographic Approaches to Nanofabrication," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, pp. 211–231.

- [56] H. Schift and A. Kristensen, "Nanoimprint Lithography Patterning of Resists Using Molding," in Springer Handbook of Nanotechnology, B. Bhushan, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 271–312.
- [57] L. J. Guo, "Recent progress in nanoimprint technology and its applications," J. Phys. Appl. Phys., vol. 37, no. 11, pp. R123–R141, Jun. 2004.
- [58] A. O. Altun, J.-H. Jeong, J.-J. Rha, K.-D. Kim, and E.-S. Lee, "Boron nitride stamp for ultraviolet nanoimprinting lithography fabricated by focused ion beam lithography," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 46, p. 465302, Nov. 2007.
- [59] S. Y. Chou and P. R. Krauss, "Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput," *Microelectron. Eng.*, vol. 35, no. 1–4, pp. 237–240, Feb. 1997.
- [60] M. Zelsmann, C. Alleaume, D. Truffier-Boutry, A. Francone, A. Beaurain, B. Pelissier, and J. Boussey, "Degradation and surfactant-aided regeneration of fluorinated anti-sticking mold treatments in UV nanoimprint lithography," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 1029–1032, May 2010.
- [61] X. Ye, Y. Ding, Y. Duan, H. Liu, and B. Lu, "Effects of exposure time on defects and demolding force in soft ultraviolet nanoimprint lithography," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 27, no. 5, p. 2091, 2009.
- [62] H. Atasoy, M. Vogler, T. Haatainen, A. Schleunitz, D. Jarzabek, H. Schift, F. Reuther, G. Gruetzner, and Z. Rymuza, "Novel thermoplastic polymers with improved release properties for thermal NIL," *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 8, pp. 1902–1905, Aug. 2011.
- [63] Y. Kawaguchi, F. Nonaka, and Y. Sanada, "Fluorinated materials for UV nanoimprint lithography," *Microelectron. Eng.*, vol. 84, no. 5–8, pp. 973–976, May 2007.
- [64] H. Schmitt, L. Frey, H. Ryssel, M. Rommel, and C. Lehrer, "UV nanoimprint materials: Surface energies, residual layers, and imprint quality," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 25, no. 3, p. 785, 2007.
- [65] Y. Hirai, S. Yoshida, A. Okamoto, Y. Tanaka, M. Endo, S. Irie, H. Nakagawa, and M. Sasago, "Mold Surface Treatment for Imprint Lithography.," J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 14, no. 3, pp. 457–462, 2001.
- [66] J. Y. Kim, K. Pfeiffer, A. Voigt, G. Gruetzner, and J. Brugger, "Directly fabricated multiscale microlens arrays on a hydrophobic flat surface by a simple ink-jet printing technique," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 7, p. 3053, 2012.
- [67] D. Truffier-Boutry, R. Galand, A. Beaurain, A. Francone, B. Pelissier, M. Zelsmann, and J. Boussey, "Mold cleaning and fluorinated anti-sticking treatments in nanoimprint lithography," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 4–6, pp. 669–672, Apr. 2009.
- [68] G.-Y. Jung, Z. Li, W. Wu, Y. Chen, D. L. Olynick, S.-Y. Wang, W. M. Tong, and R. S. Williams, "Vapor-Phase Self-Assembled Monolayer for Improved Mold Release in Nanoimprint Lithography," *Langmuir*, vol. 21, no. 4, pp. 1158–1161, Feb. 2005.
- [69] H. Schift, "Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 26, no. 2, p. 458, 2008.
- [70] D. Truffier-Boutry, M. Zelsmann, J. De Girolamo, J. Boussey, C. Lombard, and B. Pépin-Donat, "Chemical degradation of fluorinated antisticking treatments in UV nanoimprint lithography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 4, p. 044110, 2009.
- [71] D. Truffier-Boutry, A. Beaurain, R. Galand, B. Pelissier, J. Boussey, and M. Zelsmann, "XPS study of the degradation mechanism of fluorinated anti-sticking treatments used in UV nanoimprint lithography," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 2, pp. 122–124, Feb. 2010.

- [72] L. Tao, S. Ramachandran, C. T. Nelson, M. Lin, L. J. Overzet, M. Goeckner, G. Lee, C. G. Willson, W. Wu, and W. Hu, "Durable diamond-like carbon templates for UV nanoimprint lithography," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 10, p. 105302, Mar. 2008.
- [73] Z. Zhu, Q. Li, L. Zhang, M. Chen, and S. Fan, "UV-based nanoimprinting lithography with a fluorinated flexible stamp," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 29, no. 2, p. 021015, 2011.
- [74] C. Con, J. Zhang, Z. Jahed, T. Y. Tsui, M. Yavuz, and B. Cui, "Thermal nanoimprint lithography using fluoropolymer mold," *Microelectron. Eng.*, vol. 98, pp. 246–249, Oct. 2012.
- [75] J. Bian, T. Yang, C. Yuan, H. Ge, and Y. Chen, "Sub-50 nm UV-curing nanoimprint based on fluoropolymer, CYTOP, mold," *Appl. Phys. A*, vol. 116, no. 1, pp. 79–84, Jul. 2014.
- [76] J. Perumal, T. H. Yoon, H. S. Jang, J. J. Lee, and D. P. Kim, "Adhesion force measurement between the stamp and the resin in ultraviolet nanoimprint lithography—an investigative approach," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 5, p. 055704, Feb. 2009.
- [77] S. Gilles, M. Diez, A. Offenhäusser, M. C. Lensen, and D. Mayer, "Deformation of nanostructures on polymer molds during soft UV nanoimprint lithography," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 24, p. 245307, Jun. 2010.
- [78] "Release layer comprising diamond-like carbon (DLC) or doped DLC with tunable composition for imprint lithography templates and contact masks," 2006, brevet US 20060145398 A1.
- [79] A. Tiwari, Ed., *Nanomechanical Analysis of High Performance Materials*, vol. 203. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- [80] A. O. Altun, J. H. Jeong, J. J. Rha, D. G. Choi, K. D. Kim, and E. S. Lee, "Fabrication of fluorine-doped diamond-like carbon stamps for UV nanoimprint lithography," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 18, pp. 4659–4663, Sep. 2006.
- [81] A. Usenko, W. Carr, and B. Chen, "Bondability of Plasma Hydrogenated Silicon Wafers." [WEB]. http://electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/1044.pdf. [Accédé le : 05.05.2015].
- [82] Y. Cheng, Y. Wu, J. Chen, D. Xu, X. Qiao, and C. Xie, "Influence of deposition parameters on the internal stress in a-C:H films," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 111, no. 2–3, pp. 141–147, Jan. 1999.
- [83] M. Mehregany, C. A. Zorman, N. Rajan, and Chien Hung Wu, "Silicon carbide MEMS for harsh environments," *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 8, pp. 1594–1609, Aug. 1998.
- [84] L. Qingkun, S. Yi, L. Zhiyuan, and Z. Yu, "Lonsdaleite A material stronger and stiffer than diamond," *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 3, pp. 229–232, Aug. 2011.
- [85] G. Will and P. G. Perkins, "A scientific approach to hardness: the hardness of diamond and cubic boron nitride," *Mater. Lett.*, vol. 40, no. 1, pp. 1–4, Jul. 1999.
- [86] S. E. Saddow, *Silicon carbide biotechnology: biocompatible semiconductor for advanced biomedical devices and applications*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [87] J.-M. Hsu, P. Tathireddy, L. Rieth, A. R. Normann, and F. Solzbacher, "Characterization of a-SiCx:H thin films as an encapsulation material for integrated silicon based neural interface devices," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 1, pp. 34–41, Nov. 2007.
- [88] A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, X.-M. Tang, D. Gandini, C. Comninellis, B. Correa, and G. Foti, "Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, no. 2–5, pp. 820–823, Mar. 1999.
- [89] J. Eichler and C. Lesniak, "Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 5, pp. 1105–1109, Jan. 2008.
- [90] P. M. Sarro, "Silicon carbide as a new MEMS technology," Sens. Actuators Phys., vol. 82, no. 1–3, pp. 210–218, May 2000.

- [91] S. Ramachandran, L. Tao, T. H. Lee, S. Sant, L. J. Overzet, M. J. Goeckner, M. J. Kim, G. S. Lee, and W. Hu, "Deposition and patterning of diamondlike carbon as antiwear nanoimprint templates," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 24, no. 6, p. 2993, 2006.
- [92] L. Jiang, X. Chen, X. Wang, L. Xu, F. Stubhan, and K.-H. Merkel, "a-SiCx:H films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature used for moisture and corrosion resistant applications," *Thin Solid Films*, vol. 352, no. 1–2, pp. 97–101, Sep. 1999.
- [93] J. Taniguchi, Y. Tokano, I. Miyamoto, M. Komuro, and H. Hiroshima, "Diamond nanoimprint lithography," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 5, pp. 592–596, Oct. 2002.
- [94] J. Taniguchi, Y. Tokano, I. Miyamoto, M. Komuro, H. Hiroshima, K. Kobayashi, T. Miyazaki, and H. Ohyi, "Diamond mold for nanoimprint lithography," 2000, pp. 190–191.
- [95] J. Taniguchi, Y. Tokano, I. Miyamoto, M. Komuro, H. Hiroshima, K. Kobayashi, T. Miyazaki, and H. Ohyi, "Preparation of Diamond Mold Using Electron Beam Lithography for Application to Nanoimprint Lithography," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. Part 1, No. 12B, pp. 7070–7074, Dec. 2000.
- [96] Y. Hirai, S. Yoshida, N. Takagi, Y. Tanaka, H. Yabe, K. Sasaki, H. Sumitani, and K. Yamamoto, "High Aspect Pattern Fabrication by Nano Imprint Lithography Using Fine Diamond Mold," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. Part 1, No. 6B, pp. 3863–3866, Jun. 2003.
- [97] T. Ono, C. Konoma, H. Miyashita, Y. Kanamori, and M. Esashi, "Pattern Transfer of Self-Ordered Structure with Diamond Mold," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. Part 1, No. 6B, pp. 3867–3870, Jun. 2003.
- [98] U. Pettersson and S. Jacobson, "Tribological texturing of steel surfaces with a novel diamond embossing tool technique," *Tribol. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 695–700, Jul. 2006.
- [99] S. Kiyohara, M. Fujiwara, F. Matsubayashi, and K. Mori, "Diamond nanopatterns fabricated by room-temperature nanoimprinting technology with diamond molds using polysiloxane," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 17, no. 3, pp. 199–203, Mar. 2006.
- [100] S. Kiyohara, T. Kashiwagi, H. Takikawa, Y. Kurashima, Y. Taguchi, and Y. Sugiyama, "Nanofabrication of Three-Dimensional Imprint Diamond Molds by ECR Oxygen Ion Beams Using Polysiloxane," *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 772–776, 2009.
- [101] M. Komori, H. Uchiyama, H. Takebe, T. Kusuura, K. Kobayashi, H. Kuwahara, and T. Tsuchiya, "Micro/nanoimprinting of glass under high temperature using a CVD diamond mold," J. Micromechanics Microengineering, vol. 18, no. 6, p. 065013, Jun. 2008.
- [102] K. Yamada, M. Umetani, T. Tamura, Y. Tanaka, H. Kasa, and J. Nishii, "Antireflective structure imprinted on the surface of optical glass by SiC mold," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4267–4270, Jan. 2009.
- [103] I. Yamada, N. Yamashita, T. Einishi, M. Saito, K. Fukumi, and J. Nishii, "Modeling and imprint fabrication of an infrared wire-grid polarizer with an antireflection grating structure," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 64, pp. 13–17, May 2014.
- [104] S. W. Pang, "Direct nano-printing on Al substrate using a SiC mold," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 16, no. 3, p. 1145, May 1998.
- [105] J. H. Leach, H. Morkoç, Y. Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, "Novel Use of Columnar Porous Silicon Carbide Structures as Nanoimprint Lithography Stamps," *Mater. Sci. Forum*, vol. 600–603, pp. 871–874, 2009.
- [106] Y. Nakada, K. Ninomiya, and Y. Takaki, "Fast Nanoimprint Thermal Lithography Using a Heated High-Aspect Ratio Mold," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 45, no. No. 46, pp. L1241–L1243, Nov. 2006.

- [107] M. B. J. Wijesundara and R. G. Azevedo, "SiC Materials and Processing Technology," in Silicon Carbide Microsystems for Harsh Environments, vol. 22, New York, NY: Springer New York, 2011, pp. 33–95.
- [108] D. Massoubre, L. Wang, J. Chai, G. Walker, L. Hold, M. Lobino, S. Dimitriev, and A. Iacopi, "Single-crystalline 3C-SiC thin-film on large Si substrate for photonic applications," 2015.
- [109] M. Mukherjee, Ed., Silicon Carbide Materials, Processing and Applications in Electronic Devices. InTech, 2011.
- [110] P. W. May, "CVD diamond: a new technology for the future?," *Endeavour*, vol. 19, no. 3, pp. 101–106, Jan. 1995.
- [111] D. R. Tallant, J. E. Parmeter, M. P. Siegal, and R. L. Simpson, "The thermal stability of diamond-like carbon," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 191–199, Apr. 1995.
- [112] S. Lousinian, N. Kalfagiannis, and S. Logothetidis, "Optical and surface characterization of amorphous boron nitride thin films for use as blood compatible coatings," *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 1801–1805, Oct. 2009.
- [113] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," Mater. Sci. Eng. R Rep., vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, May 2002.
- [114] Y. Panayiotatos, "Homogeneous and amorphous sputtered sp3-bonded BN films at RT: a stress, spectroscopic ellipsometry and XPS study," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, no. 3–7, pp. 1151–1156, Jul. 2003.
- [115] A. K. Costa and S. S. Camargo Jr, "Amorphous SiC coatings for WC cutting tools," Surf. Coat. Technol., vol. 163, pp. 176–180, 2003.
- [116] W. Tillmann, E. Vogli, and F. Hoffmann, "Wear-resistant and low-friction diamond-likecarbon (DLC)-layers for industrial tribological applications under humid conditions," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 1040–1045, Dec. 2009.
- [117] T. Blum, B. Dresler, S. Kaßner, and M. Hoffmann, "Wear-resistant amorphous SiC coatings produced by plasma-enhanced CVD," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 116–119, pp. 1024–1028, Sep. 1999.
- [118] M. Schvartzman and S. J. Wind, "Plasma fluorination of diamond-like carbon surfaces: mechanism and application to nanoimprint lithography," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 14, p. 145306, Apr. 2009.
- [119] F. A. Houle, C. T. Rettner, D. C. Miller, and R. Sooriyakumaran, "Antiadhesion considerations for UV nanoimprint lithography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 21, p. 213103, 2007.
- [120] Š. Meškinis, V. Kopustinskas, K. Šlapikas, S. Tamulevičius, A. Guobienë, R. Gudaitis, and V. Grigaliūnas, "Ion beam synthesis of the diamond like carbon films for nanoimprint lithography applications," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2, pp. 636–639, Oct. 2006.
- [121] K. A. Lister, S. Thoms, D. S. Macintyre, C. D. W. Wilkinson, J. M. R. Weaver, and B. G. Casey, "Direct imprint of sub-10 nm features into metal using diamond and SiC stamps," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 22, no. 6, p. 3257, 2004.
- [122] Y. Chen, Y. Zhou, G. Pan, E. Huq, B.-R. Lu, S.-Q. Xie, J. Wan, Z. Shu, X.-P. Qu, R. Liu, S. Banu, S. Birtwell, and L. Jiang, "Nanofabrication of SiC templates for direct hot embossing for metallic photonic structures and meta materials," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 5–6, pp. 1147–1151, May 2008.
- [123] F. A. Houle, S. Raoux, D. C. Miller, C. Jahnes, and S. Rossnagel, "Metal-containing release layers for use with UV-cure nanoimprint lithographic template materials," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 26, no. 4, p. 1301, 2008.

- [124] S. S. Choi, D. W. Kim, J. W. Joe, J. H. Moon, K. C. Park, and J. Jang, "Deposition of diamondlike carbon films by plasma enhanced chemical vapour deposition," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 46, no. 1–3, pp. 133–136, Apr. 1997.
- [125] N. O. V. Plank, M. A. Blauw, E. W. J. M. van der Drift, and R. Cheung, "The etching of silicon carbide in inductively coupled SF ₆ /O ₂ plasma," J. Phys. Appl. Phys., vol. 36, no. 5, pp. 482–487, Mar. 2003.
- [126] M. Zelsmann and J. Boussey, "Materials and Processes in UV-Assisted Nanoimprint Lithography," in *Generating Micro- and Nanopatterns on Polymeric Materials*, A. del Campo and E. Arzt, Eds. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 1–26.
- [127] R. W. Fillman and R. R. Krchnavek, "Ultrathin fluorinated diamondlike carbon coating for nanoimprint lithography imprinters," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 27, no. 6, p. 2869, 2009.
- [128] A. Bendavid, P. J. Martin, L. Randeniya, and M. S. Amin, "The properties of fluorine containing diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 66–71, Jan. 2009.
- [129] X. J. Su, Q. Zhao, S. Wang, and A. Bendavid, "Modification of diamond-like carbon coatings with fluorine to reduce biofouling adhesion," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 15, pp. 2454–2458, Apr. 2010.
- [130] L. G. Jacobsohn, I. V. Afanasyev-Charkin, D. W. Cooke, R. K. Schulze, R. D. Averitt, and M. Nastasi, "Incorporation of fluorine in hydrogenated silicon carbide films deposited by pulsed glow discharge," J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films, vol. 22, no. 4, p. 1223, 2004.
- [131] G. Ganguly, S. C. De, S. Ray, and A. K. Barua, "Polycrystalline silicon carbide films deposited by low-power radio-frequency plasma decomposition of SiF4-CF4-H2 gas mixtures," J. Appl. Phys., vol. 69, no. 7, p. 3915, 1991.
- [132] D. S. Kim, "Deposition of Fluorinated a-SiC:H Films at Room Temperature," J. *Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 12, p. 3562, 1994.
- [133] P-F Cardey, "Intérêts tribologiques des dépôts DLC (Diamond Like Carbon)," *Tech. Ing. Surf.*, vol. base documentaire : TIB463DUO, no. ref. article : tri5130, Jun. 2014.
- [134] H. O. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications. Park Ridge, N.J., U.S.A: Noyes Publications, 1993.
- [135] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, and J. Margot, "Direct evaluation of the sp3 content in diamond-like-carbon films by XPS," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 136, no. 1–2, pp. 105– 110, Oct. 1998.
- [136] P. Willmott and J. Huber, "Pulsed laser vaporization and deposition," Rev. Mod. Phys., vol. 72, no. 1, p. 315, 2000.
- [137] R. Eason, Ed., *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.
- [138] M. Tabbal, P. Mérel, M. Chaker, M. A. El Khakani, E. G. Herbert, B. N. Lucas, and M. E. O'Hern, "Synthesis of diamond-like-carbon coatings by pulsed laser deposition: optimization of process parameters," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 116–119, pp. 452–455, Sep. 1999.
- [139] M. Tabbal, P. Mérel, M. Chaker, M. A. El Khakani, E. G. Herbert, B. N. Lucas, and M. E. O'Hern, "Effect of laser intensity on the microstructural and mechanical properties of pulsed laser deposited diamond-like-carbon thin films," J. Appl. Phys., vol. 85, no. 7, p. 3860, 1999.
- [140] D. M. Dobkin and M. K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003.

- [141] S. Sattel, J. Robertson, and H. Ehrhardt, "Effects of deposition temperature on the properties of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon," J. Appl. Phys., vol. 82, no. 9, p. 4566, 1997.
- [142] J. Ferraro, K. Nakamoto, and C. Brown, "Basic Theory," in *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2003, pp. 1–94.
- [143] P. Dhamelincourt, J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, F. Fillaux, "Spectrométrie Raman," *Tech. Ing. CND Méthodes Surfaciques*, vol. base documentaire : TIB586DUO, no. ref. article : p2865, Sep. 1999.
- [144] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, May 2000.
- [145] J. H. Parker, D. W. Feldman, and M. Ashkin, "Raman Scattering by Silicon and Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 3, pp. 712–714, Mar. 1967.
- [146] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 7, Jul. 2001.
- [147] X. Pang, H. Peng, H. Yang, K. Gao, X. Wu, and A. A. Volinsky, "Fast deposition of diamondlike carbon films by radio frequency hollow cathode method," *Thin Solid Films*, vol. 534, pp. 226–230, May 2013.
- [148] J. F. Watts, An introduction to surface analysis by XPS and AES. Chichester, West Sussex, England ; New York: J. Wiley, 2003.
- [149] Y. Leng, *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. Singapore ; Hoboken, NJ: J. Wiley, 2008.
- [150] D. A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold," Phys. Rev. B, vol. 5, no. 12, pp. 4709–4714, Jun. 1972.
- [151] W. Oleszkiewicz, J. Markowski, R. Srnanek, W. Kijaszek, J. Gryglewicz, J. Kovac, and M. Tlaczala, "Influence of RF ICP PECVD process parameters of diamond-like carbon films on DC bias and optical emission spectra," *Opt. Appl.*, vol. Vol. 43, nr 1, 2013.
- [152] C.-F. Wang, S.-F. Chiou, F.-H. Ko, J.-K. Chen, C.-T. Chou, C.-F. Huang, S.-W. Kuo, and F.-C. Chang, "Polybenzoxazine as a Mold-Release Agent for Nanoimprint Lithography," *Langmuir*, vol. 23, no. 11, pp. 5868–5871, May 2007.
- [153] T. L. Chang, F. Y. Chang, H. Y. Lin, W. L. Lai, J. H. Tsai, and S. H. Chang, "Effects of Mold Pattern with Anti-adhesive Treatment in Nanoimprint Lithography," in *Proceedings of the* 35th International MATADOR Conference, S. Hinduja and K.-C. Fan, Eds. London: Springer London, 2007, pp. 341–344.
- [154] R. Paul, S. N. Das, S. Dalui, R. N. Gayen, R. K. Roy, R. Bhar, and A. K. Pal, "Synthesis of DLC films with different sp2/sp3 ratios and their hydrophobic behaviour," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 5, p. 055309, Mar. 2008.
- [155] S.-C. Lee, F.-C. Tai, and C.-H. Wei, "Correlation between sp2/sp3 Ratio or Hydrogen Content and Water Contact Angle in Hydrogenated DLC Film," *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 9, pp. 2534–2538, 2007.
- [156] P. S. Banks, L. Dinh, B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Komashko, A. M. Rubenchik, M. D. Perry, and W. McLean, "Short-pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 69, no. 7, pp. S347–S353, Dec. 1999.
- [157] T. T. Chau, W. J. Bruckard, P. T. L. Koh, and A. V. Nguyen, "A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 150, no. 2, pp. 106–115, Sep. 2009.
- [158] Q. Wei and J. Narayan, "Superhard diamondlike carbon: preparation, theory, and properties," *Int. Mater. Rev.*, vol. 45, no. 4, pp. 133–164, Apr. 2000.

- [159] B. Angleraud, F. Garrelie, F. Tétard, and A. Catherinot, "Study of particles ejected after pulsed laser ablation of a graphite target," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138–139, pp. 507–511, Jan. 1999.
- [160] G. Q. Yu, B. K. Tay, Z. Sun, and L. K. Pan, "Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 219, no. 3–4, pp. 228–237, Dec. 2003.
- [161] O. Balachova, M. A. Alves, J. Swart, E. Braga, and L. Cescato, "CF4 plasma etching of materials used in microelectronics manufacturing," *Microelectron. J.*, vol. 31, no. 3, pp. 213–215, Mar. 2000.
- [162] L. G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, M. E. H. Maia da Costa, and F. L. Freire, "Structural and mechanical characterization of fluorinated amorphous-carbon films deposited by plasma decomposition of CF[sub 4]–CH[sub 4] gas mixtures," J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films, vol. 18, no. 5, p. 2230, 2000.
- [163] L. G. Jacobsohn, M. E. H. Maia da Costa, V. J. Trava-Airoldi, and F. L. Freire, "Hard amorphous carbon–fluorine films deposited by PECVD using C2H2–CF4 gas mixtures as precursor atmospheres," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, no. 10–11, pp. 2037–2041, Oct. 2003.
- [164] G. Q. Yu, B. K. Tay, and Z. Sun, "Fluorinated amorphous diamond-like carbon films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 191, no. 2–3, pp. 236–241, Feb. 2005.
- [165] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon," *Small*, vol. 6, no. 24, pp. 2877–2884, Dec. 2010.
- [166] M. Hakovirta, X. M. He, and M. Nastasi, "Optical properties of fluorinated diamond-like carbon films produced by pulsed glow discharge plasma immersion ion processing," J. Appl. Phys., vol. 88, no. 3, p. 1456, 2000.
- [167] B. G. Choi, J. K. Kim, W. J. Yang, and K. B. Shim, "Characteristics of bonding structures of diamond-like carbon films deposited by radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition," J. Ceram. Process. Res., vol. 6, no. 2, p. 101, 2005.
- [168] C. Jaoul, C. Dublanche-Tixier, O. Jarry, P. Tristant, J. P. Lavoute, L. Kilman, M. Colas, E. Laborde, and H. Ageorges, "Tribological properties of hard a-C:H:F coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 237, pp. 328–332, Dec. 2013.
- [169] M. H. Ahmed, J. A. Byrne, and J. McLaughlin, "Evaluation of glycine adsorption on diamond like carbon (DLC) and fluorinated DLC deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD)," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 209, pp. 8–14, Sep. 2012.
- [170] J. C. Sánchez-López and A. Fernández, "Doping and Alloying Effects on DLC Coatings," in *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, C. Donnet and A. Erdemir, Eds. Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 311–338.
- [171] K.-R. Lee, Y.-J. Baik, and K.-Y. Eun, "Stress relief behaviour of diamond-like carbon films on glasses," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 2, no. 2–4, pp. 218–224, Mar. 1993.
- [172] C. Poilâne, "Mechanical characterization of thin films by numerical interferometry. Application to bulging test and tensile test.," Université de Franche-Comté, 1998.
- [173] M. A. El Khakani, M. Chaker, A. Jean, S. Boily, H. Pépin, J. C. Kieffer, and S. C. Gujrathi, "Effect of rapid thermal annealing on both the stress and the bonding states of a-SiC:H films," J. Appl. Phys., vol. 74, no. 4, p. 2834, 1993.
- [174] G. G. Stoney, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis," Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci., vol. 82, no. 553, pp. 172–175, May 1909.

- [175] O. Maciejak and P. Aubert, "Mesure de dureté par nano-indentation," Tech. Ing. Nanosci. Concepts Caractér. Asp. Sécurité, vol. base documentaire : TIB194DUO, no. ref. article : nm7200, Oct. 2007.
- [176] MACIEJAK Olek and AUBERT Pascal, "Mesure de dureté par nano-indentation," Tech. Ing. Nanosci. Concepts Caractér. Asp. Sécurité, vol. base documentaire : TIB194DUO, no. ref. article : nm7200, Oct. 2007.
- [177] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 01, pp. 3–20, 2004.
- [178] X. Chen and J. J. Vlassak, "Numerical study on the measurement of thin film mechanical properties by means of nanoindentation," J. Mater. Res., vol. 16, no. 10, pp. 2974–2982, Oct. 2001.
- [179] B. D. Beake and J. F. Smith, "High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials," *Philos. Mag. A*, vol. 82, no. 10, pp. 2179–2186, Jul. 2002.
- [180] A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, no. 2–5, pp. 428–434, Mar. 1999.
- [181] S. H. Jeong, D. C. Lim, H.-G. Jee, O. M. Moon, C.-K. Jung, J. S. Moon, S. K. Kim, S.-B. Lee, and J.-H. Boo, "Deposition of silicon carbide films using a high vacuum metalorganic chemical vapor deposition method with a single source precursor: Study of their structural properties," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 22, no. 4, p. 2216, 2004.
- [182] G. Calusine, A. Politi, and D. D. Awschalom, "Silicon carbide photonic crystal cavities with integrated color centers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 1, p. 011123, Jul. 2014.
- [183] G. Foti, "Silicon carbide: from amorphous to crystalline material," Appl. Surf. Sci., vol. 184, no. 1–4, pp. 20–26, Dec. 2001.
- [184] M. A. El Khakani, M. Chaker, A. Jean, S. Boily, J. C. Kieffer, M. E. O'Hern, M. F. Ravet, and F. Rousseaux, "Hardness and Young's modulus of amorphous a-SiC thin films determined by nanoindentation and bulge tests," *J. Mater. Res.*, vol. 9, no. 01, pp. 96–103, Jan. 1994.
- [185] C. Iliescu, B. Chen, D. P. Poenar, and Y. Y. Lee, "PECVD amorphous silicon carbide membranes for cell culturing," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 129, no. 1, pp. 404–411, Jan. 2008.
- [186] B. P. Swain, "The analysis of carbon bonding environment in HWCVD deposited a-SiC:H films by XPS and Raman spectroscopy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1589– 1593, Oct. 2006.
- [187] L. G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, I. V. Afanasyev-Charkin, D. W. Cooke, L. L. Daemen, R. D. Averitt, and M. Nastasi, "Structural and optical characterization of fluorinated hydrogenated silicon carbide films deposited by pulsed glow discharge," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 20–21, pp. 6079–6082, May 2006.
- [188] B. Roop, S. Joyce, J. C. Schultz, and J. I. Steinfeld, "Chemisorption of laser-generated fluorocarbon free radicals on single crystal silicon," J. Chem. Phys., vol. 83, no. 11, p. 6012, 1985.
- [189] S. Joyce, J. G. Langan, and J. I. Steinfeld, "Chemisorption of fluorocarbon free radicals on silicon and SiO2," *J. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 3, p. 2027, 1988.
- [190] A. Saxena, R. Rai, S.-Y. Kim, M. Fujiki, M. Naito, K. Okoshi, and G. Kwak, "Weak noncovalent Si…F-C interactions stabilized fluoroalkylated rod-like polysilanes as ultrasensitive chemosensors," J. Polym. Sci. Part Polym. Chem., vol. 44, no. 17, pp. 5060– 5075, Sep. 2006.

- [191] A. Soum-Glaude, G. Rambaud, S. E. Grillo, and L. Thomas, "Investigation of the tribological behavior and its relationship to the microstructure and mechanical properties of a-SiC:H films elaborated by low frequency plasma assisted chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 4, pp. 1266–1271, Dec. 2010.
- [192] D. Li, S. Guruvenket, J. A. Szpunar, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Effect of C/Si Ratio on the Electrochemical Behavior of a-SiCx:H Coatings on SS301 Substrate Deposited by PECVD," *Int. J. Corros.*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.
- [193] R. d' Agostino, "Plasma etching of Si and SiO2 in SF6–O2 mixtures," J. Appl. Phys., vol. 52, no. 1, p. 162, 1981.
- [194] J. W. Coburn, "Plasma-assisted etching," Plasma Chem. Plasma Process., vol. 2, no. 1, pp. 1–41, Mar. 1982.
- [195] M. Aufray, "Fascicule: Adhésion et Adhérence des Matériaux," 2009. [WEB]. http://maelenn.aufray.free.fr/cours/fascicule-cours-adhesion-011009.pdf. [Accédé le : 06.12.2015]
- [196] P. Eyland, "Lecture 8 (Surface Tension and Surface Energy)," *Physics for Civil Engineering*.
 [WEB]. http://www.insula.com.au/physics/1279/L8.html. [Accédé le : 11.05.2015].
- [197] E. M. de C. Lobato, "Determination of Surface Free Energies and Aspect Ratio of Talc," 23-Nov-2004. [WEB]. http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-11182004-120456/. [Accédé le : 11.05.2015].
- [198] S. Landis, N. Chaix, C. Gourgon, and T. Leveder, "Quantitative characterizations of a nanopatterned bonded wafer: force determination for nanoimprint lithography stamp removal," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 12, p. 125305, Mar. 2008.
- [199] N. S. Cameron, A. Ott, H. Roberge, and T. Veres, "Chemical force microscopy for hotembossing lithography release layer characterization," *Soft Matter*, vol. 2, no. 7, p. 553, 2006.
- [200] W.-S. Kim, J.-H. Jin, and B.-S. Bae, "Low adhesive force of fluorinated sol-gel hybrid materials for easy de-moulding in a UV-based nano-imprint process," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 5, pp. 1212–1216, Mar. 2006.
- [201] J. Tallal, M. Gordon, K. Berton, A. L. Charley, and D. Peyrade, "AFM characterization of anti-sticking layers used in nanoimprint," *Microelectron. Eng.*, vol. 83, no. 4–9, pp. 851– 854, Apr. 2006.
- [202] V. Trabadelo, H. Schift, S. Merino, S. Bellini, and J. Gobrecht, "Measurement of demolding forces in full wafer thermal nanoimprint," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 5–6, pp. 907– 909, May 2008.
- [203] A. Francone, "Materials and anti-adhesive issues in UV-NIL," Ph.D thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2010.
- [204] E. P. Chan and A. J. Crosby, "Quantifying release in step-and-flash imprint lithography," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 24, no. 6, p. 2716, 2006.
- [205] J.-C. Heo, K.-S. Kim, and K.-W. Kim, "A simple and novel method for the evaluation of adhesion properties between UV curable resin and stamp in UV-nanoimprint lithography (UV-NIL)," *Microelectron. Eng.*, vol. 98, pp. 64–69, Oct. 2012.
- [206] J. Taniguchi, Y. Kamiya, T. Ohsaki, and N. Sakai, "Technique for transfer of high-density, high-aspect-ratio nanoscale patterns in UV nanoimprint lithography and measurement of the release force," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 859–863, May 2010.
- [207] H. Hiroshima, "Release force reduction in UV nanoimprint by mold orientation control and by gas environment," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 27, no. 6, p. 2862, 2009.

- [208] A. Amirsadeghi, J. J. Lee, and S. Park, "Surface adhesion and demolding force dependence on resist composition in ultraviolet nanoimprint lithography," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 3, pp. 1272–1278, Nov. 2011.
- [209] T. Hirasawa, J. Taniguchi, M. Ohtaguchi, and N. Sakai, "Photo-curable resins and evaluation methods for UV-nanoimprint lithography," *Electron. Commun. Jpn.*, vol. 92, no. 11, pp. 51–56, Nov. 2009.
- [210] E.-J. Jang, Y.-B. Park, H.-J. Lee, D.-G. Choi, J.-H. Jeong, E.-S. Lee, and S. Hyun, "Effect of surface treatments on interfacial adhesion energy between UV-curable resist and glass wafer," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 29, no. 6, pp. 662–669, Sep. 2009.
- [211] S. Garidel, M. Zelsmann, N. Chaix, P. Voisin, J. Boussey, A. Beaurain, and B. Pelissier, "Improved release strategy for UV nanoimprint lithography," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 25, no. 6, p. 2430, 2007.
- [212] F. A. Houle, E. Guyer, D. C. Miller, and R. Dauskardt, "Adhesion between template materials and UV-cured nanoimprint resists," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 25, no. 4, p. 1179, 2007.
- [213] S. Chauffaille, Durabilite des assemblages collés : aspects mécaniques et physicochimiques. Bordeaux 1, 2011.
- [214] P. Voisin, "Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV: étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique," thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [215] H. Schmitt, M. Zeidler, M. Rommel, A. J. Bauer, and H. Ryssel, "Custom-specific UV nanoimprint templates and life-time of antisticking layers," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 5–6, pp. 897–901, May 2008.
- [216] I. Yildirim, "Surface free energy characterization of powders," 2001.
- [217] J. Cognard, *Science et technologie du collage*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2000.
- [218] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, "Wetting and spreading," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 2, pp. 739–805, May 2009.
- [219] F. L. Leite, C. C. Bueno, A. L. Da Róz, E. C. Ziemath, and O. N. Oliveira, "Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, no. 12, pp. 12773–12856, Oct. 2012.
- [220] P. Ghosh, "Surface Tension," NPTEL Chemical Engineering Interfacial Engineering -Module 2 Lecture 1. [WEB].

http://nptel.ac.in/courses/103103033/module2/lecture1.pdf. [Accédé le : 11.05.2015].

- [221] F. M. Fowkes, "Attractive forces at interfaces," Ind. Eng. Chem., vol. 56, no. 12, pp. 40–52, Dec. 1964.
- [222] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," J. *Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, Aug. 1969.
- [223] M. Żenkiewicz, "Methods for the calculation of surface free energy of solids," J. Achiev. *Mater. Manuf. Eng.*, vol. 24, no. 1, pp. 137–145, 2007.
- [224] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, and R. J. Good, "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems," *Chem. Rev.*, vol. 88, no. 6, pp. 927–941, Sep. 1988.
- [225] C. J. Van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, "Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles," *Langmuir*, vol. 4, no. 4, pp. 884– 891, 1988.

- [226] C. J. Van Oss, *Interfacial forces in aqueous media*, 2nd ed. Boca Raton, Fla: Taylor & Francis, 2006.
- [227] R. Rogowska, "Surface free energy of thin-layer coatings deposited by means of the arc-vacuum method," *Probl. Eksploat.*, pp. 193–203, 2006.
- [228] MEDEA+ 2T305: FANTASTIC, "Assessing nanoimprint lithography for CMOS." 2010.
- [229] "EVG®770 GEN II NIL Stepper." [WEB]. https://www.evgtshop.com/WebRoot/EVGroup/Shops/EVGroup/4BFF/6941/B5B4/AF92/ 282D/AC14/A010/A05A/EVG770_0020_GEN_0020_II_0020_NIL_0020_Stepper.pdf. [Accédé le : 06.12.2015].
- [230] C. Creton, "Mécanique de la rupture." Dec-2013.
- [231] M. E. Dirckx, "Demolding of hot embossed polymer microstructures," Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
- [232] G. Bresson, Collage fiable pour l'espace : influence de la qualité des procédés et dimensionnement des assemblages. Bordeaux 1, 2011.
- [233] G. R. Strobl, "Yield Processes and Fracture," in *The Physics of Polymers*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997, pp. 349–385.
- [234] D. S. Rimai, L. P. Demejo, and K. L. Mittal, Eds., "Fundamentals of adhesion and interfaces: [papers presented at the Symposium Fundamentals of Adhesion and Interfaces, held in Chicago at the August 1993 meeting of the American Chemical Society (ACS), under the auspices of the Division of Polymer Chemistry]," J. Adhes. Sci. Technol. Vol 8 Nr 11 1994 Vol 9 Nr 8 1995, 1995.
- [235] E. Chauray, "Improvement of the fracture toughness matrix cured by electron beam radiation, by incorporation of thermoplastic," 2003.
- [236] M. Zelsmann, D. Truffier-Boutry, A. Francone, C. Alleaume, I. Kurt, A. Beaurain, B. Pelissier, B. Pépin-Donat, C. Lombard, and J. Boussey, "Double-anchoring fluorinated molecules for antiadhesion mold treatment in UV nanoimprint lithography," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 27, no. 6, p. 2873, 2009.
- [237] "EITRE[®] Nano Imprint Lithography systems for Research & Development." [WEB]. http://www.obducat.com/EITRE%C2%AE-245.aspx. [Accédé le : 24.06.2015].
- [238] N.-G. Cha, C.-H. Park, H.-W. Lim, and J.-G. Park, "Fabrication of a Patterned Replica by Hot Embossing on Various Thicknesses of PMMA," J. Korean Phys. Soc., vol. 47, pp. S530– S534, Nov. 2005.
- [239] W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J. B. McKitterick, "Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, p. 4943, 1988.
- [240] G. Kissinger and S. Pizzini, Eds., *Silicon, germanium, and their alloys: growth, defects, impurities, and nanocrystals*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business, 2015.
- [241] C. Finder, M. Beck, J. Seekamp, K. Pfeiffer, P. Carlberg, I. Maximov, F. Reuther, E.-L. Sarwe, S. Zankovich, J. Ahopelto, L. Montelius, C. Mayer, and C. M. Sotomayor Torres, "Fluorescence microscopy for quality control in nanoimprint lithography," *Microelectron. Eng.*, vol. 67–68, pp. 623–628, Jun. 2003.
- [242] S. Kubo, Y. Sato, Y. Hirai, and M. Nakagawa, "Resist Pattern Inspection Using Fluorescent Dye-Doped Polystyrene Thin Films in Reactive-Monolayer-Assisted Thermal Nanoimprint Lithography," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 50, no. 6, p. 06GK10, Jun. 2011.
- [243] K. Kobayashi, N. Sakai, S. Matsui, and M. Nakagawa, "Fluorescent UV-Curable Resists for UV Nanoimprint Lithography," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 6, p. 06GL07, Jun. 2010.

- [244] K. Kobayashi, S. Kubo, H. Hiroshima, S. Matsui, and M. Nakagawa, "Fluorescent Microscopy Proving Resin Adhesion to a Fluorinated Mold Surface Suppressed by Pentafluoropropane in Step-and-Repeat Ultraviolet Nanoimprinting," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 50, no. 6, p. 06GK02, Jun. 2011.
- [245] Ahmed R. M. and Saif M., "Optical Properties of Rhodamine B Dye Doped in Transparent Polymers for Sensor Application," *Chin. J. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 511–521, Jun. 2013.
- [246] M. Fikry, M. M. Omar, and L. Z. Ismail, "Effect of Host Medium on the Fluorescence Emission Intensity of Rhodamine B in Liquid and Solid Phase," J. Fluoresc., vol. 19, no. 4, pp. 741–746, Jul. 2009.
- [247] H. Zettl, "New Applications of Fluorescence Correlation Spectroscopy in Materials Science," 2006.
- [248] S. Prahl, "Rhodamine B," [WEB]. http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/009.html. [Accédé le 12.06.2015].
- [249] "Surface Energy Data for PMMA: Poly(methylmethacrylate), CAS # 9011-14-7." [WEB]. http://www.accudynetest.com/polymer_surface_data/pmma_polymethylmethacrylate.p df. [Accédé le : 02.07.2015].
- [250] B. D. Booth, S. G. Vilt, J. B. Lewis, J. L. Rivera, E. A. Buehler, C. McCabe, and G. K. Jennings, "Tribological Durability of Silane Monolayers on Silicon," *Langmuir*, vol. 27, no. 10, pp. 5909–5917, May 2011.
- [251] Y. Wei and J. W. Hutchinson, Interface strength, work of adhesion and plasticity in the peel test. Springer, 1998
- [252] N. Yamada, K. Nakamatsu, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, "Surface Evaluation of Fluorinated Diamond-Like Carbon Thin Film as an Antisticking Layer of Nanoimprint Mold," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 46, no. 9B, pp. 6373–6374, Sep. 2007.
- [253] M. Schvartzman, A. Mathur, Y. Kang, C. Jahnes, J. Hone, and S. J. Wind, "Fluorinated diamondlike carbon templates for high resolution nanoimprint lithography," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., vol. 26, no. 6, pp. 2394–2398, Nov. 2008.
- [254] K.-S. Kim, J.-H. Kim, H.-J. Lee, and S.-R. Lee, "Tribology issues in nanoimprint lithography," J. Mech. Sci. Technol., vol. 24, no. 1, pp. 5–12, Jan. 2010.
- [255] M. Bossard, J. Boussey, B. Le Drogoff, M. Chaker, "Alternative nano-structured thin-film materials used as durable thermal nanoimprint lithography templates," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 7, p 075302, Jan. 2016.
- [256] K. Y. Suh and H. H. Lee, "Capillary Force Lithography: Large-Area Patterning, Self-Organization, and Anisotropic Dewetting," Adv. Funct. Mater., vol. 12, no. 6–7, pp. 405– 413, Jun. 2002.
- [257] Y. Liang, "Advances in Nanoimprint Lithography and Applications in Plasmonic Enhanced Electron Source," Ph.D thesis, Pinceton University, 2014.

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante : DOI : 10.1088/0957-4484/27/7/07530

Résumé

La nano-impression est une technique de lithographie qui consiste à reproduire les motifs contenus dans un moule, par pressage de celui-ci sur un film de résine. Cette technologie – rapide et peu coûteuse à mettre en œuvre – est prometteuse, mais son utilisation à l'échelle industrielle nécessite encore des améliorations notamment en termes de limitation de la défectivité des motifs reproduits. Des solutions existent pour pallier cette limitation, à travers notamment l'utilisation de traitements antiadhésifs qui se greffent en surface des moules et permettent de favoriser les étapes de démoulage. Cependant, ces traitements de moules ont une durée de vie limitée, ce qui limite la rentabilité globale du procédé de nano-impression.

Cette thèse s'intéresse à la question de la durabilité des moules et propose des matériaux alternatifs pour la fabrication de moules de nano-impression.

Pour répondre aux exigences des acteurs de la nano-impression, quatre matériaux (le Carbone adamantin, le carbure de silicium et leurs versions dopées en fluor) ont été développés pour une utilisation en tant que matériaux de moules alternatifs au silicium et au quartz. La caractérisation des propriétés physiques et physico-chimiques a été réalisée de sorte à sélectionner les matériaux les plus prometteurs qui ont ensuite été structurés pour une utilisation en tant que moules fonctionnels.

Les propriétés d'adhérence de ces matériaux ont ensuite été caractérisées tant en nanoimpression assistée par ultraviolets qu'en nano-impression thermique. Ces essais ont permis de montrer que les matériaux développés, malgré une grande énergie de surface, présentent intrinsèquement un caractère antiadhésif lié à leur inertie chimique.

Mots-clés : Nano-impression, Adhérence, Matériaux, Couches minces, Carbone adamantin, Carbure de silicium

Abstract

Nanoimprint is a lithography technology which consists in structuring a polymer film by pressing a structured mold into it. This promising method is low-cost and has a high throughput, but its implementation in industry still requires improvements, particularly regarding the defectivity of imprinted structures. To circumvent this defectivity, the use of antisticking treatments, grafted to the mold surface has been developed to facilitate the demolding step. However, these treatments have a limited lifespan, thereby empeding the global nanoimprint cost-effectiveness.

This thesis focuses on mold durability and suggests alternative materials for the fabrication of nanoimprint molds.

To match nanoimprint requirements, four materials (Diamond-like carbon, Silicon carbide and their fluorine-doped versions) were developed to be used as alternatives to silicon and quartz. Physical and physico-chemical characterization were carried out, so as to determine the best candidates that were then patterned, leading to usable molds.

Adhesion properties of these materials were then characterized both in UV and thermalnanoimprint procedures. These investigations showed that despite their high surface energies, the developed materials exhibit intrinsically antiadhesive properties, thanks to their chemical inertness.

Keywords: Nanoimprint, Adhesion, Materials, Thin films, Diamond-like Carbon, Silicon carbide