

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

INTERFACES, CONFINEMENT, MATERIAUX ET NANOSTRUCTURES
GROUPE DE RECHERCHES SUR L'ENERGETIQUE DES MILIEUX IONISES

THÈSE présentée par :

Alexane VITAL

soutenue le : **13 juillet 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline / Spécialité : Science des matériaux

**Élaboration de masques nano poreux de
polymères et gravure profonde du silicium**

THÈSE dirigée par :

Christophe SINTUREL
Rémi DUSSART

Professeur, ICMN, Université d'Orléans
Professeur, GREMI, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Raluca TIRON
Christophe CARDINAUD

Chargée de Recherche, CEA-LETI, Grenoble
Directeur de Recherche, IMN, Nantes

JURY :

Mohamed BOUFNICHEL
Christophe CARDINAUD
Jannick DUCHET-RUMEAU
Rémi DUSSART
Christophe SINTUREL
Thomas TILLOCHER
Raluca TIRON

Docteur en Physique, STMicroelectronics, Tours
Directeur de Recherche, IMN, Nantes
Professeur, INSA, Lyon, Présidente de jury
Professeur, GREMI, Université d'Orléans
Professeur, ICMN, Université d'Orléans
Maître de Conférences, GREMI, Université d'Orléans
Chargée de Recherche, CEA-LETI, Grenoble

Remerciements

Réalisée à l'ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures) et au GREMI (Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés), cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes que je souhaite maintenant remercier.

En premier lieu mon directeur de thèse, Christophe SINTUREL, Professeur de l'Université d'Orléans, et mon co-directeur de thèse, Rémi DUSSART, Professeur de l'Université d'Orléans, pour le suivi de ce travail, leurs disponibilités et leurs nombreux éclairages scientifiques. Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à mes encadrants Thomas TILLOCHER, Maître de Conférences de l'Université d'Orléans pour ses conseils scientifiques et Marylène VAYER qui tout au long de ma thèse a su répondre présente. Merci pour votre aide aussi bien scientifique que humaine et sachez que vous resterez ancrés dans ma mémoire. Je ne voudrais pas oublier Mohamed BOUFNICHEL, Ingénieur R&D à STMicroelectronics, pour avoir soutenu le travail de cette thèse au travers du projet 'SuSCrypp'.

Un grand merci également à Sylvie BONNAMY, Directrice de l'ICMN, Caroline ANDREAZZA, Directrice-adjointe de l'ICMN, à Chantal LEBORGNE, Directrice du GREMI, de m'avoir accueillie au sein de ces deux laboratoires. A Raluca TIRON, Chargée de Recherche au CEA-LETI, Christophe CARDINAUD, Directeur de Recherche au CNRS, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et Jannick DUCHET-RUMEAU, Professeur de l'INSA pour sa participation au jury.

Laura, Margot, Sandrine et Philippe merci pour vos conseils, votre disponibilité, votre bonne humeur et votre dynamisme. Je ne voudrais pas oublier tous les stagiaires (Martin, Xiao, Alexandre, David, Stéphanie, Thibaut, Myriam) sans qui les résultats obtenus ne seraient pas aussi conséquents. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Justine, Méline, Alain pour le travail fourni et leurs implications au travers du programme EDIFICE et à Fabienne qui m'a donné la chance de prodiguer des séances de Travaux Pratiques à l'Université d'Orléans ce qui m'a permis de conforter mes choix de carrière.

Ma gratitude à Nicole, Jennifer, Christophe, Sylvie, Fatou, Geoffroy, Marie-Pierre et Pierre pour tous les tracas qu'ils soient administratifs ou expérimentaux que je leur ai occasionnés et qu'ils ont su résoudre avec maestria.

Freddy, Fabienne, Jennifer, Marie-Pierre, Marylène, Nicole et Sandrine, avec vous les pauses du midi ont été des plus agréables. Joël, Laura, Christophe et Alain pour les conversations du matin et surtout pour la découverte du concept d'eau chaude (je compte sur vous pour me prévenir lorsque vous déposerez le brevet !!!).

Merci aux membres des deux laboratoires pour leur accueil, leur bonne humeur et les discussions de couloir. Perrine, Lucile et Thibault avec qui j'ai partagé les fureurs de l'entraîneuse aux cours de sport du lundi midi, je ne vous oublie pas.

Pour conclure, un remerciement amical à Laetitia, Claire, Doina qui me supportent depuis bien longtemps, et à Laura que j'ai rencontrée plus récemment et avec laquelle j'espère rester en contact. Je remercie Gribouille et Cocotte pour leurs miaous d'encouragement et leurs 'pot de colle' attitudes. Et enfin, une pensée toute particulière à mon conjoint, Max et à ma famille pour m'avoir accompagnée et soutenue durant toute cette période.

Index des abréviations et sigles utilisés

AFM	Microscope à Force Atomique
AR	Rapport d'aspect
ARDE	Aspect Ratio Dependent Etching
CMS	Microstructures colonnaires
DCE	1,2-Dichloroéthane
DCM	Dichlorométhane
DSA	Directed Self Assembly
EtOH	Ethanol
HSP	Hansen Solubility Parameters
ICP	Inductively Coupled Plasma
NIPALS	Nonlinear Iterative Partial Least Squares
PCL	Poly(caprolactone)
PLA	Poly(acide lactique)
PLLA	Poly(L-acide lactique)
PMMA	Poly(méthyl méthacrylate)
PS	Poly(styrène)
PVME	Poly(vinyle méthyle éther)
RF	Radio Fréquence
RMS	Roughness Mean Square
Ru	Ruthénium
SAN	Poly(styrène-ran-acrylonitrile)
Si	Silicium
SSL	Strong-Segregation-Limit
TEOS	Tétraéthyle orthosilicate
THF	Tétrahydrofurane
ToF-SIMS	Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry
XPS	Spectroscopie de Photoélectrons X

Table des matières

Introduction générale	11
Chapitre I : Films d'homopolymères.....	15
I. 1. Introduction	15
I.1.1. Mélanges d'homopolymères	18
I.1.2. Films minces d'homopolymères	23
I.1.3. Objectifs spécifiques de l'étude	27
I.1.4. Réalisation des films minces de polymères.....	30
I. 2. Evaluation des solvants en fonction de leurs affinités avec les polymères	31
I.2.1. Théories de Flory Huggins et HSP	31
I.2.2. Test de dissolution.....	36
I.2.3. Taux de gonflement.....	40
I. 3. Influence des solvants sur la séparation de phase	49
I.3.1. Solvants de dépôt	49
I.3.2. Solvants d'exposition	56
I.3.2.1. Exposition aux vapeurs de toluène	57
I.3.2.2. Exposition aux vapeurs de 1,2-dichloroéthane	60
I.3.2.3. Exposition aux vapeurs de tétrahydrofurane	64
I.3.2.4. Discussion.....	67
I. 4. Paramètres influençant la taille des domaines.....	72
I.4.1. Détermination du diamètre moyen des domaines	73
I.4.2. Influence de la concentration de la solution et des masses molaires des polymères	75
I.4.3. Influence de la composition du mélange de polymères	80
I. 5. Dip-coating	86
I.5.1. Etude de films d'homopolymère	87

I.5.2.	Morphologies des films de PS / PLA et de PLA / PS en fonction des solvants et des vitesses de retrait	93
I. 6.	Conclusion.....	98
I. 7.	Bibliographie.....	102
Chapitre II : Utilisation des films de polymères en masques pour la gravure		113
II. 1.	Introduction	113
II.1.1.	Terminologie pour caractériser un profil de gravure	114
II.1.1.1.	Grandeurs caractérisant une gravure	114
II.1.1.2.	Principaux défauts de gravure	116
II.1.2.	Méthodes de gravure profonde du silicium.....	118
II.1.2.1.	Procédés Bosch et Pseudo-Bosch	118
II.1.2.2.	Procédé cryogénique.....	120
II.1.2.3.	Procédé alterné à basse température	122
II.1.3.	Obtention et gravure des masques de polymère.....	123
II.1.3.1.	Obtention des masques de polymère à partir des films	123
II.1.3.2.	Dispositif de gravure du silicium au travers des masques.....	125
II.1.3.3.	Préparation et observation des échantillons.....	127
II. 2.	Optimisation des procédés de gravure	128
II.2.1.	Gravure cryogénique standard	128
II.2.1.1.	Point de procédé et première optimisation	128
II.2.1.2.	Optimisation du procédé.....	131
II.2.1.3.	Analyse en composantes principales	141
II.2.1.4.	Augmentation du temps de gravure - Conclusion	148
II.2.2.	Gravure alternée à basse température	150
II.2.2.1.	Point de procédé	150
II.2.2.2.	Optimisation du procédé.....	152
II.2.3.	Comparaison entre les procédés cryogénique standard et alterné.....	157

A II. Caractérisation chimique	209
A II.1. Spectroscopie de Photoélectrons X.....	209
A II.2. Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry.....	210

Introduction générale

Au cours de ces 50 dernières années, de grandes avancées technologiques dans l'industrie de la microélectronique ont été réalisées. Des dispositifs, de plus, en plus, miniaturisés voient le jour. Ceci permet d'envisager un grand nombre d'applications telles que l'électronique nomade. Le défi pour ces dispositifs est lié à la problématique de l'autonomie énergétique. Jusqu'à présent les recherches du stockage de l'énergie portaient essentiellement sur les micro-batteries Li et Li-ion. Cependant, ces composants présentent une durée de vie limitée (500 à 1000 cycles) induisant une diminution de l'autonomie. Ceci devient un véritable problème pour les systèmes intégrés de façon permanente. D'autres aspects, tels que le fonctionnement en conditions extrêmes (aéronautique et spatial) ou la possibilité de fournir des pics de courant sur un laps de temps très court (alimentation rapide de capteurs), ne permettent pas l'utilisation de ces micro-batteries. Au cours des 10 dernières années, les recherches se sont concentrées sur un autre type de stockage d'énergie qui est le supercondensateur. Ces dispositifs, malgré une capacité moins importante, possèdent une durée de vie quasiment illimitée (supérieure à 100 000 cycles) avec des densités de puissance plus importantes que les batteries. Dernièrement, les recherches se sont concentrées sur l'intégration de micro-supercondensateurs. La terminologie de micro est employée pour la taille des motifs de l'électrode. Actuellement, dans le domaine de la microélectronique, ces motifs correspondent à des tranchées de 800 nm avec une profondeur de 20 μm environ dans lesquels différents matériaux sont déposés. Ces tranchées sont réalisées à l'aide d'une gravure plasma dans le silicium. Le plasma est un gaz partiellement voire totalement ionisé. Ces plasmas existent à l'état naturel mais ils peuvent également être créés en laboratoire grâce à un fort champ électrique. L'utilisation de ces plasmas permet un contrôle important de la morphologie des motifs. Afin d'améliorer les performances des micro-supercondensateurs actuellement utilisés, une augmentation de la surface spécifique est essentielle. Une modification des motifs est alors nécessaire. Des domaines cylindriques de diamètres d'environ 200 nm avec une profondeur de 5 μm permettraient un accroissement de 1,5 fois la surface spécifique. Pour réaliser ces motifs, des masques permettant de définir les zones à graver sont nécessaires. Ils sont classiquement réalisés à partir d'une résine insolée par photolithographie. La taille caractéristique minimale obtenue pour des systèmes travaillant à la pression atmosphérique et dans le visible est d'environ 250 nm. Pour obtenir des résolutions de plus petites tailles (jusqu'à 35 nm), les systèmes doivent travailler en

immersion et à des longueurs d'onde appartenant à l'UV. Cette technologie est coûteuse et peu facile de mise en œuvre. Des méthodes alternatives fondées sur l'approche 'bottom up' existent et sont le sujet d'études depuis plus de 20 ans. Ces méthodes, basées sur l'auto-assemblage de blocs élémentaires, produisent des motifs périodiques bidimensionnels qui peuvent être utilisés comme masques pour la gravure. La méthode la plus largement utilisée emploie des copolymères à blocs. Ils sont constitués de deux blocs A et B de polymères liés entre eux par une liaison covalente. Lorsque l'un des deux blocs a une masse molaire plus importante que l'autre, des domaines cylindriques sont produits. En fonction de l'incompatibilité des deux blocs, des masques avec des domaines de taille allant de 50 à 10 nm sont obtenus. Ces dimensions sont très encourageantes pour le domaine de la microélectronique. Cependant, jusqu'à présent, ils ne sont pas employés au niveau industriel certainement à cause de la complexité de dépôt et d'organisation sur des zones étendues mais également du fait du coût élevé et la complexité de fabrication de ces copolymères.

Une alternative émergente et paraissant prometteuse pour la réalisation de masques de gravure consiste en l'utilisation des mélanges d'homopolymères. Contrairement aux copolymères à blocs, les deux polymères ne possèdent pas de liaison entre eux. Ils sont donc aisés à fabriquer et par conséquent peu coûteux. Deux homopolymères avec des chimies différentes sont généralement incompatibles ce qui entraîne l'obtention de mélanges hétérogènes. En configuration de films minces, les interfaces deviennent prépondérantes ce qui conduit à une grande variété de morphologies avec des tailles de motifs très variables, incluant des configurations où le polymère minoritaire constitue des domaines traversants dont l'extraction sélective pourrait permettre de réaliser des membranes perforées pour des applications de gravure. Cette alternative encore peu explorée a donc été retenue dans le cadre de cette thèse en vue de réaliser les masques pour la gravure au plasma.

Cette thèse est organisée autour de la réalisation de masques d'homopolymère dont les motifs doivent être cylindriques et traversants. La dispersion de la taille de ces motifs doit, quant à elle, être minimisée. La gravure par plasma du silicium au travers de ces masques peut alors être réalisée. Ceci permet d'obtenir une structuration dans le silicium présentant une grande surface spécifique en vue de fabriquer des supercondensateurs. Pour réaliser ces objectifs, une première étude est tout d'abord menée sur les mélanges d'homopolymères. En effet, le premier chapitre est consacré à la compréhension des mécanismes de séparation de phase dans des films minces de mélanges d'homopolymères

préparé par spin-coating. Pour cela, une partie de l'étude est menée sur l'influence du solvant qu'il soit de dépôt ou qu'il permette la réorganisation des polymères. Nous nous interrogeons donc sur l'évaluation de la compatibilité des solvants avec les polymères et leurs influences sur les morphologies observées. Dans un second temps, les paramètres influençant la taille des domaines afin d'obtenir des motifs sub-micrométriques sont étudiés. En dernier, une alternative de méthode de dépôt par dip-coating est testée. Elle pourrait présenter le double avantage de permettre l'obtention de différentes morphologies en une seule étape et ce pour un unique mélange de polymères.

Pour répondre au second objectif qui est de graver profondément le silicium au travers de ces masques, un état de l'art sur les procédés de gravure plasma utilisé dans le domaine de la microélectronique est réalisé. Ces procédés sont adaptés et optimisés afin de graver des motifs sub-micrométriques. En effet, comme il est montré dans le chapitre II, une petite variation d'un paramètre a une influence considérable sur la gravure de tels motifs. Toujours dans cet objectif de gravure profonde du silicium, un autre axe est développé dans ce second chapitre. Il consiste en l'optimisation de la sélectivité (rapport de la vitesse de gravure du silicium par rapport à celle du masque) en modifiant la nature du masque.

Chapitre I : Films d'homopolymères

I. 1. Introduction

Une littérature très abondante est présente sur les films minces d'homopolymères pour des applications variées telles que les revêtements organiques anti réfléchissants [Walheim 1999], [Li 2009], [Li 2011], [Li 2013], [Kuo 2009], les revêtements organiques super-hydrophobes [Ma 2007], [Erbil 2000], les diodes organiques émettant de la lumière [Berggren 1994], [Yim 2010], et plus récemment, les dispositifs photovoltaïques organiques [Veenstra 2004], [Schmidt-Hansberg 2011], [Barbec 2011], [McNeill 2012], [Germack 2013], [Motaung 2010], [Huang 2013]. Ces applications ont atteint un degré de maturité et sont soit utilisées dans l'industrie soit en voie d'industrialisation. Cette large gamme d'applications requiert une grande variété de morphologies. Elles sont obtenues grâce à l'incompatibilité des homopolymères qui est due à la faible valeur d'entropie de mélange [Paul 1978], [Radhakrishnan 1994]. Ceci conduit à des hétérogénéités dans le mélange d'homopolymères résultant d'une séparation de phase [Xue 2012].

La réflexion lumineuse sur des surfaces est indésirable puisqu'elle perturbe ou limite l'aptitude de transmission lumineuse. En effet, certains composés tels que les panneaux solaires requièrent une transmission maximale. Les revêtements anti réfléchissants fonctionnent suivant le principe des interférences destructives. Pour ce faire, des films de polymères dont la porosité est inférieure à la longueur d'onde de la lumière sont utilisés. Pour obtenir cette porosité, les diamètres des domaines discrets formés lors de la séparation de phase doivent être inférieurs à cette longueur d'onde. Une extraction sélective de ces domaines permet alors de créer la porosité désirée.

Les revêtements organiques super-hydrophobes doivent posséder la plus petite mouillabilité possible. Elle est déterminée à la fois par la chimie de surface et la rugosité. Les surfaces super-hydrophobes sont classiquement préparées en associant de la rugosité à l'échelle sub-micrométrique dans un composé hydrophobe. Grâce à la grande variété de morphologies des mélanges de polymères obtenues après la séparation de phase, l'association d'un polymère hydrophobe avec la porosité créée par l'élimination sélective de l'autre polymère permet de réaliser des revêtements super-hydrophobes [Erbil 2000].

Les diodes sont constituées d'un film mince de polymères conjugués et électroluminescents placé entre une cathode métallique et une anode transparente. La

morphologie de ce film influence le transport, la recombinaison et le découplage en surface des charges produisant l'émission de lumière [Yim 2010].

Les dispositifs photovoltaïques organiques peuvent être constitués de deux polymères semi-conducteurs qui possèdent des niveaux d'énergie différents [Veenstra 2004]. Pour créer des charges, il faut dissocier un exciton à savoir une paire électron-trou. Cela peut se faire soit par transfert de l'électron dans un matériau avec une plus grande affinité pour les électrons, soit par un transfert d'un trou dans un matériau avec un potentiel d'ionisation plus faible. Une séparation de phase de ces deux polymères semi-conducteurs développant une grande interface favorisera donc ces transferts.

Dans le domaine des films minces de mélanges d'homopolymères, un concept émergeant consistant à utiliser ces systèmes comme masque pour la gravure dans le domaine de la microélectronique est plus récemment apparu. Il constitue une alternative prometteuse à la lithographie classiquement utilisée à savoir les résines insolées mais également à l'utilisation de copolymères. En effet, les mélanges d'homopolymères présentent l'avantage d'être peu coûteux et faciles de mise en œuvre contrairement aux copolymères. De plus, leur utilisation en film mince peut, dans certains cas, permettre l'obtention d'une structuration à l'échelle sub-micrométrique en raison des effets prépondérants des interfaces pouvant limiter l'étendue spatiale du phénomène de séparation de phase. Le concept de cette approche est illustré dans la figure I.1 a et consiste à déposer un film d'homopolymères et à l'organiser de façon à obtenir une séparation de phase latérale [Huang 2012]. Une fois ces domaines obtenus, le composé formant la matrice est sélectivement extrait et remplacé par un masque dur. L'élimination du polymère formant les domaines discrets (dans la figure I.1 a, il s'agit du PS) permet d'obtenir un masque perforé au travers duquel le silicium pourrait être gravé. Une autre possibilité serait de réaliser cette gravure au travers d'un film de polymères avec une séparation de phase latérale où le polymère formant les domaines discrets a été extrait.

Cependant, contrairement aux copolymères, les deux polymères ne sont pas liés entre eux, il est alors à craindre une dispersion de la taille des domaines. Cette difficulté peut être surmontée par l'utilisation du principe de grapho-épitaxie DSA (Directed Self Assembly) avec des mélanges de polymères. Cela consiste à utiliser une structure perforée, le plus souvent en résine (figure I.1 b i). Un dépôt et une séparation de phase sont réalisés au sein de cette structure (figure I.1 b ii-iii). Une élimination sélective d'un des deux polymères

permet d'obtenir des motifs plus petits et organisés (figure I.1 b iv) [Matsui 2013], [Minegishi 2012], [Minegishi 2013]. Bien que l'aptitude de ces systèmes à la réduction des motifs (contact shrink) ait été démontrée, ils n'ont pas fait l'objet de gravure. Dans la littérature, seul quelques exemples de gravure au travers de masques d'homopolymère sont rapportés [Hirai 2010], mais pour des systèmes où les motifs ne sont pas sub-micrométriques (figure I.1 c). Cependant, il n'existe pas, à notre connaissance, de gravure profonde du silicium au travers de masques d'homopolymère.

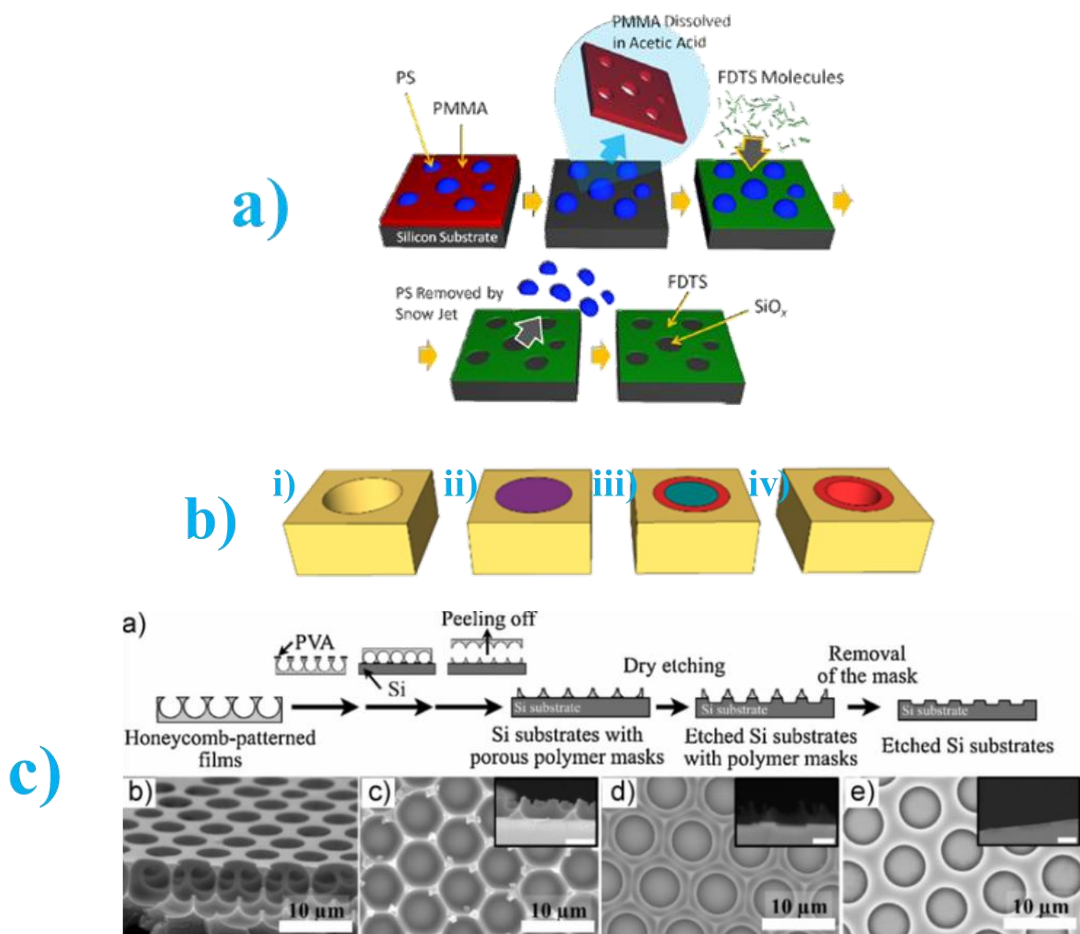


Figure I.1 : (a) Schémas de concept pour réaliser des masques lithographiques à l'aide des mélanges d'homopolymères extraits de la publication de Huang et al. ; (b) Schémas du procédé de grapho-épitaxie DSA avec un mélange de deux polymères extraits de la publication de Matsui et al. ; (c) Images MEB d'une gravure par plasma au travers d'un masque de polymère extraits de la publication de Hirai et al.. Sources : [Huang 2012], [Matsui 2013], [Hirai 2010].

Cette thèse se positionne dans ce domaine d'application où le but est de réaliser des masques d'homopolymère et une gravure profonde du silicium au travers de ces masques. Dans les parties suivantes, nous présenterons brièvement la thermodynamique des mélanges de polymères puis nous nous intéresserons aux particularités de ces systèmes sous forme de films minces avant de préciser les objectifs plus spécifiques de l'étude.

I.1.1. Mélanges d'homopolymères

D'un point de vue thermodynamique, le mélange de deux constituants est caractérisé par son énergie libre de mélange ΔG_m . Ce paramètre, donné en équation I.1, décrit la miscibilité de ces composés en fonction de la température T .

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (\text{équation I.1})$$

Avec ΔH_m l'enthalpie de mélange et ΔS_m l'entropie de mélange. L'enthalpie de mélange représente la partie énergétique liée aux interactions entre les composés. L'entropie de mélange représente, quant à elle, la partie liée aux conformations et au désordre.

Le calcul de l'énergie libre de mélange est possible grâce à la théorie de Flory-Huggins [Fontanille 2002]. Elle pose les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Les chaînes sont idéales (pas de volume exclu et elles sont placées dans un réseau de façon aléatoire) (figure I.2)
- Les chaînes sont isomoléculaires (masse moléculaire moyenne en poids identiques pour les deux polymères)
- La compression est négligeable ($\Delta V = 0$)
- Les fluctuations de concentrations sont négligeables (probabilité locale d'avoir un polymère à côté de l'autre représentative du volume)
- L'interaction $k_B T \chi = \frac{\Delta H_m}{\phi_A \phi_B}$ est constante (vérifiée si uniquement présence de forces de Van der Waals)

avec k_B la constante de Boltzmann, χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, ϕ_i la fraction volumique du composé i .

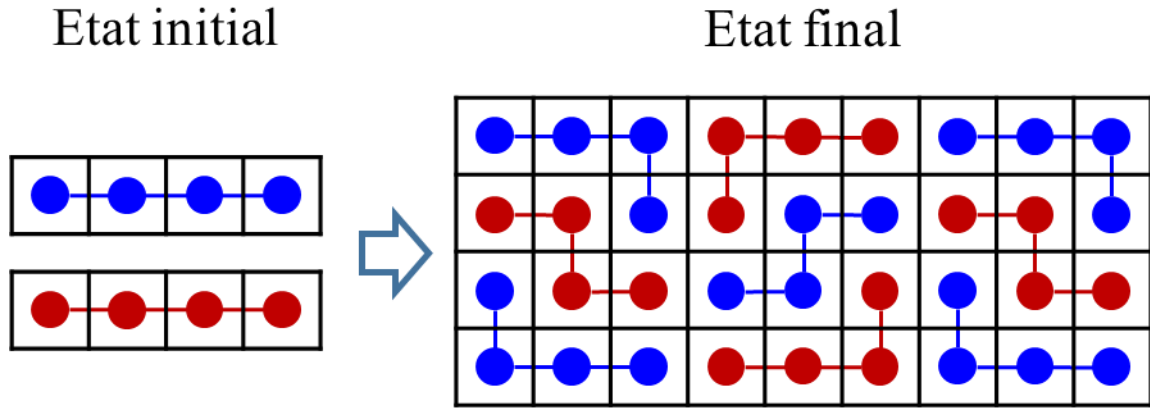


Figure I.2 : Mélange de deux polymères A (en bleu) et B (en rouge) selon le modèle de Flory-Huggins.

Si toutes ces hypothèses sont vérifiées, pour un mélange de polymères A et B, l'entropie de mélange se calcule suivant l'équation I.2.

$$\Delta S_m = -k_B \left(\frac{\varphi_A}{N_A} \ln(\varphi_A) + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln(\varphi_B) \right) \quad (\text{équation I.2})$$

Avec φ_i la fraction volumique du composé i dans le mélange d'homopolymères (avec $\varphi_B = \varphi_A - 1$), N_i le degré de polymérisation du composé i.

De même, l'enthalpie de mélange s'exprime suivant l'équation I.3.

$$\Delta H_m = k_B T \varphi_A \varphi_B \chi \quad (\text{équation I.3})$$

Avec χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Ce coefficient sans dimension caractérise l'interaction entre les monomères ; il rend compte de l'affinité entre deux polymères.

L'énergie libre de mélange s'écrit donc de la façon suivante :

$$\Delta G_m = k_B T \left(\frac{\varphi_A}{N_A} \ln(\varphi_A) + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln(\varphi_B) + \varphi_A \varphi_B \chi \right) \quad (\text{équation I.4})$$

La considération de ΔG_m permet de déterminer si le mélange de deux constituants conduit à un système mono ou biphasique. Les deux premiers termes de l'équation I.4

correspondent à la contribution entropique ($-T\Delta S_m$). Le signe de ΔS_m est positif quelle que soit la fraction volumique des composés [Fontanille 2002]. Par conséquent, $-T\Delta S_m$ est négatif. Ce terme est donc favorable au mélange. Le dernier terme de l'équation I.4 correspond à la contribution des interactions entre les polymères (ΔH_m) qui s'opposent généralement au mélange ($\chi > 0$). Ainsi, le paramètre ΔG_m rend compte de la stabilité thermodynamique du système. La figure I.3 représente la variation de l'énergie libre de mélange en fonction de la fraction volumique des polymères et ce pour différentes valeurs du paramètre d'interaction de Flory-Huggins [Fontanille 2002].

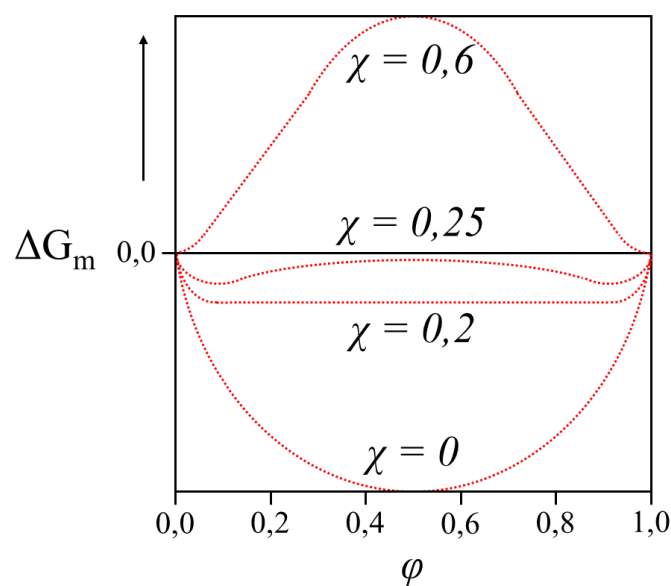


Figure I.3 : Variation de l'énergie libre de mélange d'un mélange de deux polymères A et B avec $N_A = N_B = 10$ pour différentes valeurs du paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

Pour $\chi = 0$, la variation de ΔG_m est monotone et possède une courbure positive. La contribution des interactions entre les polymères est nulle, seule la partie entropique compte. Le mélange est donc stable quelle que soit la fraction volumique des polymères.

Pour $\chi = 0,2$, la même variation est observée. Le mélange est donc toujours stable.

Pour $\chi = 0,25$, la variation de ΔG_m n'est plus monotone mais possède une variation en forme caractéristique de W. Cela signifie que le système est soit monophasique soit biphasique en fonction de la fraction volumique.

Pour $\chi = 0,6$, la variation de ΔG_m redevient monotone et possède une courbure négative. Dans ce cas, la contribution des interactions devient plus importante que celle entropique. Le mélange est instable et se sépare en deux phases.

La forme en W, obtenue pour un χ de 0,25 dans la figure I.3, est celle généralement observée pour les mélanges de polymères. La figure I.4 a représente la variation de l'énergie libre de mélange en fonction de la fraction volumique dans le cas de l'obtention de la forme en W.

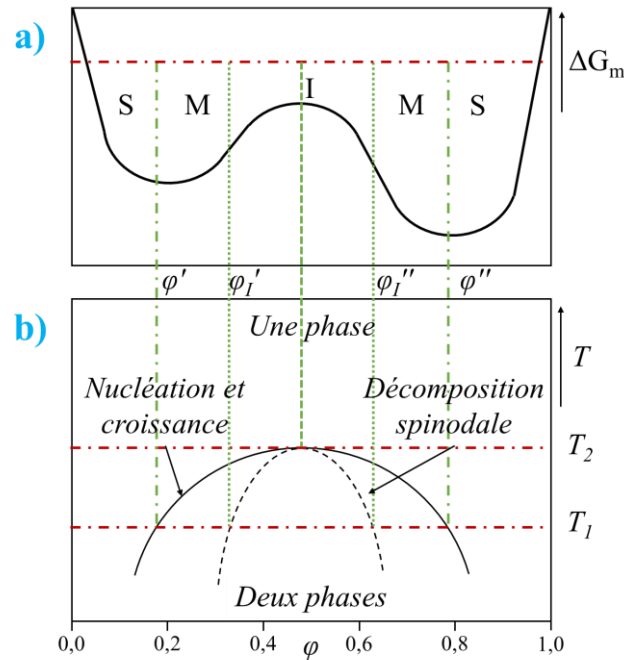


Figure I.4 : (a) Variation de l'énergie libre de mélange en fonction de la fraction volumique du polymère A. S, M, I indiquent les zones de stabilité, métastabilité et d'instabilité respectivement.

(b) Diagramme de phase pour deux polymères A et B avec $N_A = N_B$ dont la séparation de phase intervient par abaissement de la température

- Formation d'une solution homogène à partir de T_2
- Séparation en deux phases pour des compositions comprises entre ϕ' et ϕ'' à T_1 .

Pour une fraction volumique comprise entre ϕ_I' et ϕ_I'' la courbure est négative. Le mélange est donc instable. ϕ_I' et ϕ_I'' désignent les points d'inflexion de ΔG_m . La composition de chaque phase est donnée par le minimum de la courbe de ΔG_m soit ϕ' et ϕ'' . Une première phase pauvre en A est constituée d'une fraction volumique de A égale à ϕ' . La seconde phase qui est riche en A possède une fraction volumique de ϕ'' .

Pour une fraction volumique comprise entre ϕ' et ϕ_I' et entre ϕ_I'' et ϕ'' , la composition des phases est métastable. Autrement dit, elles ne sont stables que vis-à-vis de faibles fluctuations de concentration.

Pour une fraction volumique inférieure à ϕ' et supérieure à ϕ'' , le mélange est stable.

A partir de la figure I.4 a un diagramme de phase peut être construit (figure I.4 b). Les fractions volumiques ϕ_I' et ϕ_I'' à T_1 représentent la courbe spinodale (en pointillé) et ϕ'

et ϕ'' à T_1 la courbe bimodale (en trait plein) (figure I.4 b). La zone entre ces deux courbes sur le diagramme de phase est la région métastable. La séparation de phase entre les deux composés va alors se réaliser suivant un mécanisme de nucléation et croissance (figure I.5 a). Le mélange homogène doit passer la barrière d'énergie libre afin de nucléer une nouvelle phase. Ces domaines vont ensuite coalescer afin de former des domaines de taille plus importante. Dans l'état d'instabilité thermodynamique (à l'intérieur de la courbe spinodale sur la figure I.4 b), le système va se séparer de façon spontanée. Ce mode de séparation de phase est appelé décomposition spinodale (figure I.5 b). La séparation de phase prend naissance dans les fluctuations locales de concentrations qui s'amplifient spontanément. Il en résulte une structure de deux phases bicontinues. Les tensions interfaciales favorisent la réduction de la surface de contact entre les deux polymères ce qui entraîne la rétraction d'une des deux phases sous forme de domaines plutôt sphériques.

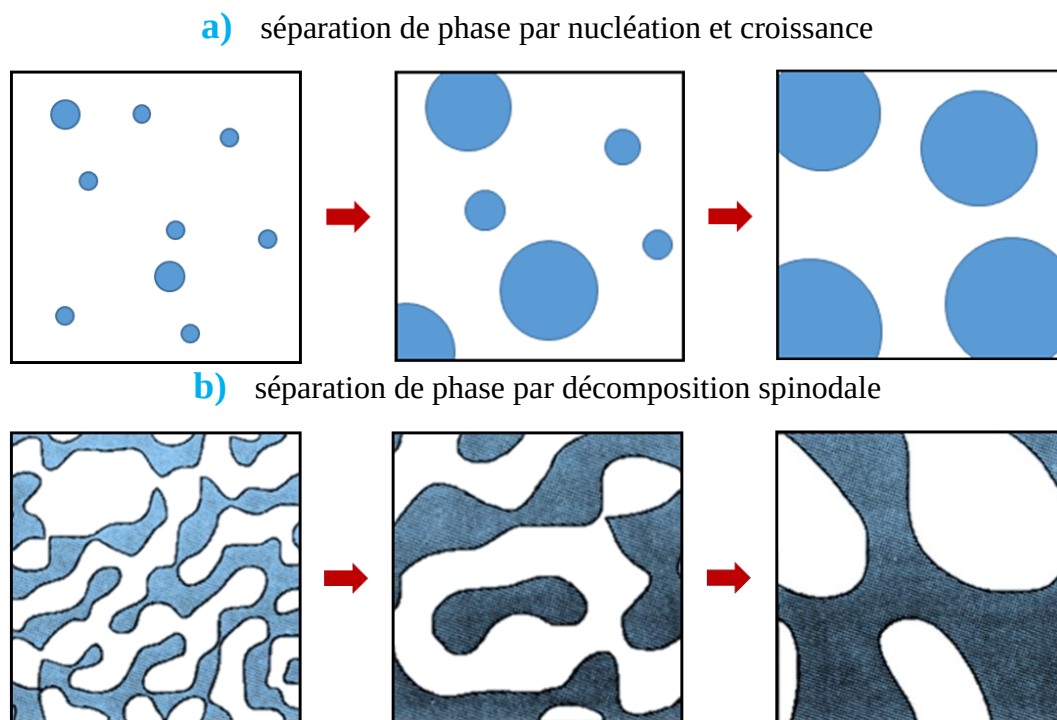


Figure I.5 : (a) séparation de phase par nucléation et croissance ; (b) séparation de phase par décomposition spinodale. Source [Xue 2012].

I.1.2. Films minces d'homopolymères

Comme nous venons de le montrer, les mécanismes de séparation de phase en volume sont assez clairement établis. Pour les films minces de polymères, les mécanismes peuvent différer de ceux pour le volume. En effet, une quantité de matière limitée mais surtout la présence des interfaces qu'elles soient polymère / substrat ou solvant / polymère jouent un rôle prépondérant [Geoghegan 2003]. Les morphologies obtenues sont donc plus complexes. Les homopolymères sont dissous dans un solvant commun (figure I.6 a). La solution ainsi obtenue est généralement déposée par spin-coating (figure I.6 b). Durant la formation du film mince, la séparation de phase se déroule pendant l'évaporation du solvant [Gutmann 1999 a], [Walheim 1997]. Lorsque le solvant, jouant le rôle de comptabilisant, s'évapore, les polymères redeviennent non miscibles et se séparent [Walheim 1997]. Pendant l'évaporation du solvant, la viscosité du mélange augmente. Le procédé de séparation de phase est donc bloqué dans un état plus ou moins avancé produisant des morphologies dans un état métastable. Le procédé est donc très sensible à des paramètres tels que :

- L'épaisseur du film [Reich 1981], [Ogawa 2008], [Tanaka 1996], [Ton-That 2001], [Li 2004], [Wang 2003],
- Le substrat (interaction polymère / substrat) [Walheim 1997], [Slep 1998], [Affrossman 1998], [Raczowska 2003],
- La tension de surface des polymères [Li 2004], [Walheim 1999],
- La masse molaire des polymères [Geoghegan 1995], [Tanaka 1998],
- La composition en pourcentage des polymères [Walheim 1997], [Affrossman 1996], [Müller-Buschbaum 2000], [Li 2005], [Ton-That 2002], [Ton-That 2000],
- L'affinité des polymères entre eux généralement décrite par le paramètre de Flory-Huggins [Gutmann 1999 a], [Walheim 1999], [Gutmann 1999 b], [Affrossman 1996],
- L'affinité des polymères avec le solvant [Walheim 1997], [Tanaka 1996],
- La vitesse d'évaporation du solvant [Müller-Buschbaum 2001], [Cui 2006], [Strawhecker 2001], [Huraux 2007]...

L'étude bibliographique ainsi que l'influence spécifique de chacun de ces paramètres sont détaillées et comparées aux expériences menées dans chaque partie de ce chapitre.

Les structures obtenues après ce dépôt par spin-coating ne sont pas à l'équilibre [Affrossman 1998], [Slep 1998]. Des post-traitements tels que le recuit thermique ou l'exposition aux vapeurs de solvants (figure I.6 c) sont alors nécessaires afin de se rapprocher de l'équilibre [Krausch 1995].

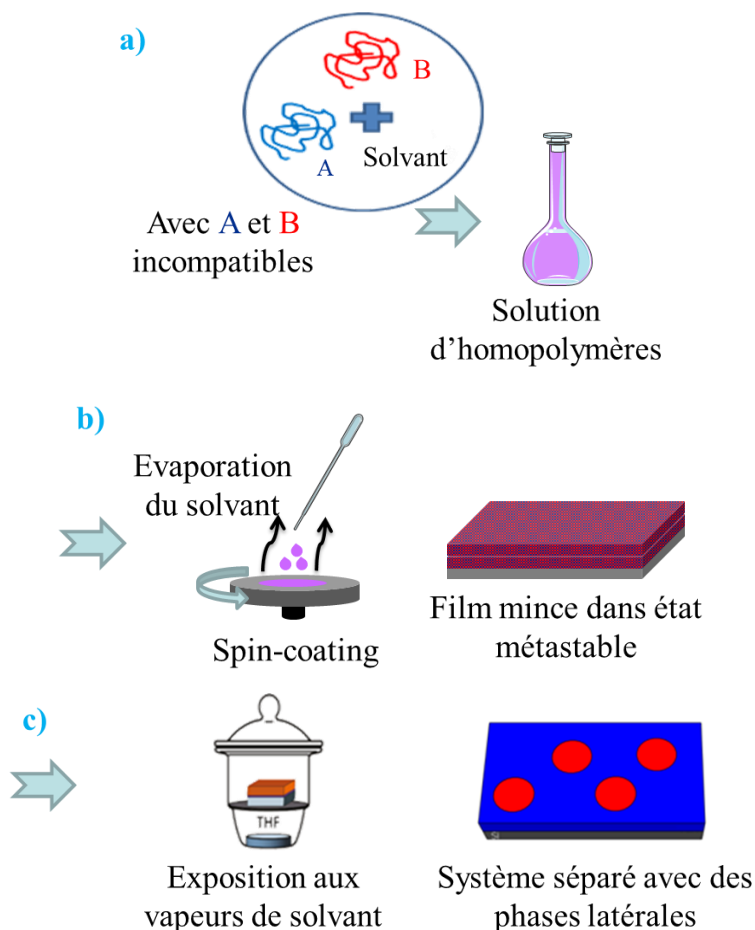


Figure I.6 : Schémas représentant (a) la solution d'homopolymère ; (b) le dépôt de cette solution par spin-coating et l'obtention d'un film mince d'homopolymères ; (c) l'exposition aux vapeurs de solvant et l'obtention du système séparé avec des phases latérales.

Pendant ces post-traitements, la croissance de la séparation de phase débute aux deux interfaces (polymère / substrat et (air ou solvant) / polymère) et se propage vers le centre du film [Krausch 1993], [Geoghegan 1995]. Dans les films minces, durant cette étape, la température de transition vitreuse [Tanaka 1995], et le paramètre de Flory-Huggins [Emerson 2013] peuvent changer. De plus, afin de minimiser l'énergie du système, le polymère possédant l'énergie de surface la plus faible se ségrège généralement à la surface du film [Walheim 1997], [Tanaka 1996], [Kajiya 1995], [Morita 2001]. Dans le même

temps, le polymère possédant le plus d'affinité avec le substrat migre à l'interface polymère / substrat [Krausch 1993], [Winesett 2000]. Au contraire, si les deux polymères ont des énergies de surface proches et pas d'affinité particulière avec le substrat alors il n'y aura pas de ségrégation d'un des deux polymères aux deux interfaces (figure I.7) [Xue 2012].

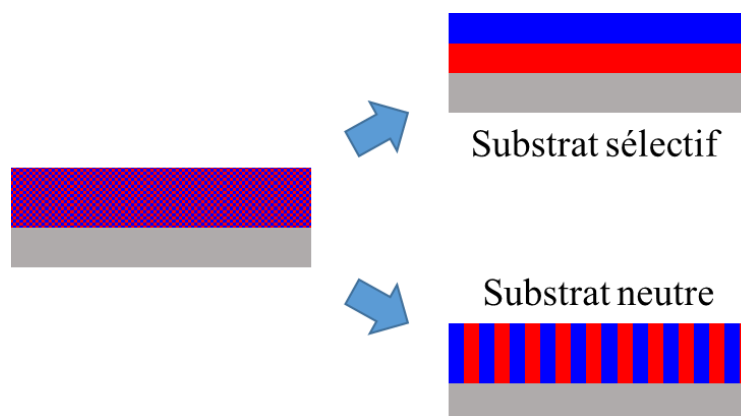


Figure I.7 : Schéma de séparation de phase pour un film mince d'homopolymères avec un substrat sélectif et un neutre.

Cette séparation de phase en film mince peut se produire soit par nucléation et croissance soit par décomposition spinodale. Dans le second cas, elle est dirigée par la surface et entraîne la progression de vagues normales aux interfaces. Ce phénomène a spécifiquement été étudié et modélisé [Geoghegan 1995], [Krausch 1993], [Michels 2013], [Sung 1996]. Ces vagues créent des couches stratifiées avec des morphologies de phases séparées. Dans certains cas, la stratification verticale est seulement un état transitoire et évolue vers un état plus complexe avec des micro-phases séparées. Un phénomène de démouillage rentre alors en jeu et ceux quel que soit le post-traitement. Il consiste au démouillage d'une couche de polymère sur l'autre. En effet, la surface de contact entre les polymères pour un système stratifié est très élevée. Ainsi pour obtenir un système thermodynamiquement plus proche de l'équilibre, une couche va se rompre et démouiller sur l'autre jusqu'à former des gouttes [Wang 2000], [Heriot 2005], [Geoghegan 2003]. Heriot et al. proposent ce mécanisme pour les morphologies qu'ils ont obtenues après spin-coating. Le système initialement est homogène (figure I.8 a-b). Ils obtiennent ensuite une morphologie stratifiée par décomposition spinodale (figure I.8 c). Un démouillage d'une couche sur l'autre se produit alors pour finalement obtenir la morphologie finale (figure I.8 d-f).

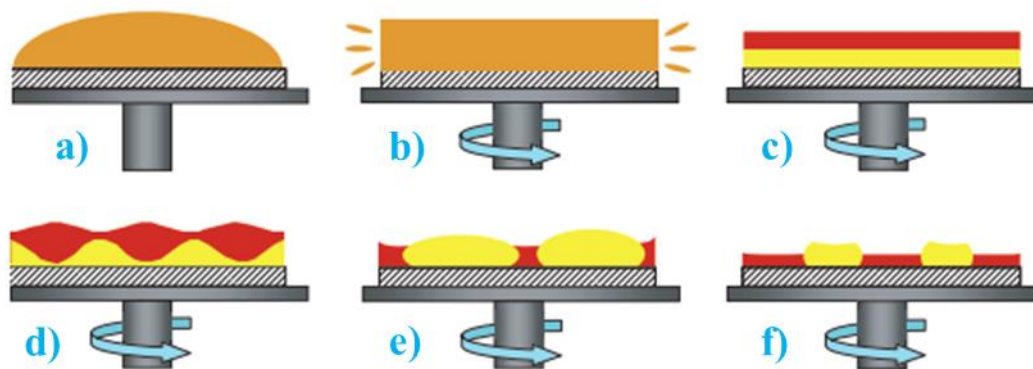


Figure I.8 : Schéma décrivant l'évolution de la morphologie (a) après dépôt de la solution ; (b) après la mise en rotation du spin-coater ; (c) lorsque le film se stratifie ; (d) lorsque l'interface entre les polymères devient instable ; (e), (f) lorsque la couche de polymère démouille sur l'autre et forme la morphologie finale. Source [Heriot 2005].

Le film mince d'homopolymères va donc présenter des hétérogénéités de composition à l'état solide entraînant une grande variété de morphologies [Paul 1978], [Radhakrishnan 1994]. Elles peuvent être co-continues ou discontinues telles que des phases séparées latérales avec une échelle variant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres [Walheim 1997], [Li 2004], [You 2013], [Jones 2011], [Cui 2006], [Zhang 2014], [Roy 2015].

I.1.3. Objectifs spécifiques de l'étude

Dans notre cas, les mélanges d'homopolymères sont destinés à être utilisés comme masques pour la gravure du silicium par plasma dans le domaine de la microélectronique où une structuration à l'échelle sub-micrométrique est nécessaire [Chen 2013], [Ouyang 2005]. Ils pourraient constituer une alternative à l'utilisation de résine de polymère développée par lithographie [Wu 2011]. Ainsi, pour obtenir un masque perforé, un certain nombre de critères doit être respecté. Tout d'abord, il faut obtenir des domaines cylindriques traversants de taille sub-micrométrique et de faible dispersion. De plus, une élimination sélective du polymère formant les domaines discrets doit être facilement réalisable. Le choix de deux polymères est donc primordial. Dans la littérature, une grande variété de mélanges de polymères a été étudiée telle que PS / PMMA [Walheim 1997], [Li 2004], [Cui 2006], [Roy 2015], PS / PLLA [Lim 2005], PS / PCL [Ma 2011], PS / PVME [Reich 1981], [El-Mabrouk 2007] ou encore PMMA / SAN [Wang 2000], [You 2013], [Zhang 2014]... Dans cette thèse, le mélange de polymère choisi est le poly(styrène) (PS) avec le poly(acide lactique) (PLA) et ce pour différents critères. Tout d'abord, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins pour le mélange PS / PLA est de 0,22 ce qui est élevé par rapport aux autres mélanges (par exemple : $\chi(\text{PS} / \text{PMMA}) = 0,037$) [Nguyen 2012]. Plus il est important plus les polymères sont incompatibles. De plus, ce paramètre peut être relié à l'épaisseur de l'interface. En considérant que les deux polymères sont immiscibles et ont des masses moléculaires tendant vers l'infini, l'épaisseur de l'interface peut s'écrire suivant l'équation I.5.

$$\omega = \frac{a}{\sqrt{6\chi}} \quad (\text{équation I.5})$$

Avec ω l'épaisseur de l'interface et a une constante. Des modèles plus complexes en prenant en compte une longueur de chaîne finie sont proposés. Par exemple, Tang et al décrivent l'interface dans le cas de la 'Strong-Segregation-Limit' (SSL) [Tang 1991]. Cependant, ces améliorations ne modifient pas la relation de proportionnalité entre l'épaisseur de l'interface qui est de $1/\sqrt{\chi}$. Cette épaisseur évolue donc de façon inverse au paramètre de Flory-Huggins. Ainsi, plus ce paramètre est grand plus l'épaisseur de l'interface est faible. Par conséquent, plus les polymères sont incompatibles plus cette épaisseur est petite. Le paramètre de Flory-Huggins étant de 0,22 pour le mélange de

PS / PLA, une séparation de phase avec des interfaces de faibles épaisseurs peut être obtenue.

Un autre critère important est la faible différence d'énergie de surface entre les polymères afin de favoriser une séparation de phase latérale plutôt que stratifiée. Le PLA et le PS possèdent des énergies de surface de 39 et 41 mN.m⁻¹ respectivement qui sont assez proches.

Un dernier critère qui est l'existence de solvants sélectifs de chacun des polymères est important afin d'obtenir les masques perforés pour la gravure (figure I.9). D'après la littérature, de tels solvants existent pour le mélange PS / PLA [Vital 2015]. A notre connaissance, il n'existe aucune étude dans la littérature ayant spécifiquement étudié les mélanges de PS / PLA sous forme de films minces.

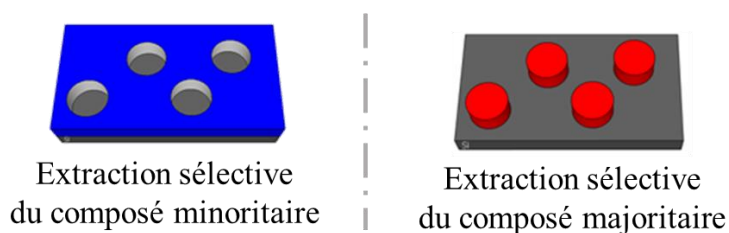


Figure I.9 : Schémas d'extraction sélective du composé minoritaire ou majoritaire formant respectivement une matrice perforée ou bien des domaines discrets

Une fois le dépôt de film mince obtenu, un post-traitement est nécessaire afin d'obtenir un système plus proche de l'équilibre. Deux post-traitements sont couramment utilisés : le recuit thermique ou l'exposition aux vapeurs de solvant. Dans la littérature, pour les mélanges de polymères, le premier traitement est largement utilisé [Wang 2000], [Winesett 2000], [Ton-That 2000], [Li 2004], [Li 2005]. L'exposition aux vapeurs de solvant, quant à elle, est plus récemment pratiquée [You 2013], [Zhang 2014], [Roy 2015]. Le recuit thermique conduit, pour un mélange de polymères, à une morphologie donnée [Li 2004], [Winesett 2000]. Seule la durée du recuit permet de bloquer le système dans un état plus ou moins avancé [Li 2004]. Au contraire, l'exposition aux vapeurs de solvant, en fonction du choix du solvant et par conséquent de son affinité avec les polymères, permet d'obtenir différentes morphologies [Zhang 2014]. C'est ce dernier qui est retenu pour cette thèse. En effet, il offre la possibilité d'obtention d'une variété de morphologies. Dans la littérature, elles sont interprétées en faisant intervenir le paramètre de Flory-Huggins

(polymère / solvant). Cependant, ce paramètre est défini pour un mélange de polymères en volume et avec un certain nombre d'approximations simplificatrices. En effet, comme le montre Emerson et al. et Elbs et al., ce paramètre varie en fonction du taux de gonflement du polymère par le solvant [Emerson 2013], [Elbs 2004]. Dans la partie I.2., nous nous interrogerons sur la validité de l'évaluation de la compatibilité des solvants avec les polymères par le paramètre de Flory-Huggins. Afin de le vérifier, nous avons mis en place différentes techniques à savoir un test expérimental simple et rapide pour déterminer les solvants communs aux deux polymères et ceux sélectifs et une mesure du taux de gonflement pour classer les solvants au sein de chaque groupe. Dans la partie I.3., une étude plus spécifique sur les solvants de dépôt et d'exposition est menée afin de mettre en évidence leur influence sur la séparation de phase. Dans la partie I.4., les paramètres influençant la taille des domaines, à savoir la concentration de la solution, les masses molaires et la composition du système sont étudiés. Enfin dans la partie I.5., une étude sur la méthode de dépôt par dip-coating est réalisée. En effet, cette technique pourrait potentiellement constituer une alternative aux dépôts par spin-coating et à l'exposition aux vapeurs de solvant.

I.1.4. Réalisation des films minces de polymères

Les polymères utilisés au cours de cette thèse sont le PS et le PLA qui ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich et PolysciTech respectivement. Les masses molaires utilisées sont de 350, 60 et 10 kg.mol⁻¹ pour le PS et de 95, 20 et 10 kg.mol⁻¹ pour le PLA. La composition de mélange PS / PLA varie entre 10 et 90 % de PS. Le pourcentage de 70 % de PS est celui le plus classiquement employé. Ils sont dissous soit dans le toluène, soit dans le chlorobenzène, soit dans le 1,2-dichloroéthane (DCE), soit dans le dichlorométhane (DCM), soit dans le tétrahydrofurane (THF). La concentration de la solution varie entre 5 et 55 mg.mL⁻¹. Pour la réalisation des films, la technique de spin-coating a d'abord été utilisée (parties I.3. et I.4.). Dans ce cas, les solutions sont déposées à 2500 rpm pendant 30 s. Des films minces de polymères d'une épaisseur comprise entre 20 et 340 nm sont obtenus. Une exposition aux vapeurs de solvant pendant un temps maximal de 15 min est ensuite réalisée. Les solvants choisis pour cette exposition sont le toluène, le DCE et le THF. Une élimination sélective soit du PS soit du PLA est réalisée après le dépôt et après l'exposition afin de déterminer la position de chaque polymère au sein du film. Des observations soit au microscope optique soit au microscope à force atomique (AFM) sont réalisées après le dépôt par spin-coating, après l'exposition aux vapeurs de solvant et après chaque élimination sélective.

Dans la partie I.5., une autre mode de dépôt, le dip-coating, est réalisée. Les vitesses de retrait testées sont de 1, 5, 10, 20, 40, 80, 150, 300, 500 mm.min⁻¹. De plus, deux configurations de remplissage du réservoir sont testées afin de mettre en évidence l'influence du taux d'évaporation sur les morphologies obtenues.

I. 2. Evaluation des solvants en fonction de leurs affinités avec les polymères

Le choix du solvant est primordial pour les étapes de dissolution des polymères, d'exposition aux vapeurs de solvant mais également d'élimination sélective. Une étude afin de déterminer les groupes auxquels appartiennent les solvants permettra un emploi adapté du solvant pour chaque étape. Elle se divise en trois parties. La première consiste à utiliser les théories permettant ce classement, à savoir, les théories de Flory-Huggins et d'Hansen Solubility Parameters (HSP). Les deuxième et troisième sont expérimentales. Elles se composent d'une analyse qualitative permettant l'établissement des groupes et d'une étude quantitative classant les solvants au sein d'un même groupe.

I.2.1. Théories de Flory Huggins et HSP

La théorie des paramètres de solubilité de Hansen est basée sur l'énergie requise pour vaporiser la molécule et obtenir la vapeur dans un état de gaz idéal [Hansen 2004]. Le paramètre de solubilité (δ_t) (J.m^{-3}) a été défini par Hildebrand et Scott en 1950. Il mesure 'la densité d'énergie cohésive' ou autrement dit les forces intramoléculaires qui lient les molécules ensemble dans une phase liquide [Hansen 2004]. La valeur du paramètre d'Hildebrand pour une molécule de faible masse est calculée avec l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}) (J.mol^{-1}) et le volume molaire (V) ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) (équation I.6).

$$\delta_t^2 = \frac{E_{\text{coh}_{\text{tot}}}}{V} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} - RT}{V} \quad (\text{équation I.6})$$

Avec R la constante universelle des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), $\frac{E_{\text{coh}_{\text{tot}}}}{V}$ la quantité d'énergie totale nécessaire pour vaporiser une unité de volume de liquide (J.m^{-3}). Cependant, si le polymère se dégrade au lieu de s'évaporer, le ΔH_{vap} ne peut être obtenu. Ainsi, le δ_t est généralement utilisé pour le couple solvant / non-solvant en utilisant l'enthalpie de mélange à la place de l'enthalpie de vaporisation [Orme 2002]. Ce paramètre est très adapté pour les molécules de faibles masses et non-polaires. Cependant, un seul paramètre n'est pas adéquat pour décrire la solubilité pour des molécules polaires et possédant des liaisons hydrogènes. La théorie HSP répond à ce problème en utilisant trois paramètres pour décrire la solubilité

[Orme 2002], [Hansen 2004]. L'énergie totale est donc divisée en trois termes : l'énergie requise pour vaincre les forces atomiques de dispersion (E_d), l'énergie des dipôles permanents autrement appelés les interactions polaires (E_p) et l'énergie nécessaire pour casser les liaisons hydrogènes (E_h) [Hansen 2004], [Hansen 1969]. L'énergie totale peut donc s'écrire suivant l'équation I.7.

$$E_{total} = E_d + E_p + E_h \quad (\text{équation I.7})$$

La division de l'équation I.7 par le volume molaire donne l'équation I.8. [Hansen 1969].

$$\frac{E_{total}}{V} = \frac{E_d}{V} + \frac{E_p}{V} + \frac{E_h}{V} \quad (\text{équation I.8})$$

L'équation I.8 peut également s'écrire de la manière suivante (équation I.9).

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (\text{équation I.9})$$

Le calcul de ces trois composantes peut être effectué par un certain nombre de méthodes [Gulke 1999], [Buckley-Smith 2006], [Özdemir 2007]. La méthode retenue est celle utilisée par Hansen. Le δ_d est calculé à partir des indices de réfraction. Le δ_p est déterminé à l'aide des moments dipolaires. Le δ_h , quant à lui, est évalué grâce à la méthode de contribution des groupes [Yamaguchi 1992]. Le tableau I.1 donne les paramètres de solubilité pour les 16 solvants retenus pour l'étude de la solubilisation et de l'élimination sélective du PS et du PLA ainsi que pour ces deux polymères [Gulke 1999], [Auras 2010].

Tableau I.1 : Paramètres de solubilité de Hansen de 16 solvants et de 2 polymères
[Grulke 1999], [Auras 2010].

	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
Acide acétique	14,5	8	13,5	21,3
Acétate d'éthyle	15,8	5,3	7,2	18,2
Acétone	15,5	10,4	7	20,1
Chlorobenzène	19	4,3	2	19,6
Chloroforme	17,8	3,1	5,7	19
Cyclohexane	16,8	0	0,2	16,8
1,2-Dichloroéthane	19,0	7,4	4,1	20,9
Dichlorométhane	18,2	6,3	6,1	20,3
Diméthylsulfoxyde	18,4	16,4	10,2	26,6
1,4-Dioxane	19	1,8	8	19,4
Ethanol	15,8	8,8	19,4	26,6
Méthanol	15,1	12,3	22,3	29,7
2-Propanol	15,8	6,1	16,4	23,5
Tétrachloroéthylène	19	6,5	2,9	20,3
Tétrahydrofurane	16,8	5,7	8	19,4
Toluène	18	1,4	2	18,2
PS	21,3	5,8	4,3	22,5
PLA	18,6	9,9	6,0	20,8

La sélectivité d'un solvant vis-à-vis d'un polymère peut être évaluée grâce au paramètre d'interaction de Flory-Huggins calculé à partir des trois paramètres de solubilité de Hansen suivant l'équation I.10 [Hansen 2000], [Lindvig 2002], [Lindvig 2001].

$$\chi_{s,p} = \alpha \frac{V_s}{RT} \left((\delta_{d,s} - \delta_{d,p})^2 + 0,25(\delta_{p,s} - \delta_{p,p})^2 + 0,25(\delta_{h,s} - \delta_{h,p})^2 \right) \quad (\text{équation I.10})$$

Avec α une constante (sans unité), V_s le volume molaire du solvant ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), $\delta_{d,s}$, $\delta_{p,s}$ et $\delta_{h,s}$ les paramètres de solubilité du solvant ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$) et $\delta_{d,p}$, $\delta_{p,p}$ et $\delta_{h,p}$ du polymère ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$). Comme le suggère Hansen, le paramètre α doit être pris égal à 1 [Hansen 2000]. Il a été montré par Lindvig et al. que le fait de prendre $\alpha = 1$ surestime la valeur du paramètre de Flory-Huggins [Lindvig 2001]. La meilleure valeur de ce paramètre est de 0,6 [Lindvig 2002]. Les paramètres d'interaction de Flory-Huggins sont calculés entre les 16 solvants et les 2 polymères (tableau I.2).

Tableau I.2 : Volume molaire des solvants et paramètres d'interaction de Flory-Huggins entre les 16 solvants et les 2 polymères avec en noirs les non-solvants, en vert les solvants sélectifs et en rouge les solvants des deux polymères.

	V_s	$\chi_{s,PS}$	$\chi_{s,PLA}$
Acide acétique	57,1	1,0	0,4
Acétate d'éthyle	98,5	0,8	0,3
Acétone	74,0	0,7	0,2
Chlorobenzène	102,1	0,2	0,3
Chloroforme	80,7	0,3	0,2
Cyclohexane	108,7	0,9	1,0
1,2-Dichloroéthane	79,4	0,1	0,1
Dichlorométhane	63,9	0,2	0,1
Diméthylsulfoxyde	71,0	0,8	0,3
1,4-Dioxane	85,5	0,3	0,4
Ethanol	58,5	1,3	0,8
Méthanol	40,7	1,3	0,8
2-Propanol	76,8	1,3	0,7
Tétrachloroéthylène	101,1	0,1	0,1
Tétrahydrofurane	81,7	0,5	0,2
Toluène	106,8	0,4	0,6

Une valeur inférieure ou égale à 0,5 du paramètre de Flory-Huggins signifie que le solvant est un bon solvant du polymère [Hansen 2000]. Ainsi, d'après le tableau I.2, quatre catégories de solvants peuvent être établies :

- Les non-solvants : cyclohexane, éthanol, méthanol, 2-propanol
- Les solvants sélectifs du PS : toluène
- Les solvants sélectifs du PLA : acide acétique, acétate d'éthyle, acétone, diméthylsulfoxyde
- Les solvants des deux polymères : chlorobenzène, chloroforme, 1,2-dichloroéthane, dichlorométhane, 1,4-dioxane, tétrachloroéthylène, tétrahydrofurane

Pour la dernière catégorie, un classement du meilleur au moins bon solvant des deux polymères peut être réalisé :

- 1,2-dichloroéthane et tétrachloroéthylène
- dichlorométhane
- chlorobenzène et chloroforme
- 1,4-dioxane et tétrahydrofurane

D'après la théorie de Flory-Huggins, le meilleur solvant de dépôt est au choix le 1,2-dichloroéthane ou le tétrachloroéthylène. Le toluène est le meilleur solvant sélectif du PS et l'acétone, celui du PLA.

I.2.2. Test de dissolution

Afin de vérifier les résultats que prévoit la théorie de Flory-Huggins, un test de dissolution a été mis en place. Des films de PS seul et de PLA seul sont déposés par spin-coating sur un substrat de silicium. Une fois ces films minces obtenus, une goutte de solvant est déposée sur l'échantillon puis soufflée après quelques secondes par un jet d'azote puissant. Une image au microscope optique permet de déterminer la présence ou non du film après ce test. Si le film est encore présent, une rayure est réalisée sur l'emplacement de la goutte et l'épaisseur de la marche entre le silicium et le film est mesurée grâce au microscope à force atomique. La figure I.10 présente un exemple de réalisation de ce test de dissolution pour un solvant et un non-solvant d'un film de poly(styrène).

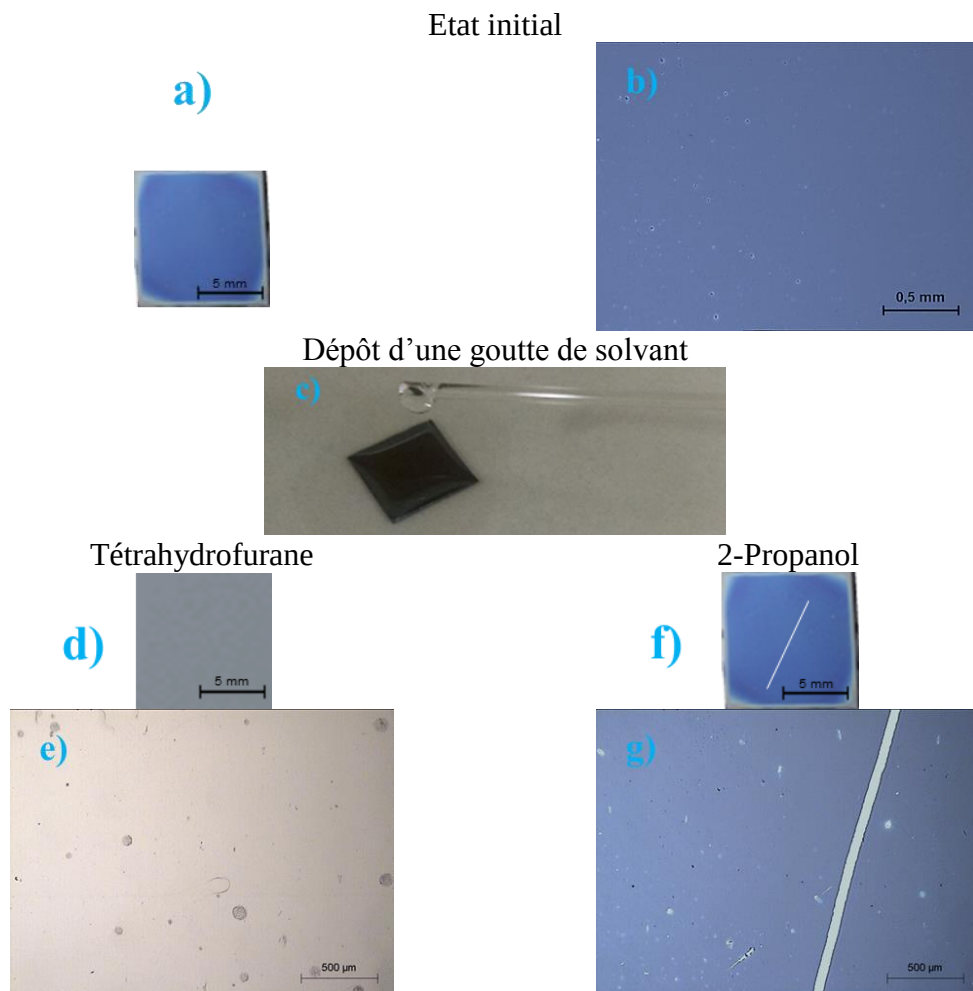


Figure I.10 : (a), (b) Photographie et image optique à un grossissement de 50 du film de PS obtenu après spin-coating ; (c) photographie du dépôt d'une goutte de solvant sur le film ; (d), (e) photographie et image optique à un grossissement de 50 après le test de dissolution avec le tétrahydrofurane ; (f), (g) photographie et image à un grossissement de 50 optique avec une rayure pour visualiser la présence du film après le test de dissolution avec le 2-propanol.

Une fois la goutte de tétrahydrofur déposée et éliminée, le film a disparu montrant que le PS a été dissous par ce solvant. Tandis que pour le 2-propanol, le film est encore présent sur le substrat comme le montre la rayure. Une image AFM est alors réalisée pour déterminer l'épaisseur restante (figure I.11).

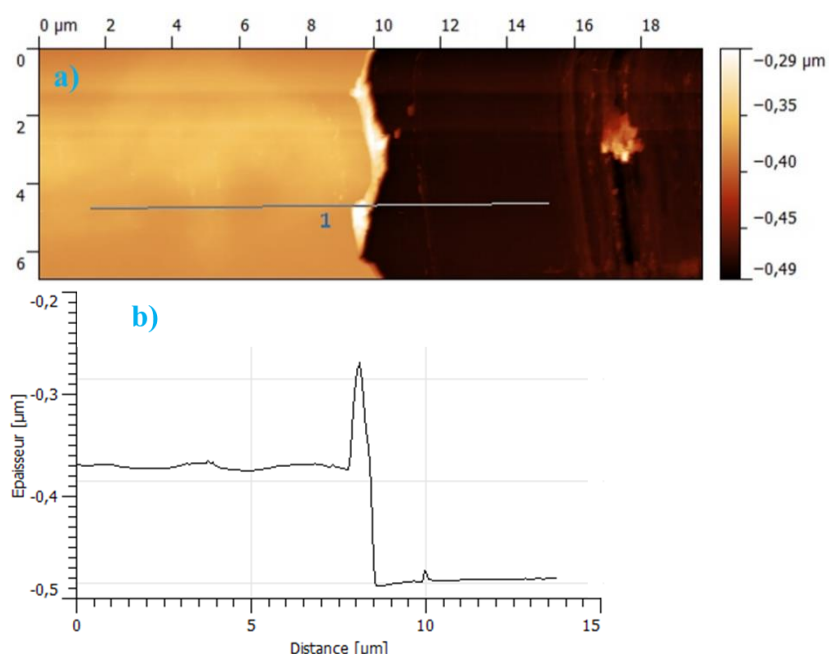


Figure I.11 : (a), (b) Image AFM et profil d'épaisseur du film de PS ayant subi un test de dissolution avec le 2-propanol.

Le film initial de PS avait une épaisseur de 110 nm. Après le test de dissolution avec le 2-propanol, comme le montre la figure I.11, l'épaisseur du film est toujours de 110 nm. Ainsi, le 2-propanol n'est pas un solvant du poly(styrène). Ce test est réalisé sur les deux polymères avec les 16 solvants étudiés dans la partie I.2.1.. Le tableau I.3 récapitule les épaisseurs trouvées après le test de dissolution.

Tableau I.3 : Epaisseurs restantes des films de PS et PLA après le test de dissolution avec les 16 solvants avec en noirs les non-solvants, en vert les solvants sélectifs, en violet les solvants intermédiaires et en rouge les solvants des deux polymères.

L'épaisseur initiale des films est de 110 nm.

	Epaisseur restante des films de PS (nm)	Epaisseur restante des films de PLA (nm)
Acide acétique	110	0
Acétate d'éthyle	0	0
Acétone	92	0
Chlorobenzène	0	0
Chloroforme	0	0
Cyclohexane	105	110
1,2-Dichloroéthane	0	0
Dichlorométhane	0	0
Diméthylsulfoxyde	110	0
1,4-Dioxane	0	0
Ethanol	110	110
Méthanol	110	110
2-Propanol	110	110
Tétrachloroéthylène	0	110
Tétrahydrofurane	0	0
Toluène	0	0

Comme avec les paramètres de Flory-Huggins, des groupes peuvent être réalisés.

- Les non-solvants : éthanol, méthanol, 2-propanol
- Les solvants sélectifs du PS : tétrachloroéthylène
- Les solvants sélectifs du PLA : acide acétique, diméthylsulfoxyde
- Les solvants des deux polymères : acétate d'éthyle, chlorobenzène, chloroforme, 1,2-dichloroéthane, dichlorométhane, 1,4-dioxane, tétrahydrofurane, toluène

L'acétone est un cas intermédiaire. En effet, il dissout totalement le PLA et de façon partielle le PS. Il se situe donc entre les groupes des solvants sélectifs du PLA et des solvants des deux polymères. Le cyclohexane est également un cas intermédiaire. Il ne dissout pas le PLA et légèrement le PS. Il se situe donc entre les groupes des solvants sélectifs de PS et des non-solvants.

Un tableau comparatif entre les résultats obtenus par les paramètres de Flory-Huggins et ceux par le test de dissolution est réalisé (tableau I.4).

Tableau I.4 : Tableau comparatif entre les résultats obtenus avec les paramètres de Flory-Huggins et le test de dissolution.

	PS		PLA	
	χ	Test de dissolution	χ	Test de dissolution
Acide acétique	X	X	V	V
Acétate d'éthyle	X	V	V	V
Acétone	X	I	V	V
Chlorobenzène	V	V	V	V
Chloroforme	V	V	V	V
Cyclohexane	X	I	X	X
1,2-Dichloroéthane	V	V	V	V
Dichlorométhane	V	V	V	V
Diméthylsulfoxyde	X	X	V	V
1,4-Dioxane	V	V	V	V
Ethanol	X	X	X	X
Méthanol	X	X	X	X
2-Propanol	X	X	X	X
Tétrachloroéthylène	V	V	V	X
Tétrahydrofurane	V	V	V	V
Toluène	V	V	X	V

Les symboles V et X signifient que le liquide est respectivement bon solvant et non-solvant. Le symbole I (intermédiaire entre un bon solvant et un non-solvant) dans les colonnes du test de dissolution signifie que le liquide élimine légèrement le film mais pas dans sa totalité. Un bon accord est observé dans la majorité des cas entre les prédictions de la théorie HSP et les résultats du test de goutte. Dans le cas de l'acétate d'éthyle, du tétrachloroéthylène et du toluène (en rouge dans le tableau I.4), les résultats divergent. Pour calculer les paramètres de Flory-Huggins, un certain nombre d'approximations est nécessaire comme le fait que le système soit dilué [Lindvig 2002]. Or le dépôt d'une seule goutte sur un film contenant uniquement le polymère n'est pas un système dilué ce qui peut entraîner les différences observées entre la théorie et le test de dissolution. Les limites des prédictions obtenues par la théorie HSP sont mises ici en évidence. Le test de dissolution mis en place permet de vérifier très simplement et sans ambiguïté l'affinité des solvants pour les polymères.

I.2.3. Taux de gonflement

Le test de dissolution permet, de façon expérimentale, de déterminer à quels groupes appartiennent les solvants (non solvant, solvant sélectif, solvant des deux polymères). Cependant, il ne permet pas leur classification au sein d'un même groupe. Une étude du taux de gonflement in situ est alors mise en place. Elle est réalisée à l'aide de la mesure de la réflectance spectrale. Cette grandeur est définie suivant l'équation I.11. L'intensité réfléchie est la somme des flux lumineux aux interfaces air / film et film / silicium. La figure I.12 a représente le passage d'un faisceau lumineux au sein d'un film. Le réflectomètre spectral utilisé pour réaliser ces mesures est montré en figure I.12 b.

$$R = \frac{\text{Intensité lumineuse du rayon réfléchi}}{\text{Intensité lumineuse du rayon incident}} \quad (\text{équation I.11})$$

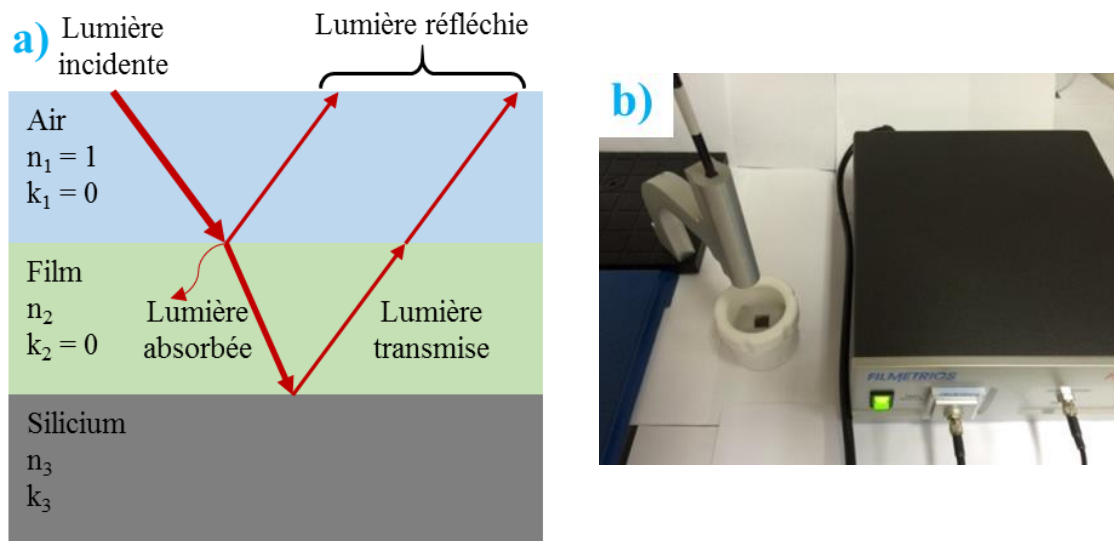


Figure I.12 : (a) Schéma du passage de la lumière dans un échantillon ; (b) photographie de l'appareillage permettant les mesures in situ.

Pour un faisceau lumineux en incidence normale, la réflectance s'écrit suivant l'équation I.12.

$$R = A + B \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot n_2 \cdot d}{\lambda}\right) \quad (\text{équation I.12})$$

Avec A et B deux constantes (sans unité), λ la longueur d'onde (m), n_2 l'indice de réfraction et d l'épaisseur du film (m). Ce réflectomètre spectral permet de balayer toutes les

longueurs d'onde entre 380 et 800 nm avec une mesure de l'intensité réfléchie pour chaque λ . Une courbe de la réflectance en fonction de la longueur d'onde est ainsi obtenue (figure I.13). Un modèle de Cauchy transparent est utilisé comme courbe modèle (équation I.13).

$$n(\lambda) = C + \frac{D \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{E \cdot 10^9}{\lambda^4} ; k(\lambda) = 0 \quad (\text{équation I.13})$$

Avec n et k les indices optiques (sans unités) de réflexion et d'extinction respectivement, C , D et E des constantes (sans unités). Afin de déterminer les valeurs de C , D et E , des films de PS et PLA seuls ont été déposés. Une rayure est réalisée sur le film et l'épaisseur de la marche entre le silicium et le film est mesurée grâce à l'AFM. Connaissant cette épaisseur, une mesure par ellipsométrie a permis de déterminer les valeurs. Elles sont de 1,58, 0 et 1,01 pour le PS et 1,46, 0 et 0,49 pour le PLA respectivement pour C , D et E .

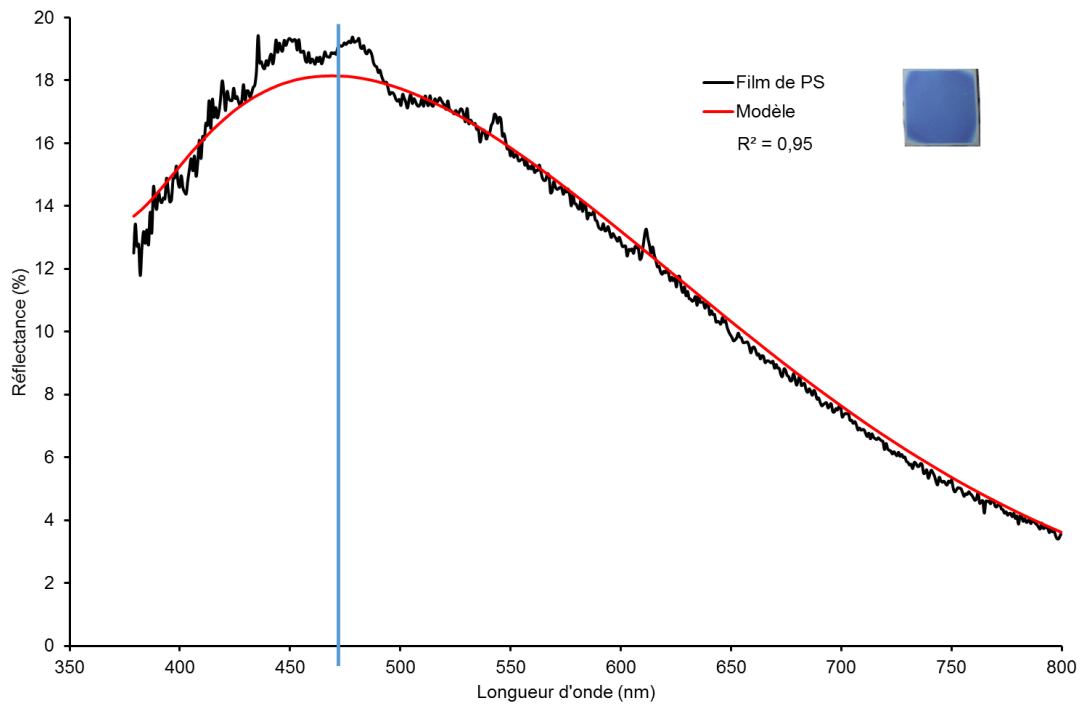


Figure I.13 : Graphique de la réflectance d'un film de PS (courbe noire) en fonction de la longueur d'onde ; celle en rouge représente la courbe obtenue avec le modèle de Cauchy transparent ; le trait bleu signale le maximum.

Comme le montre la figure I.13, la courbe de réflectance du film de PS possède un maximum à 470 nm. Cette longueur d'onde correspond à la couleur bleue. Ce résultat est en accord avec la couleur du film présenté sur la figure I.13. A partir de l'équation I.12 et en faisant varier le paramètre de l'épaisseur, l'écart type entre la courbe expérimentale et celle

obtenue à partir de l'équation est minimisé. Une fois ce minimum obtenu, l'épaisseur du film peut être extraite de l'équation. Dans le cas présent, elle est de 155 nm.

L'évaluation du taux de gonflement d'un film de polymère sous des vapeurs de solvant est réalisée dans une boîte en téflon avec un verre optique sur le dessus (figure I.12 b). L'échantillon est placé à l'intérieur avec 1 mL de solvant. Le dispositif est ensuite fermé de façon étanche et les mesures de réflectance sont faites en continu. Un suivi in situ de l'épaisseur du film gonflé par les vapeurs de solvant est alors réalisé. Pour cette mesure, il est considéré que l'ajout de solvant dans le film n'influence pas l'indice de réfraction (comme le montre le tableau I.5, les valeurs des indices de réfraction des solvants sont très proches de ceux des polymères).

Tableau I.5 : Indices de réfraction à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ pour les 16 solvants et les 2 polymères.

	Indices de réflexion à 632,8 nm
Acide acétique	1,37
Acétate d'éthyle	1,37
Acétone	1,36
Chlorobenzène	1,52
Chloroforme	1,45
Cyclohexane	1,43
1,2-Dichloroéthane	1,44
Dichlorométhane	1,42
Diméthylsulfoxyde	1,48
1,4-Dioxane	1,42
Ethanol	1,36
Méthanol	1,33
2-Propanol	1,38
Tétrachloroéthylène	1,50
Tétrahydrofurane	1,41
Toluène	1,50
PS	1,58
PLA	1,46

De plus, afin d'observer la différence de ce taux de gonflement à différents rapports de pression P/P_0 , la loi de Raoult pour un mélange est appliquée. Les mélanges réalisés sont faits avec l'eau pour l'acétone, l'acide acétique, le diméthylsulfoxyde, le méthanol, le 2-propanol et l'éthanol. Pour les autres solvants, les mélanges sont réalisés avec le squalane. Un gonflement préalable avec l'eau sur des films de PS et PLA a été effectué afin de vérifier que l'eau était un non-solvant de ces deux polymères. Les proportions des mélanges ont été réalisées suivant l'équation I.14.

$$P_i = z_i^G \cdot P = z_i^L \cdot P_i^{sat} \quad (\text{équation I.14})$$

Avec P_i la pression partielle (Pa), P_i^{sat} la pression de vapeur saturante (Pa), z_i^G et z_i^L les fractions molaires dans les phases vapeur et liquide respectivement pour un composant i . Afin de pouvoir appliquer cette loi, il est supposé que le liquide et la vapeur sont des solutions idéales.

La figure I.14 représente l'évolution du taux de gonflement (épaisseur mesurée divisée par l'épaisseur initiale) en fonction du temps pour un film de PS exposé à des vapeurs de tétrahydrofurane (THF) à deux rapports de pression différents. La courbe bleue représente le gonflement du PS sous vapeurs de THF à un rapport de pressions P/P_0 de 1. La courbe rouge correspond au même solvant mais avec un rapport de pression de 0,85.

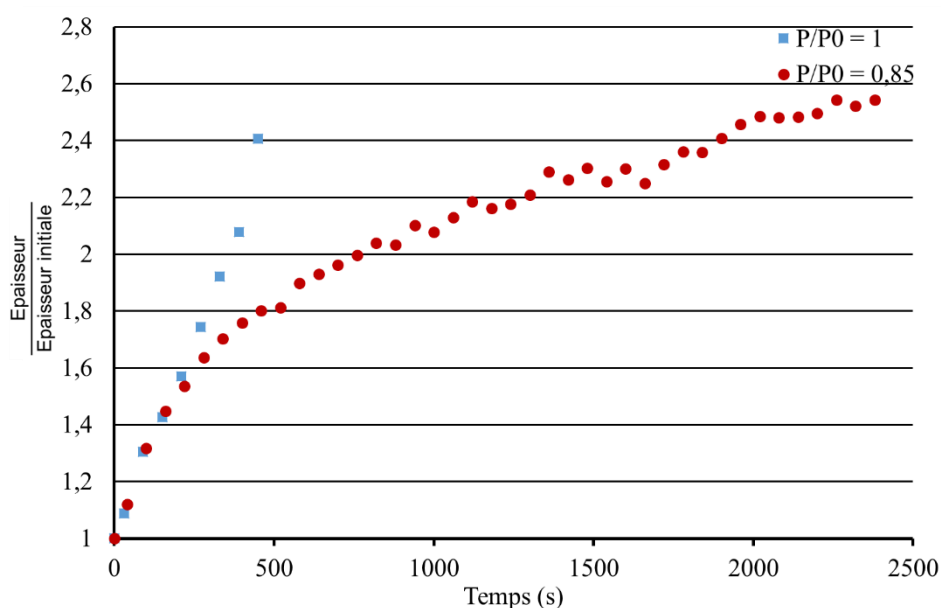


Figure I.14 : Graphique du taux de gonflement en fonction du temps pour un film de PS sous des vapeurs de tétrahydrofurane à deux rapports de pression.

Comme il est visible sur la figure I.14, pour la courbe bleue, un maximum à 2,4 est atteint pour un temps de 450 s. Au-delà, la mesure du taux de gonflement n'est plus possible. La courbe de la réflectance en fonction de la longueur d'onde ne peut plus être mesurée (voir plus bas). La mesure à un rapport de pressions P/P_0 de 0,85 (courbe rouge) ne présente pas cette difficulté. Le taux de gonflement maximal à cette pression est donc de 2,5. La figure I.15 présente les images optiques obtenues après ces gonflements.

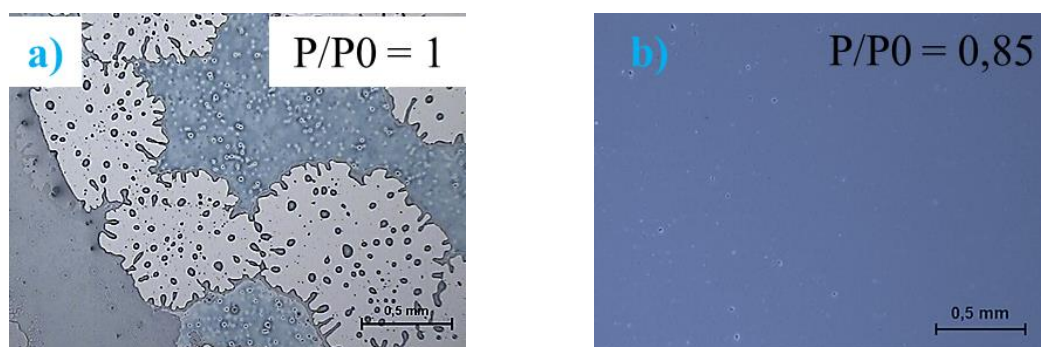


Figure I.15 : Images optiques à un grossissement de 50 après un gonflement d'un film de PS sous vapeurs de THF à un rapport de pressions de (a) 1 ; (b) 0,85.

D'après la figure I.15, le gonflement à un rapport de pression de 1 a entraîné un démouillage du film sur le substrat (contrairement à la pression de 0,85), ce qui explique pourquoi la réflectance ne peut plus être mesurée. Le démouillage ne signifie pas que le film a fini de gonfler mais simplement que le gonflement a entraîné une rupture de l'adhésion du film sur le substrat. Ainsi, afin de pouvoir comparer les taux de gonflement entre eux et par là même leur affinité avec les polymères, il ne faut pas de démouillage puisque le taux maximal de gonflement ne sera pas nécessairement mesuré. Le rapport de pressions choisi pour ce faire est donc de 0,85.

Le suivi de l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps est réalisé pour chacun des deux polymères sous les vapeurs des 16 solvants à un rapport de pressions de 0,85. La figure I.16 représente l'évolution du taux de gonflement pour un solvant et un non-solvant du PS.

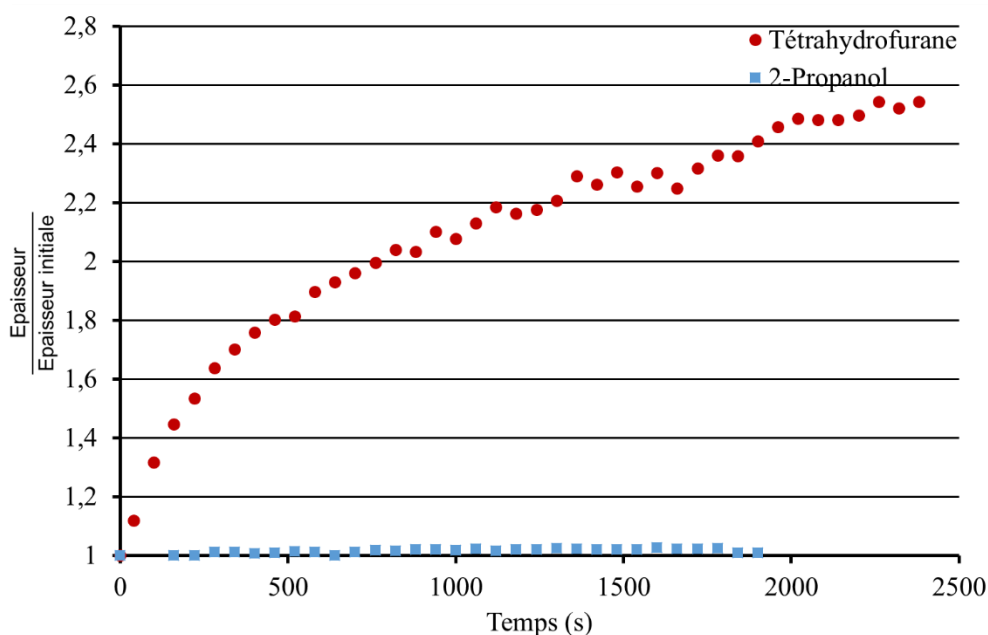


Figure I.16 : Graphique du taux de gonflement en fonction du temps pour un film de PS sous des vapeurs de tétrahydrofurane et de 2-propanol à un rapport de pression de 0,85.

Comme le montre la figure I.16, le 2-propanol ne fait pas gonfler le PS puisque son taux de gonflement reste constant et égal à 1. Tandis que pour le THF, il augmente jusqu'à une valeur de 2,5. Ces mesures ont été réalisées pour chaque solvant et sont répertoriées dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : Taux de gonflement du PS et du PLA sous les vapeurs des différents solvants avec en noirs les non-solvants, en vert les solvants sélectifs et en rouge les solvants des deux polymères.

	PS	PLA
Acide acétique	1,1	2,3
Acétate d'éthyle	1,7	2,7
Acétone	1,4	3,0
Chlorobenzène	1,8	1,8
Chloroforme	2,0	2,8
Cyclohexane	1,5	1,0
1,2-Dichloroéthane	1,7	3,0
Dichlorométhane	1,7	2,8
Diméthylsulfoxyde	1,0	2,0
1,4-Dioxane	2,4	4,0
Ethanol	1,1	1,3
Méthanol	1,1	1,2
2-Propanol	1,0	1,1
Tétrachloroéthylène	1,7	1,3
Tétrahydrofurane	2,5	3,0
Toluène	1,6	1,6

Un taux de gonflement de 1,4 - 1,5 est nécessaire pour passer de l'état vitreux à l'état plastique et ainsi avoir une modification de la morphologie. Cette valeur a été démontrée de façon expérimentale dans la partie I.3.2.. Si le taux de gonflement est supérieur à celle-ci, nous avons alors considéré les solvants comme des bons solvants des polymères et inversement. Le tableau I.6 permet donc à la fois de déterminer les groupes des solvants mais également de les classer au sein d'un même groupe. Les groupes des solvants sont donc les suivants :

- Les non-solvants des deux polymères : éthanol, méthanol, 2-propanol
- Les solvants sélectifs du PLA : acide acétique, diméthylsulfoxyde
- Les solvants sélectifs du PS : cyclohexane, tétrachloroéthylène
- Les solvants des deux polymères : acétate d'éthyle, acétone, chlorobenzène, chloroforme, 1,2-dichloroéthane, dichlorométhane, 1,4-dioxane, tétrahydrofurane, toluène

Pour le groupe des solvants sélectifs du PLA, l'acide acétique présente la meilleure sélectivité entre les deux polymères. Il est donc retenu pour éliminer sélectivement le PLA dans les films de mélange de PS et de PLA. De même, le tétrachloroéthylène présente la meilleure sélectivité dans le groupe des solvants sélectifs du PS. Il sera donc utilisé pour éliminer sélectivement le PS. Pour le groupe des solvants des deux polymères, trois catégories au sein de ce groupe sont établies :

- Ceux faisant peu gonfler les deux polymères : chlorobenzène, toluène
- Ceux faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS : acétate d'éthyle, acétone, chloroforme, 1,2-dichloroéthane, dichlorométhane
- Ceux faisant gonfler de façon importante les deux polymères : 1,4-dioxane, tétrahydrofurane

Le tableau I.7 présente un comparatif entre la théorie de Flory-Huggins, le test de dissolution et les taux de gonflement.

Tableau I.7 : Comparatif entre la théorie de Flory-Huggins, le test de dissolution et le taux de gonflement pour le PS et le PLA.

	PS			PLA		
	χ	Test de dissolution	Taux de gonflement	χ	Test de dissolution	Taux de gonflement
Acide acétique	X	X	1,1	V	V	2,3
Acétate d'éthyle	X	V	1,7	V	V	2,7
Acétone	X	I	1,4	V	V	3,0
Chlorobenzène	V	V	1,8	V	V	1,8
Chloroforme	V	V	2,0	V	V	2,8
Cyclohexane	X	I	1,5	X	X	1,0
1,2-Dichloroéthane	V	V	1,7	V	V	3,0
Dichlorométhane	V	V	1,7	V	V	2,8
Diméthylsulfoxyde	X	X	1,0	V	V	2,0
1,4-Dioxane	V	V	2,4	V	V	4,0
Ethanol	X	X	1,1	X	X	1,3
Méthanol	X	X	1,1	X	X	1,2
2-Propanol	X	X	1,0	X	X	1,1
Tétrachloroéthylène	V	V	1,7	V	X	1,3
Tétrahydrofurane	V	V	2,5	V	V	3,0
Toluène	V	V	1,6	X	V	1,6

Comme le montre le tableau I.7, les valeurs supérieures à 1,5 sont systématiquement associées au symbole V du test de dissolution qui signifie que le film a été totalement dissous. De même, le symbole X qui signifie une non-dissolution du film est systématiquement associé à des taux inférieurs à 1,4. Pour les taux de gonflement de 1,4 et 1,5, une dissolution partielle du film a été observée lors du test de dissolution (symbole I). Les résultats obtenus avec les taux de gonflement sont donc en parfait accord avec les tests de dissolution.

Comme précédemment avec le test de dissolution, l'acétate d'éthyle, le tétrachloroéthylène et le toluène présentent des différences de résultats entre les paramètres de Flory-Huggins et les taux de gonflement. De plus, le classement des solvants au-sein d'un même groupe diffère. Un certain nombre d'approximations nécessaires pour calculer les paramètres de Flory-Huggins, peut expliquer cette différence, comme le fait que le système soit dilué [Lindvig 2002]. Or le gonflement d'un polymère ne constitue pas un système dilué, ce qui peut entraîner les différences observées entre la théorie et les taux de gonflement.

Au cours de cette partie, une nouvelle méthode expérimentale rapide qui est le test de dissolution a été mise en œuvre afin de déterminer les groupes auxquels appartiennent les solvants. Le taux de gonflement permet quant à lui un classement fin au sein d'un même groupe de solvants. Cette mesure permet donc de donner l'affinité respective de chacun des polymères vis-à-vis d'un solvant. Ainsi, en fonction du solvant dans lequel un film de mélange de PS et de PLA est exposé, une prédiction de la morphologie obtenue devrait être possible grâce aux taux de gonflement.

I. 3. Influence des solvants sur la séparation de phase

Une première séparation de phase se produit pendant le dépôt de la solution, rentrant ensuite en compétition avec l'élévation de la viscosité du mélange et le processus de vitrification. Le procédé de séparation de phase est donc bloqué dans un état plus ou moins avancé produisant des morphologies dans un état métastable [Walheim 1997]. Ainsi, une exposition aux vapeurs de solvant est nécessaire afin de redonner de la mobilité aux chaînes de polymères et de prolonger le processus de séparation de phase afin d'obtenir des morphologies dans un état plus proche de l'équilibre [Roy 2015]. Cette partie est donc consacrée à l'étude de l'influence des solvants qu'ils soient de dépôt ou d'exposition sur les morphologies.

I.3.1. Solvants de dépôt

L'influence du solvant de dépôt sur la morphologie obtenue après spin-coating est tout d'abord étudiée. La partie I.2. a permis d'établir un classement des solvants en groupes. Au sein du groupe des solvants des deux polymères, trois catégories ont pu être déterminées. L'étude est donc menée sur chacune des catégories qui composent ce groupe. Les solvants retenus sont donc :

- Chlorobenzène
- Toluène
- 1,2-Dichloroéthane (DCE)
- Dichlorométhane (DCM)
- Tétrahydrofurane (THF)

Les deux premiers solvants appartiennent à la catégorie des solvants faisant peu gonfler les deux polymères, les deux suivants à celle faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS et le dernier à celle faisant gonfler de façon importante les deux polymères. Des mélanges PS / PLA avec 70 % en masse de PS, nommé par la suite PS / PLA sont réalisés. Cinq solutions sont donc préparées en dissolvant les polymères dans les différents solvants à une concentration de 30 mg.mL⁻¹. Un dépôt par spin-coating à 2 500 rpm pendant 30 s est réalisé afin d'obtenir les films minces. Ils sont observés au microscope optique (figure I.17).

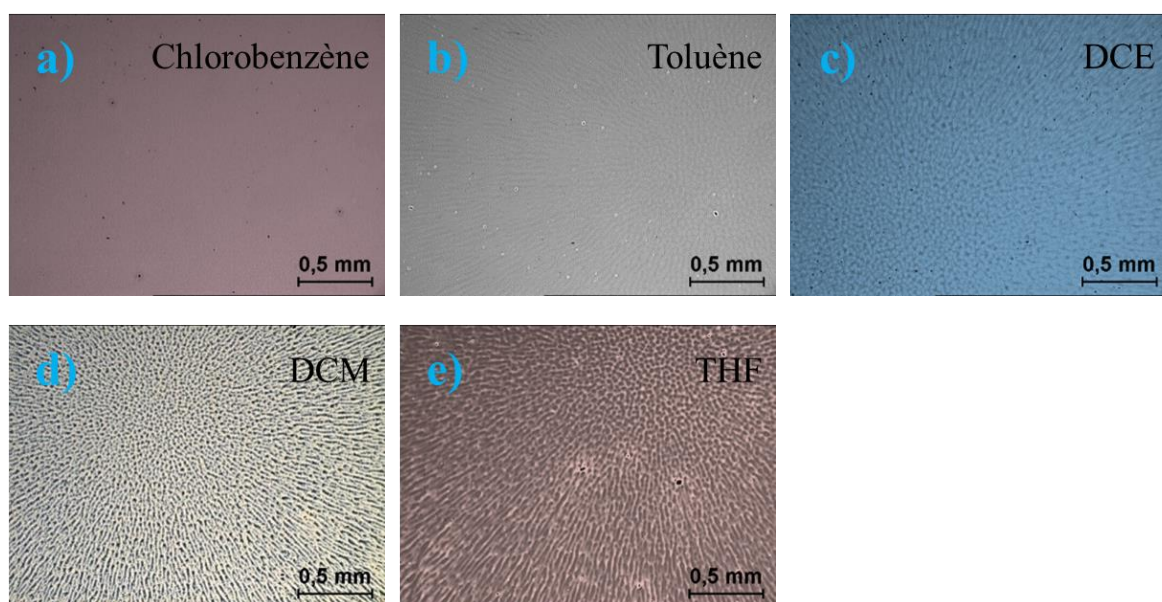


Figure I.17 : Images optiques à un grossissement de 50 des solutions de PS / PLA dissoutes dans (a) le chlorobenzène ; (b) le toluène ; (c) le DCE ; (d) le DCM ; (e) le THF.

Les images au microscope optique mettent en évidence la présence de torsades du film sur le substrat en fonction du solvant de dépôt. Ce phénomène provient de la vitesse d'évaporation du solvant [Watanabe 2007], [Mokarian-Tabari 2010] [Gutmann 1999 a]. En effet, comme le montre le tableau I.8, ce défaut s'amplifie avec l'augmentation de la tension de vapeur saturante des solvants qui est proportionnelle à la vitesse d'évaporation.

Tableau I.8 : Tension de vapeur saturante et taux de gonflement avec le PS et le PLA pour les différents solvants.

	Tension de vapeur saturante (hPa à 20°C)	Taux de gonflement PS	Taux de gonflement PLA
Chlorobenzène	12	1,8	1,8
Toluène	29	1,6	1,6
1,2-Dichloroéthane	87	1,7	3,0
Dichlorométhane	474	1,7	2,8
Tétrahydrofurane	193	2,5	3,0

Ainsi, pour avoir un film sans torsade, une faible vitesse d'évaporation est à privilégier.

Des images au Microscope à Force Atomique (AFM) sur ces films ont été réalisées. Afin de connaître la localisation de chaque polymère, des éliminations sélectives du PLA et du PS ont été effectuées. La figure I.18 représente les morphologies obtenues pour le toluène et le chlorobenzène soit pour la catégorie des solvants faisant peu gonfler les deux polymères.

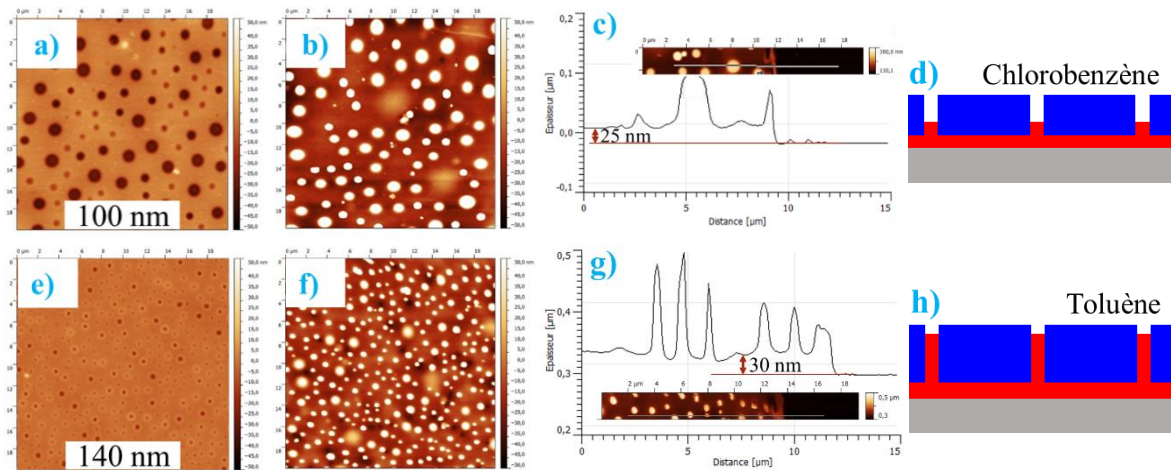


Figure I.18 : Images AFM de taille $20 \times 20 \mu\text{m}$ et profils d'épaisseur des solutions de PS / PLA dissoutes dans (a), (b), (c) le chlorobenzène ; (e), (f), (g) le toluène. (b), (c), (f), (g) élimination sélective du PS ; (d), (h) schémas de la position des polymères après spin-coating avec en bleu le PS et en rouge le PLA.

La figure I.19 représente les morphologies obtenues pour le DCE et le DCM, soit pour la catégorie des solvants faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS.

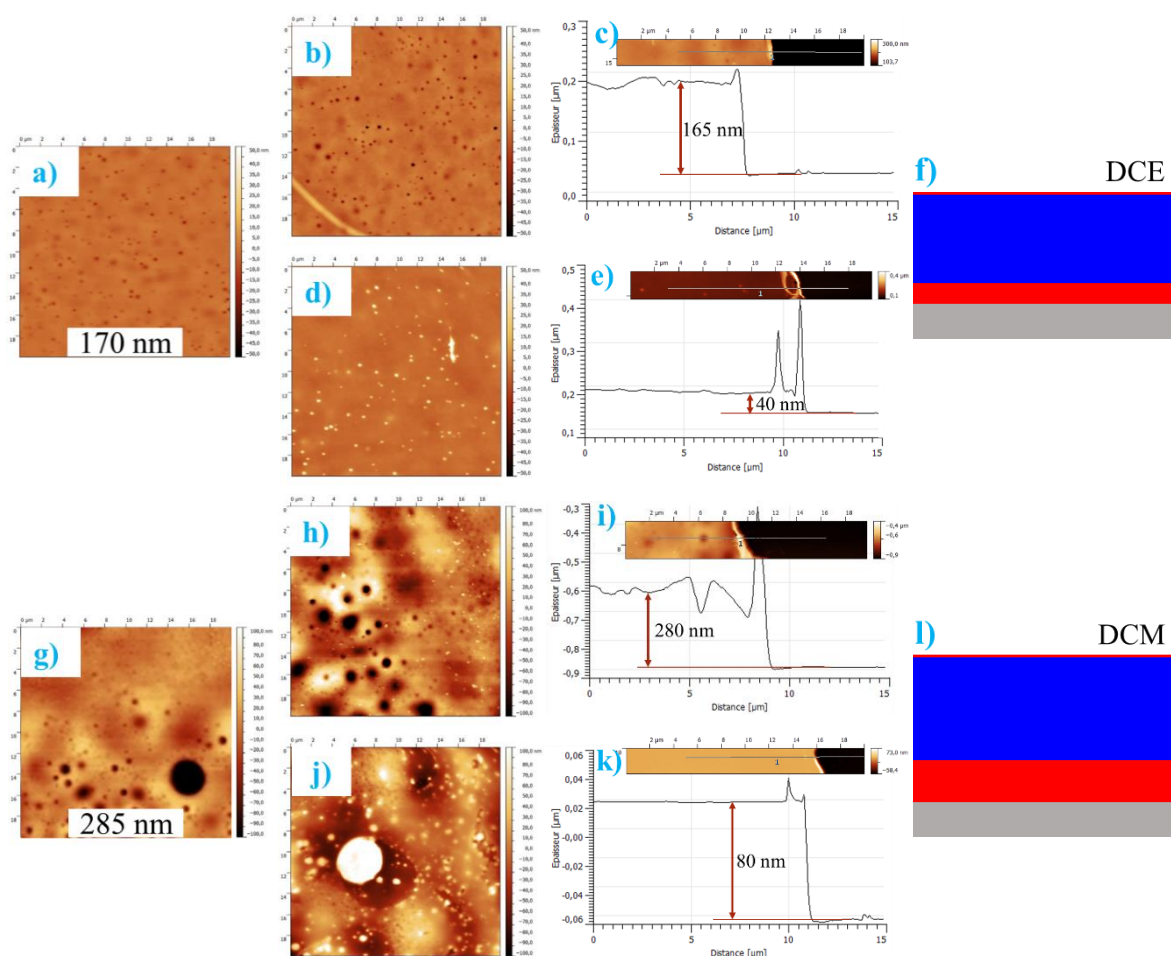


Figure I.19 : Images AFM de taille 20 x 20 μm et profils d'épaisseur des solutions de PS / PLA dissoutes dans (a), (b), (c), (d), (e) le DCE ; (g), (h), (i), (j), (k) le DCM. (b), (c), (h), (i) élimination sélective du PLA ; (d), (e), (j), (k) suivie d'une élimination sélective du PS ; (f), (l) schémas de la position des polymères après spin-coating avec en bleu le PS et en rouge le PLA.

La figure I.20 représente la morphologie obtenue pour le THF, soit pour la catégorie des solvants faisant gonfler de façon importante les deux polymères.

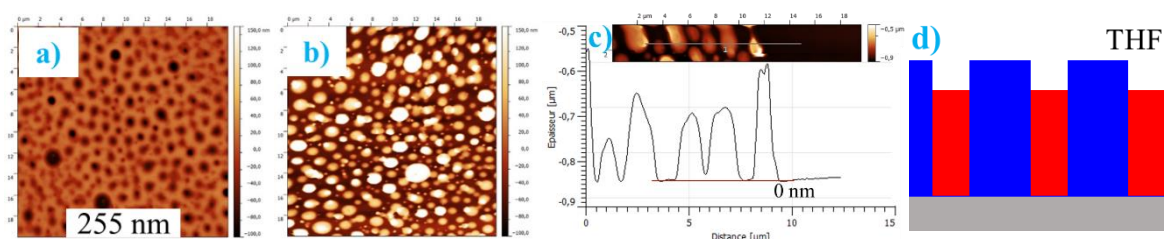


Figure I.20 : (a), (b), (c) Images AFM de taille $20 \times 20 \mu\text{m}$ et profils d'épaisseur de la solution de PS / PLA dissoute dans le THF. (b), (c) élimination sélective du PS ; (d) schéma de la position des polymères après spin-coating avec en bleu le PS et en rouge le PLA.

Comme le montrent les figures I.18, I.19 et I.20 les morphologies obtenues après spin-coating sont différentes. L'élimination sélective du PS (figure I.18 b, c, f, g) au tétrachloroéthylène suivie d'une élimination du PLA à l'acide acétique pour les films obtenus à partir des solutions dans le chlorobenzène et le toluène mettent en évidence une stratification du haut vers le bas : une phase riche en PS / une phase riche en PLA avec des fractures de la couche riche en PS. Pour plus de clarté, les phases riches en PS seront simplement notées, par la suite, PS et de même pour le PLA. Pour le DCE et le DCM, une élimination sélective du PLA (figure I.19 b, c, h, i) suivie d'une élimination du PS (figure I.19 d, e, j, k) mettent en évidence une stratification du haut vers le bas : PLA / PS / PLA. Pour les films obtenus à partir de la solution dans le THF, l'élimination du PS montre une séparation de phase verticale avec des domaines cylindriques traversants de PLA (figure I.20 b, c).

Cui et al. expliquent les morphologies obtenues par les différences entre les tensions de vapeurs saturantes de leurs solvants utilisés [Cui 2006]. Pour leur part, plus cette valeur est faible, plus les morphologies obtenues sont proches de l'équilibre. En effet, le moment de vitrification du système arrive plus tardivement. En ce qui nous concerne, cette valeur ne peut pas être la seule prise en compte. En effet, d'après le tableau I.8, la tension de vapeur saturante du THF se situe entre celle du DCE et celle du DCM. Ainsi, le DCE, le DCM et le THF devraient présenter les mêmes morphologies, ce qui n'est pas le cas. Un autre paramètre, l'affinité du solvant avec le polymère, est à prendre en compte. Walheim et al. proposent cette approche [Walheim 1997]. Pour notre part, d'après le tableau I.8, le THF peut être considéré comme un bon solvant des deux polymères. Ceci permet de moyenniser l'énergie de surface du système gonflé, favorisant ainsi la présence des deux polymères aux

deux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère). De plus, la séparation de phase se produit plus tardivement lors de l'évaporation du solvant ce qui favorise une séparation de phase verticale (figure I.20).

Le toluène et le chlorobenzène appartiennent à la catégorie des solvants faisant peu gonfler les deux polymères. La séparation de phase se produit donc plus tôt lors de l'évaporation du solvant, ce qui favorise les phénomènes de diffusion et de coalescence. Pendant la séparation de phase, une couche de mouillage de PLA sur le silicium est formée grâce à la plus faible différence d'énergie de surface entre le PLA (39 mN.m^{-1}) et le silicium (36 mN.m^{-1}) par rapport au PS (41 mN.m^{-1}). Cela induit, dans le même temps, la formation d'une couche de PS à la surface en contact avec le solvant. Une morphologie stratifiée du haut vers le bas : PS / PLA est ainsi obtenue (figure I.18).

Le DCE et le DCM appartiennent à la catégorie des solvants faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS. Ainsi, les phases riches en PS et en PLA produites par la séparation de phase ne sont pas gonflées de la même manière. Le PLA migre aux deux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère) et le PS reste entre ces deux phases de PLA. En effet, le PS a une plus grande énergie de surface et moins d'affinité avec le solvant que le PLA. La morphologie obtenue est une stratification en trois couches du haut vers le bas : PLA / PS / PLA (figure I.19).

Pour conclure, les morphologies obtenues après spin-coating sont largement influencées par le choix du solvant de dépôt. Elles ont pu être interprétées grâce à l'affinité des polymères avec les solvants (taux de gonflement) et avec les interfaces (énergies de surface). Ces morphologies obtenues sont cependant dans un état métastable. Une exposition aux vapeurs de solvant est nécessaire afin de redonner de la mobilité aux chaînes et ainsi obtenir une morphologie plus proche de l'équilibre. Afin de vérifier si ces morphologies initiales ont un impact sur les morphologies obtenues après l'exposition aux vapeurs de solvant, les films ont été exposés à des vapeurs de THF pendant 5 min (figure I.21). Les taux de gonflement atteints sont de 1,9 et 2,2 pour le PS et le PLA respectivement.

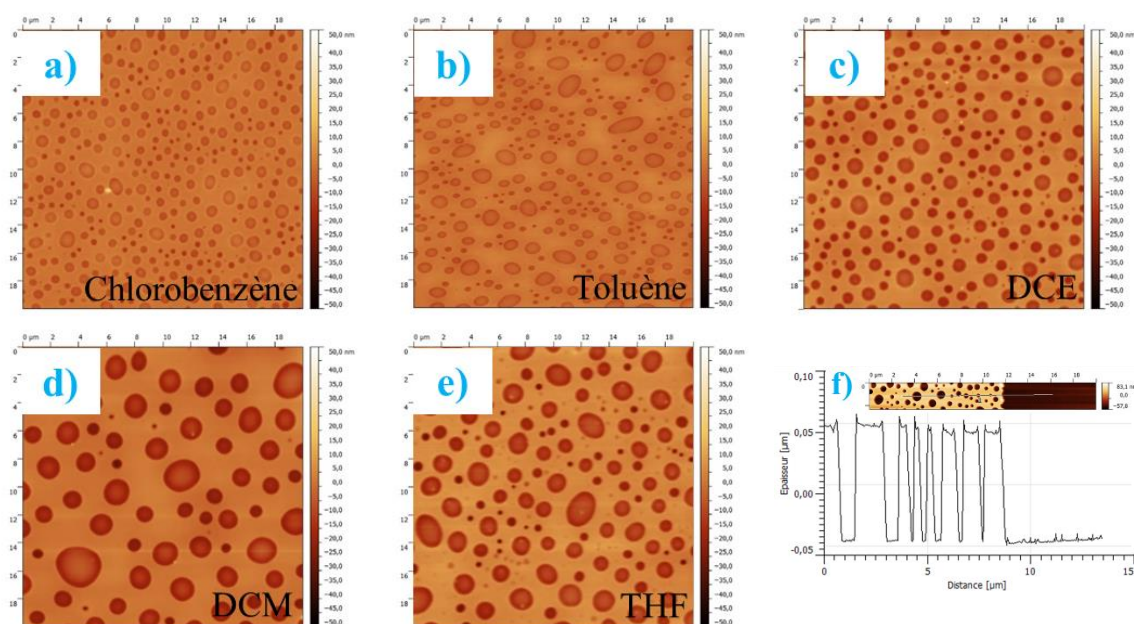


Figure I.21 : Images AFM de taille $20 \times 20 \mu\text{m}$ après exposition aux vapeurs de THF des films obtenus à partir des solutions dans (a) le chlorobenzène ; (b) le toluène ; (c) le DCE ; (d) le DCM ; (e) le THF ; (f) profil d'épaisseur après élimination sélective du PLA pour le mélange dissous dans le chlorobenzène.

Après exposition aux vapeurs de THF, des domaines cylindriques sont obtenus pour les films formés à partir des 5 solvants et ce, en dépit de morphologies initiales différentes. Comme le montre la figure I.21 f, une élimination du polymère minoritaire (PLA) permet de constater que les domaines sont traversants. La variation de la taille des domaines discrets est à relier à la différence d'épaisseur des films [Ton-That 2002]. En effet, comme il sera montré en partie I.4.2., la taille des domaines est fonction linéaire de l'épaisseur du film. Les morphologies obtenues peuvent être expliquées à partir de l'affinité des polymères avec le solvant [Walheim 1997] ou par le taux de gonflement. Le THF permet de faire gonfler de façon importante les deux polymères. Ainsi, lors de l'exposition aux vapeurs de THF, les deux polymères vont gonfler à des taux similaires, ce qui permet de moyenniser l'énergie de surface du système gonflé favorisant ainsi la présence des deux polymères aux deux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère). Le THF, ayant une grande affinité pour les deux polymères, permet de les compatibiliser. Ces deux phénomènes vont donc favoriser l'obtention d'une séparation de phase sub-micrométrique. L'exposition permet ainsi d'obtenir la même morphologie quelle que soit celle obtenue après spin-coating (figure I.21). Le solvant de dépôt n'a donc pas d'influence sur les morphologies obtenues après exposition, ce qui constitue un premier résultat majeur de cette étude.

I.3.2. Solvants d'exposition

L'influence du solvant d'exposition sur les morphologies finales est maintenant étudiée. La partie I.3.1. a mis en évidence que les morphologies obtenues après exposition à des vapeurs de solvant ne dépendent pas du solvant de dépôt. Ainsi, l'étude est menée sur un mélange PS / PLA dissous dans le 1,2-dichloroéthane et déposé par spin-coating. Les solvants d'exposition retenus sont le toluène, le 1,2-dichloroéthane et le tétrahydrofurane. Ces solvants appartiennent chacun à l'une des trois catégories du groupe des solvants des deux polymères, soit aux solvants faisant peu gonfler les deux polymères (toluène), soit au solvant faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS (DCE), soit aux solvants faisant gonfler de façon importante les deux polymères (THF).

Pour chacun des trois solvants, des images AFM des mélanges exposés sont réalisées (après séchage) pour différents taux de gonflement. Le taux de gonflement des films de mélanges ne pouvant pas être suivi par réflectométrie en raison de leur rugosité pendant le gonflement, il est suivi sur un film de référence de PS (polymère majoritaire) exposé de façon simultanée. Pour cela, un film de PS est placé dans l'enceinte d'exposition aux vapeurs de solvant, avec le film du mélange.

Un deuxième type d'analyse est mené afin de suivre les évolutions des morphologies in situ. L'exposition aux vapeurs de solvant est réalisée sous microscope optique. Les images des morphologies présentées sont extraites des vidéos obtenues pendant ces expositions.

I.3.2.1. Exposition aux vapeurs de toluène

Le premier solvant étudié est le toluène. Il appartient à la catégorie des solvants faisant peu gonfler les deux polymères. La figure I.22 présente les images AFM des morphologies finales obtenues à des taux de gonflement mesurés sur un film de PS seul.

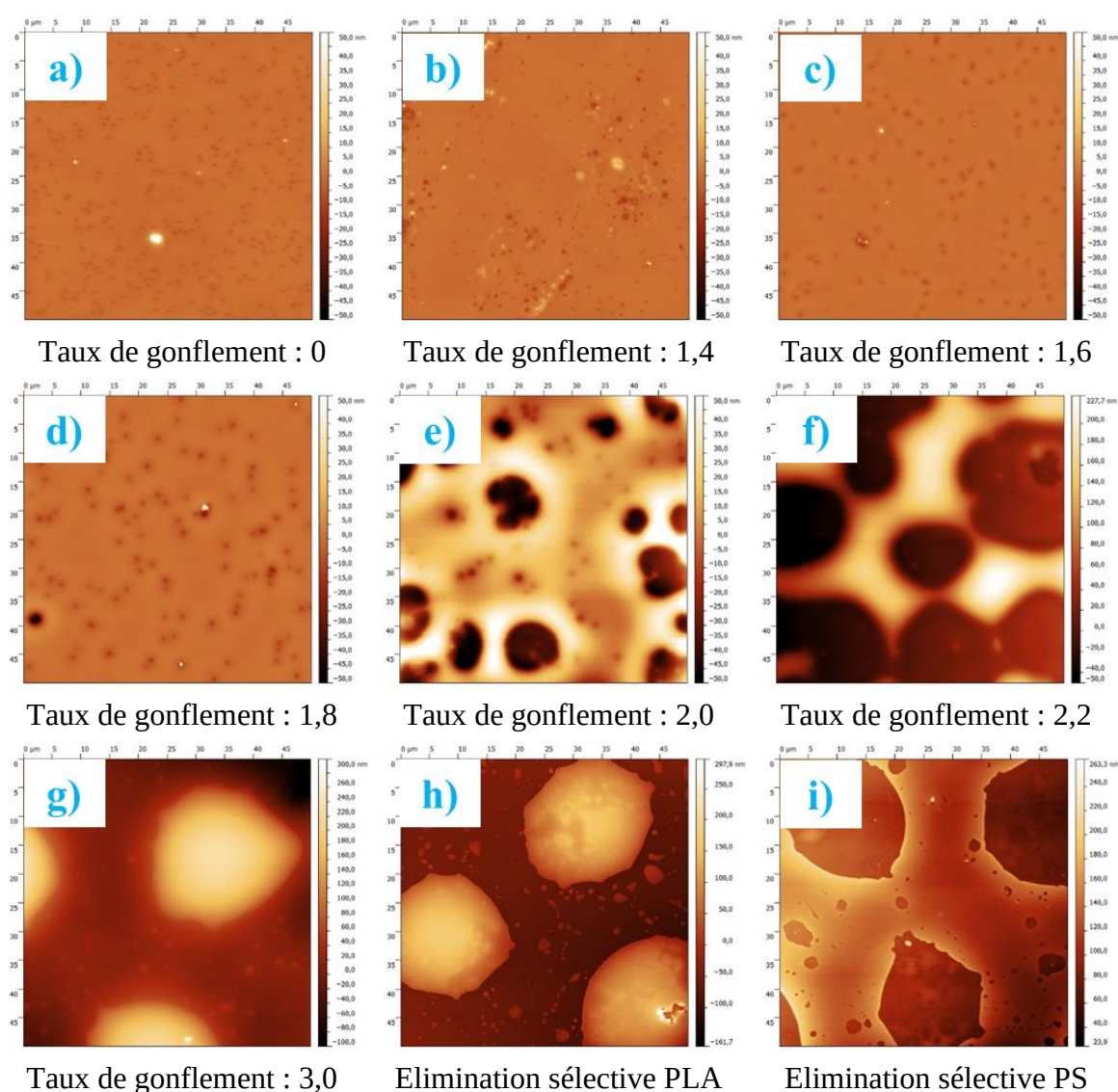


Figure I.22 : Images AFM de taille 50 x 50 μm d'un mélange PS / PLA exposé aux vapeurs de toluène jusqu'à un taux de gonflement de (a) 0 ; (b) 1,4 ; (c) 1,6 ; (d) 1,8 ; (e) 2,0 ; (f) 2,2 ; (g) 3,0 ; (h) après élimination sélective du PLA ; (i) après élimination sélective du PS.

Les images extraites des vidéos obtenues pour l'exposition aux vapeurs de solvant sous microscope optique sont en figure I.23.

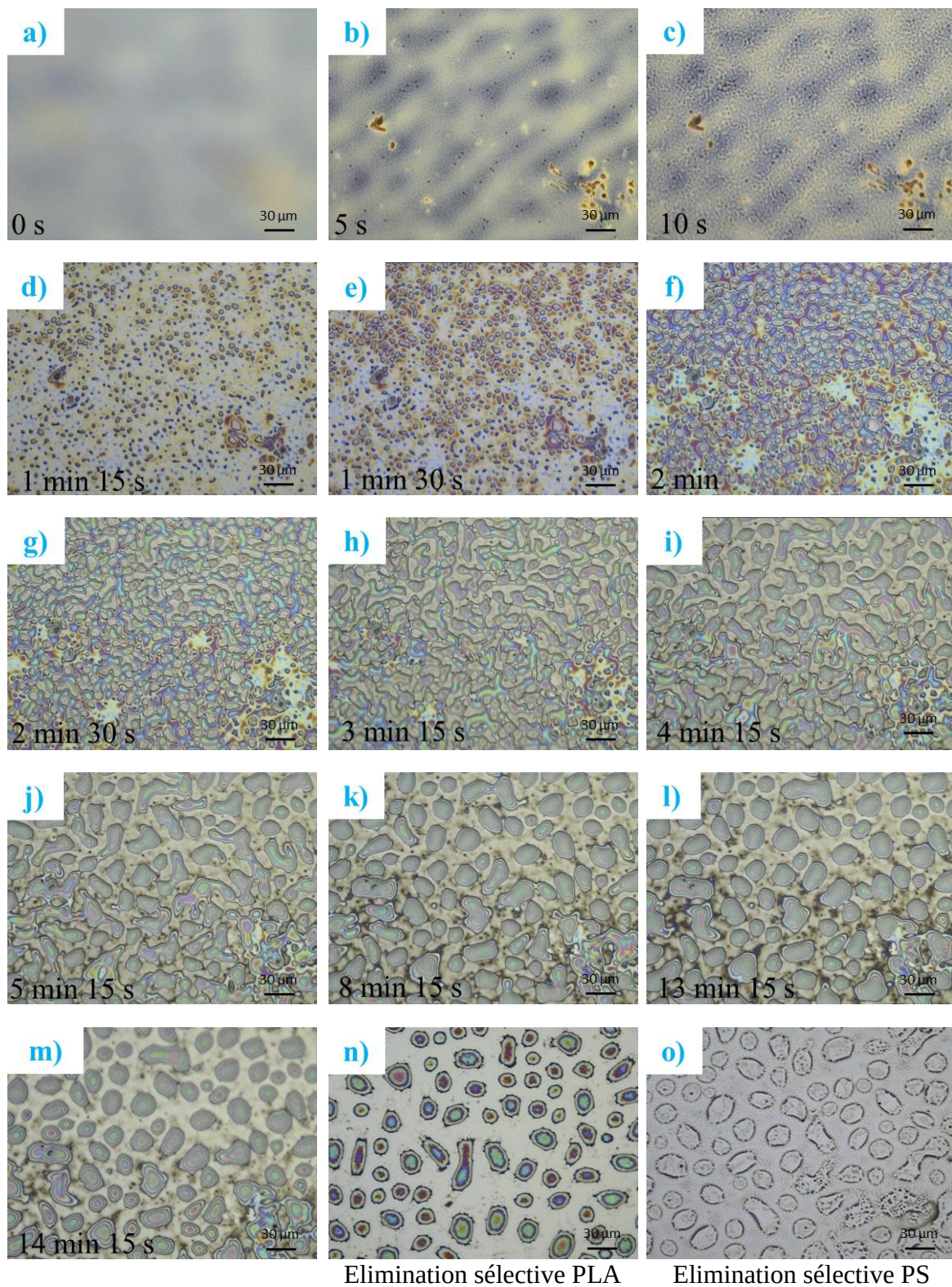


Figure I.23 : Images optiques à un grossissement de 50 extraites d'une vidéo *in situ* d'une exposition aux vapeurs de toluène d'un mélange PS / PLA à (a) 0 s ; (b) 5 s ; (c) 10 s ; (d) 1 min 15 s ; (e) 1 min 30 s ; (f) 2 min ; (g) 2 min 30 s ; (h) 3 min 15 s ; (i) 4 min 15 s ; (j) 5 min 15 s ; (k) 8 min 15 s ; (l) 13 min 15 s ; (m) 14 min 15 s. Images optiques obtenues après élimination sélective (n) du PLA ; (o) du PS.

Les figures I.22 et I.23 présentent les mêmes morphologies finales et les mêmes cinétiques. La morphologie initiale est une stratification du haut vers le bas : PLA / PS / PLA (figures I.22 a et I.23 a). Au cours du gonflement, des domaines de PLA apparaissent dans un premier temps (figures I.22 e et I.23 d), puis coalescent (figures I.22 f et I.23 h). Les domaines discrets deviennent alors du PS et sont inclus dans une couche continue de PLA (figure I.22 g et I.23 m). Les éliminations sélectives du PLA et du PS confirment la position du PS et du PLA. La morphologie finale et son obtention sont discutées en partie I.3.2.4..

I.3.2.2. Exposition aux vapeurs de 1,2-dichloroéthane

Le second solvant étudié est le 1,2-dichloroéthane. Il appartient à la catégorie des solvants faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS. Les images AFM des morphologies obtenues après l'exposition aux vapeurs de solvant à un taux de gonflement donné sont répertoriées en figure I.24.

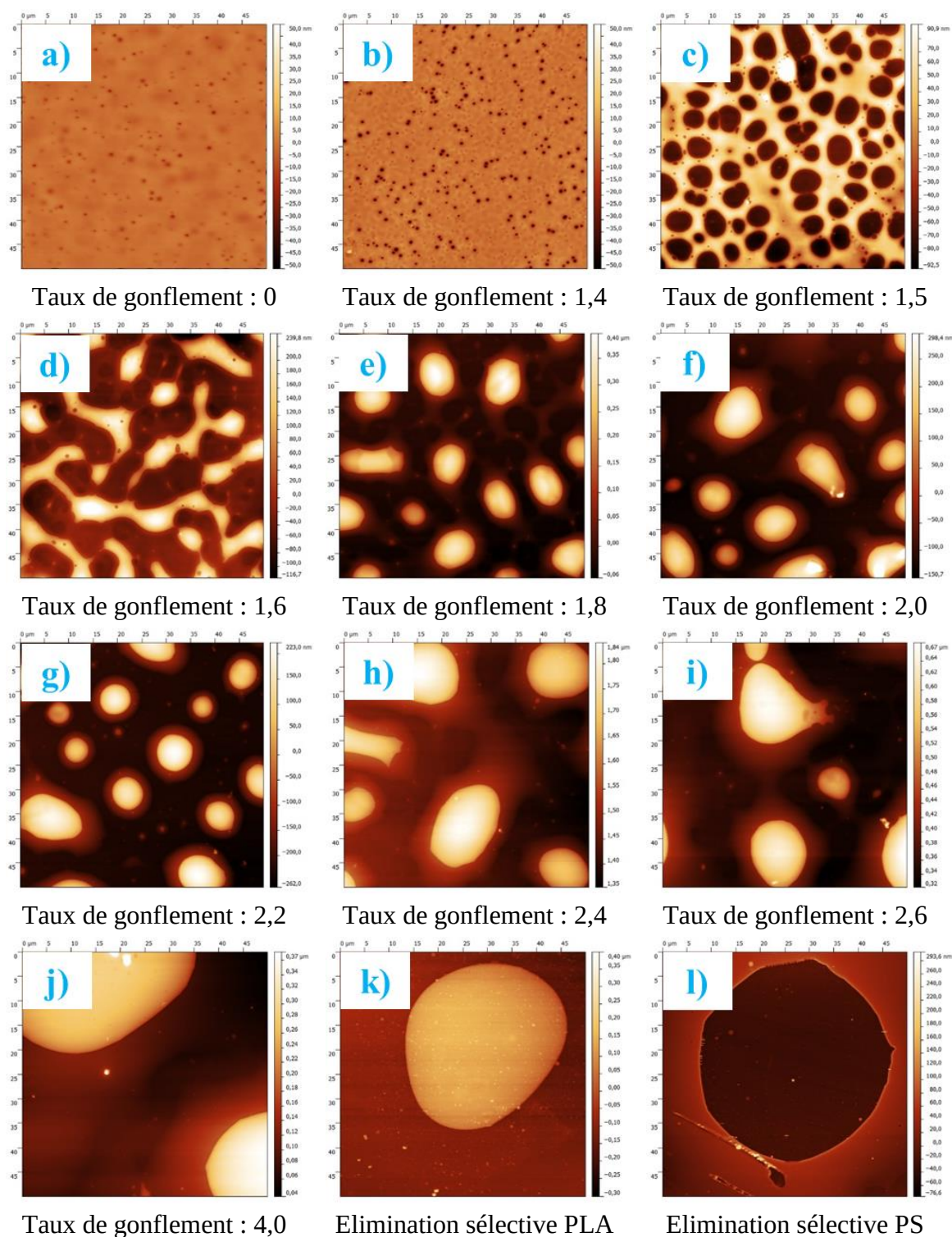


Figure I.24 : Images AFM de taille 50 x 50 μm d'un mélange PS / PLA exposé aux vapeurs de DCE jusqu'à un taux de gonflement de (a) 0 ; (b) 1,4 ; (c) 1,5 ; (d) 1,6 ; (e) 1,8 ; (f) 2,0 ; (g) 2,2 ; (h) 2,4 ; (i) 2,6 ; (j) 4,0 ; (k) après élimination sélective du PLA ; (l) après élimination sélective du PS.

Les images présentées en figure I.25 sont extraites de la vidéo de l'exposition aux vapeurs de DCE sous microscope optique.

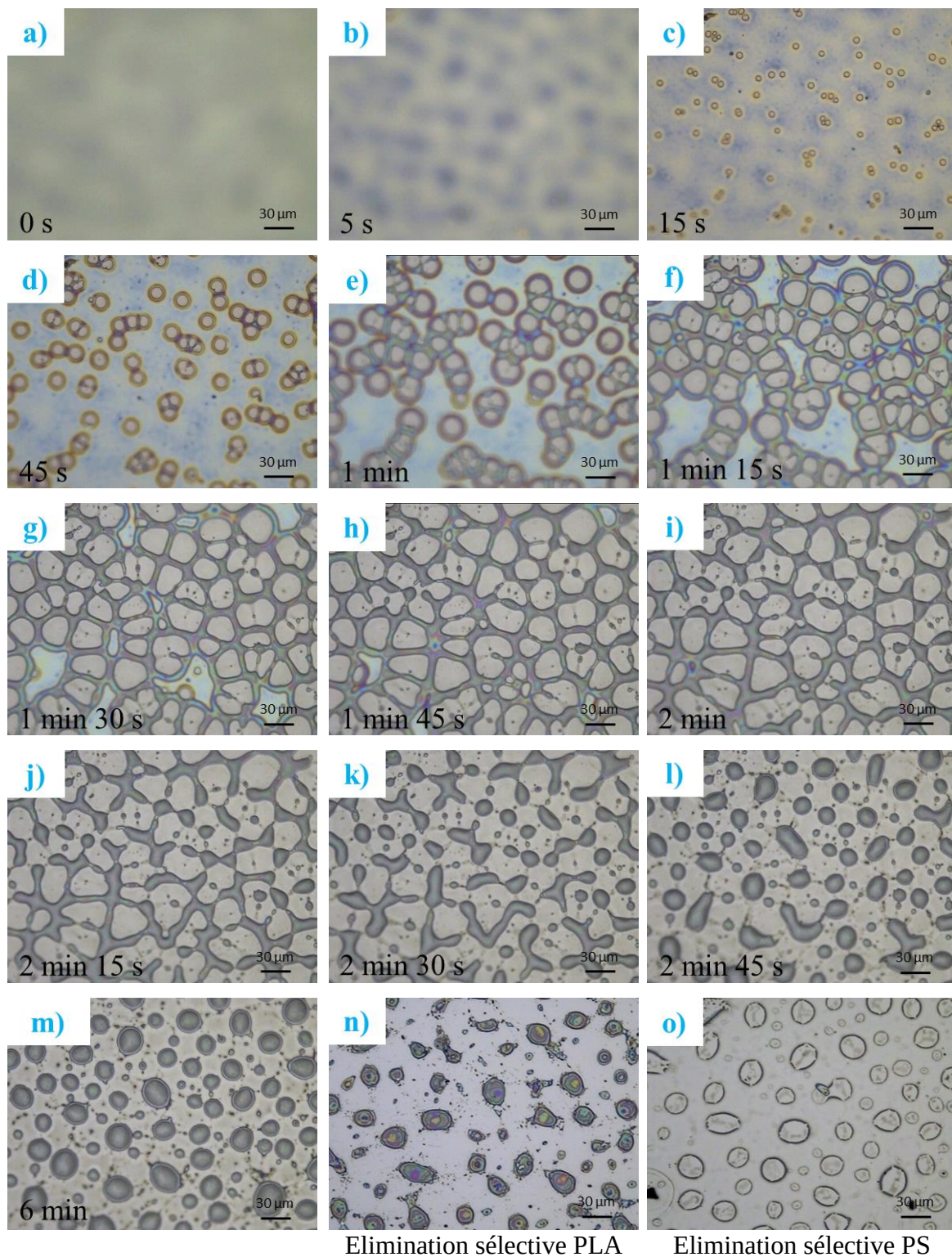


Figure I.25 : Images optiques à un grossissement de 50 extraites d'une vidéo *in situ* d'une exposition aux vapeurs de DCE d'un mélange PS / PLA à (a) 0 s ; (b) 5 s ; (c) 15 s ; (d) 45 s ; (e) 1 min ; (f) 1 min 15 s ; (g) 1 min 30 s ; (h) 1 min 45 s ; (i) 2 min ; (j) 2 min 15 s ; (k) 2 min 30 s ; (l) 2 min 45 s ; (m) 6 min. Images optiques obtenues après élimination sélective (n) du PLA ; (o) du PS.

Les figures I.24 et I.25 présentent les mêmes évolutions des morphologies au cours de l'exposition. Initialement, le film est stratifié du haut vers le bas : PLA / PS / PLA. Des domaines de PLA apparaissent à la surface (figures I.24 c et I.25 c) puis coalescent (figures I.24 d et I.25 i) pour former une matrice continue dans laquelle sont dispersés des domaines discrets de PS (figures I.24 j et I.25 m). Les éliminations sélectives du PLA et du PS permettent de confirmer que les domaines discrets sont constitués de PS et sont inclus dans une couche continue de PLA. L'exposition aux vapeurs de DCE présente la même évolution que le toluène. La morphologie finale et son obtention sont discutées en partie I.3.2.4..

I.3.2.3. Exposition aux vapeurs de tétrahydrofurane

Le troisième solvant testé est le tétrahydrofurane. Il appartient à la catégorie des solvants faisant gonfler de façon importante les deux polymères. Les images AFM obtenues après exposition aux vapeurs de solvant sont en figure I.26.

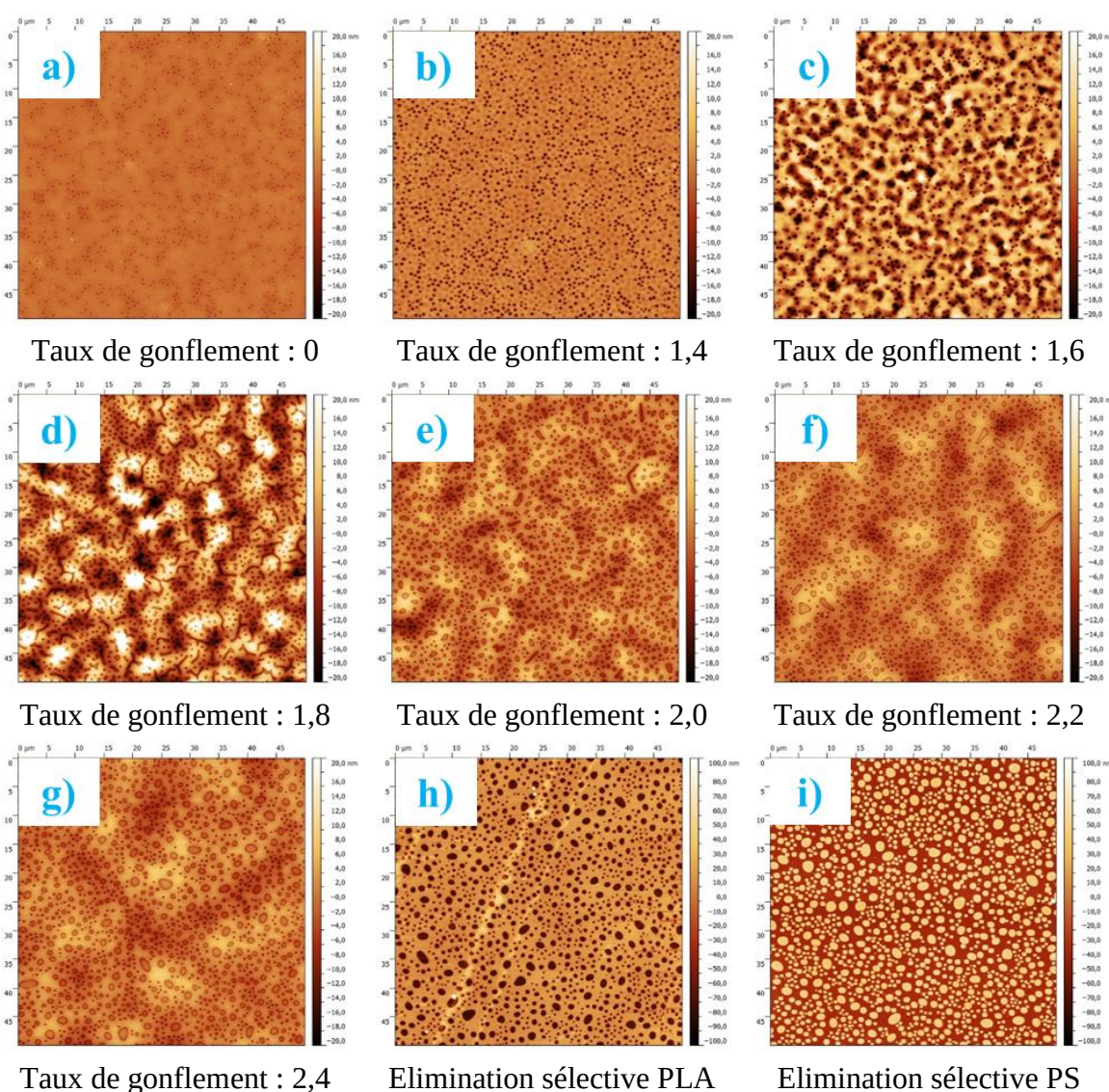


Figure I.26 : Images AFM de taille 50 x 50 μm d'un mélange PS / PLA exposé aux vapeurs de THF jusqu'à un taux de gonflement de (a) 0 ; (b) 1,4 ; (c) 1,6 ; (d) 1,8 ; (e) 2,0 ; (f) 2,2 ; (g) 2,4 ; (h) après élimination sélective du PLA ; (i) après élimination sélective du PS.

Pour une question de visualisation plus aisée de la formation des domaines, une concentration plus importante de la solution, conduisant à des tailles de domaines plus élevées, est utilisée. En effet, comme il sera montré en partie I.4.2., la taille des domaines

évolue linéairement avec la concentration de la solution. Les images extraites de la vidéo de l'exposition aux vapeurs de solvant sont répertoriées en figure I.27.

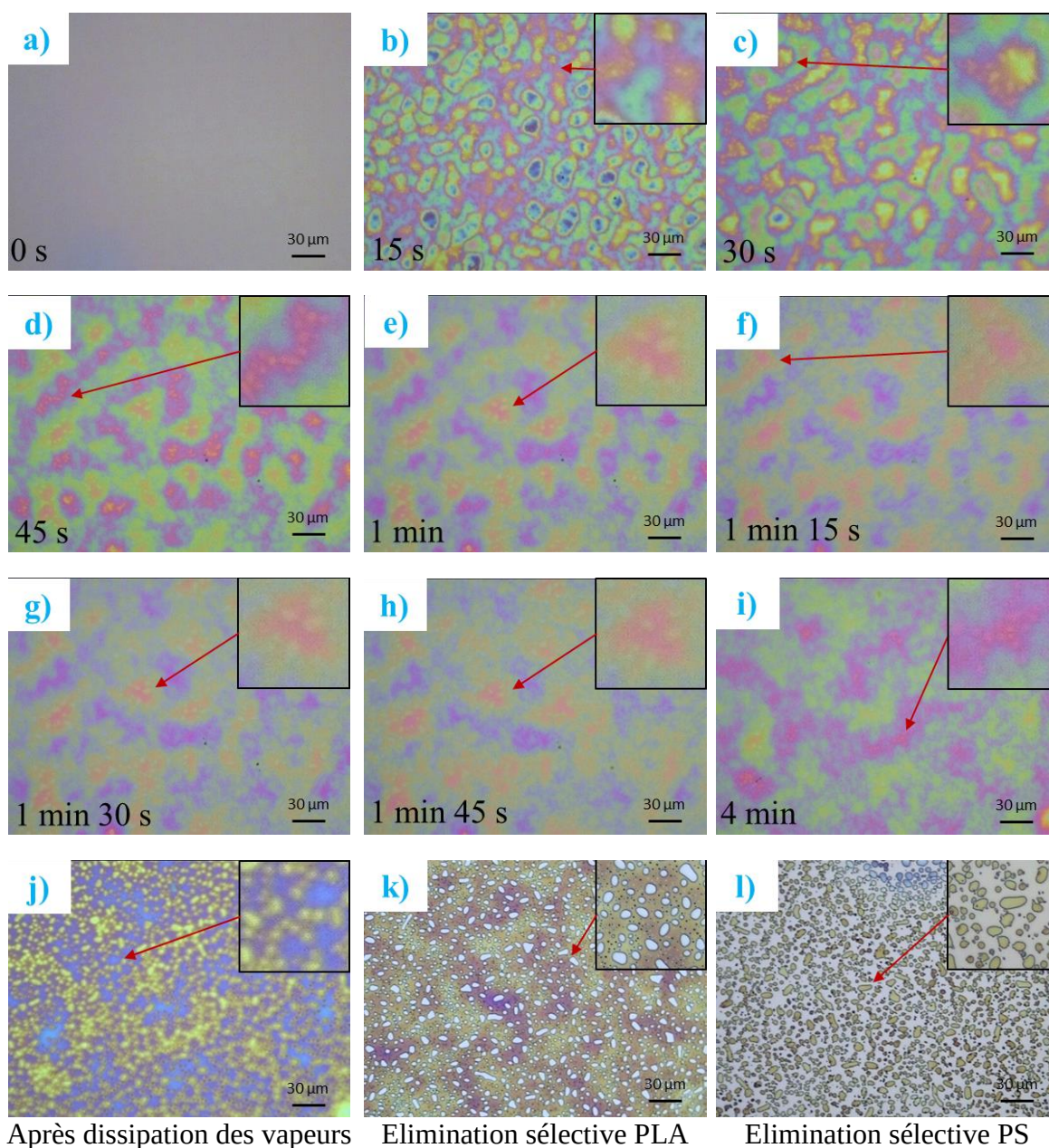


Figure I.27 : Images optiques à un grossissement de 50 extraites d'une vidéo in situ d'une exposition aux vapeurs de THF d'un mélange PS / PLA à (a) 0 s ; (b) 15 s ; (c) 30 s ; (d) 45 s ; (e) 1 min ; (f) 1 min 15 s ; (g) 1 min 30 s ; (h) 1 min 45 s ; (i) 4 min. Images optiques obtenues après (j) dissipation des vapeurs de THF ; (k) élimination sélective du PLA ; (l) élimination sélective du PS.

Les figures I.26 et I.27 présentent la même évolution de morphologie. La morphologie du film initiale est une stratification du haut vers le bas : PLA / PS / PLA. L'évolution de la morphologie est drastiquement différente de celle du DCE et du toluène. Pour la figure I.26, à partir d'un gonflement de 2 pour le film de PS, des domaines cylindriques de PLA sont obtenus. Malgré une augmentation du taux de gonflement, la taille de ces domaines n'augmente pas et par conséquent ne coalescent pas pour former la matrice. La même évolution est constatée avec les images au microscope optique (figure I.27). A partir de l'image en figure I.27 c, des domaines de PLA apparaissent. Ils se réorganisent et croissent légèrement jusqu'à la figure I.27 e. Au-delà, le film continue de gonfler mais les domaines de PLA ne grossissent plus (figure I.27 e-i). Les éliminations sélectives du PLA et du PS confirment que la morphologie finale correspond à des domaines discrets traversants de PLA entourés de PS. La morphologie finale et son obtention sont discutées en partie I.3.2.4..

I.3.2.4. Discussion

Les mélanges de PS / PLA ont été exposés à trois solvants différents : toluène, DCE et THF. Ces solvants appartiennent chacun à l'une des trois catégories du groupe des solvants des deux polymères, soit aux solvants faisant peu gonfler les deux polymères (toluène), soit au solvant faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS (DCE), soit aux solvants faisant gonfler de façon importante les deux polymères (THF).

L'évolution des morphologies ainsi que les morphologies finales sont les mêmes pour le toluène et le DCE. Des morphologies similaires ont été observées par Roy et al. pour un mélange PS / PMMA exposé à des vapeurs de toluène ou de chloroforme [Roy 2015]. Pour les deux solvants, le PMMA forme, initialement, des domaines discrets qui croissent jusqu'à se rejoindre pour former la matrice. Pour ces deux solvants, ces auteurs ont obtenu des domaines de PS d'un diamètre supérieur à 10 μm entourés de PMMA. La même morphologie a été obtenue pour les deux solvants étudiés bien que le toluène soit sélectif du PS et le chloroforme, du PMMA. Ils expliquent l'obtention de ces morphologies par les différences d'énergies de surface entre les polymères et la forte interaction entre le PMMA et le substrat. De plus, ils observent que la cinétique d'obtention de leur domaine est plus rapide pour le chloroforme que pour le toluène. Le toluène, étant un moins bon solvant que le chloroforme, la mobilité des polymères est moins importante. La réorganisation se fait donc moins rapidement. Wang et al. ont également obtenu des morphologies similaires pour un mélange PMMA / SAN mais par recuit thermique [Wang 2000]. Ils ont suivi l'évolution des morphologies au cours du temps. Ils ont mis en évidence trois étapes pour atteindre la morphologie finale. La première consiste en la ségrégation du film en trois couches : PMMA / SAN / PMMA (figure I.28 a). Ils expliquent l'obtention de cette première morphologie par le fait que le PMMA possède une plus grande affinité avec les deux interfaces (polymère / substrat et air / polymère). La seconde étape est une interconnexion du PMMA, ce qui donne pour une vue topographique de la surface des domaines de PMMA enfoncés (figure I.28 b). Cette morphologie est expliquée par une séparation de phase latérale dans la couche du milieu et un amincissement de la couche de mouillage de surface. La morphologie finale est constituée de domaines cylindriques de SAN de plus de 10 μm de diamètre inclus dans une couche continue de PMMA (figure I.28 c). Cette dernière

morphologie est formée par la fragmentation de la couche de SAN qui démouille dans celle de PMMA pour donner ces domaines.

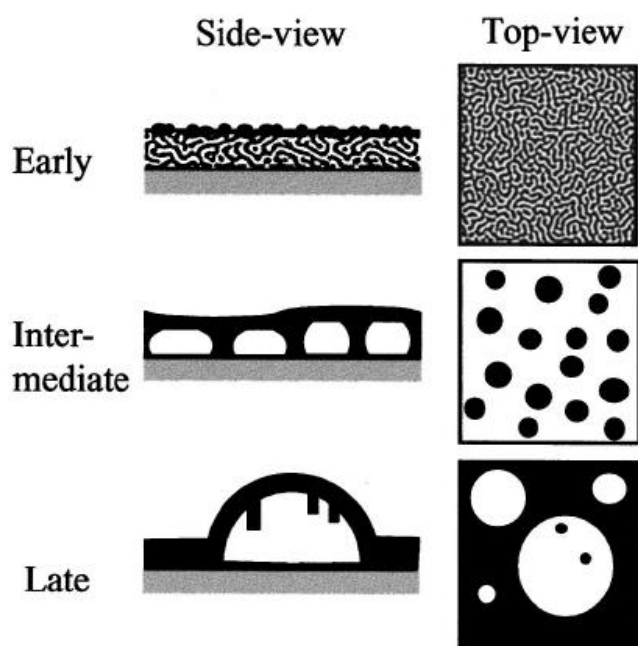


Figure I.28 : Schémas extrait de la publication de Wang et al. expliquant les trois morphologies obtenues au cours du recuit thermique avec en noir le PMMA et en blanc le SAN.
Source [Wang 2000].

Dans notre cas, la cinétique est plus rapide pour le DCE. Comme pour Roy et al., le DCE a plus d'affinité pour les polymères que le toluène [Roy 2015]. La mobilité des chaînes est donc plus importante pour ce solvant. De plus, les tensions de vapeur saturante du DCE et du toluène sont de 87 et 29 hPa respectivement. Ainsi, les vapeurs de DCE vont s'établir plus rapidement que celles du toluène et donc favoriser une cinétique de réorganisation plus rapide.

Contrairement à Roy et al., nous ne pouvons expliquer l'obtention des morphologies obtenues dans le DCE et le toluène par la simple différence d'énergies de surface et d'affinités avec le substrat [Roy 2015]. En effet, les énergies de surface du PLA, du PS et du Si sont de 39, 41 et 36 mN.m⁻¹ respectivement. Ainsi, d'après Roy et al., le polymère possédant la plus faible énergie de surface doit être présent à la surface du film, ce qui n'est pas notre cas puisqu'une couche de mouillage de PLA sur le substrat est présente [Roy 2015]. Au contraire, tout comme Wang et al., la morphologie initiale est une stratification PLA / PS / PLA [Wang 2000]. Cette structure n'est pas thermodynamiquement

stable puisque l'énergie de contact entre les deux polymères qui sont incompatibles n'est pas minimale. Un schéma représentant de façon simplifiée l'évolution de la morphologie au cours du temps est proposé en figure I.29. Lors de l'exposition aux vapeurs de solvant, le toluène fait peu gonfler les deux polymères et le DCE possède un fort gonflement différentiel avec une très grande affinité avec le PLA. Ainsi, ces solvants ayant peu d'affinité ou une affinité très sélective ne permettent pas la compatibilisation des polymères entre eux. Le gonflement va donc provoquer la fragmentation de la couche de PS (figure I.29 b) et entraîner la minimisation de la surface de contact entre les deux polymères [Wang 2000]. Ceci va entraîner une augmentation de la rugosité de surface qui est observée en figures I.23 a-c, I.25 a-b. Ces fractures vont s'élargir jusqu'à former des domaines cylindriques de PS (figure I.29 c) [Heriot 2005]. L'évolution et l'obtention de la morphologie finale ne peut être réalisée que pour des solvants ne permettant pas la compatibilisation des deux polymères. En effet, l'énergie de contact entre les deux polymères est la plus faible pour des domaines de taille importante. Pour un film de PS / PLA de 100 nm d'épaisseur, la surface de contact entre le PS et le PLA pour des domaines de 1 μm est de 1000 μm^2 et pour 10 μm seulement de 90 μm^2 . La présence d'une couche de mouillage de PLA sur le substrat est due à sa plus faible différence d'énergie de surface avec le silicium, ce qui traduit une plus grande affinité du PLA pour le substrat. Les morphologies obtenues présentent donc une couche complète de mouillage de PLA sur le silicium avec des domaines discrets de PS inclus dans cette couche (figures I.22 g, I.23 m, I.24 j, I.25 m).

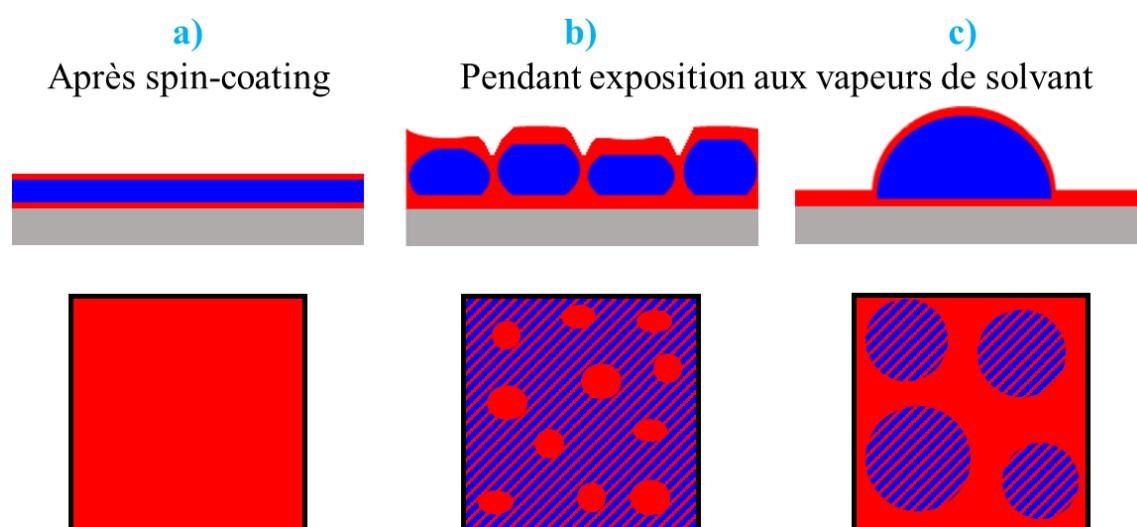


Figure I.29 : Schémas représentant la morphologie d'un mélange PS / PLA (a) après spin-coating ; (b), (c) pendant l'exposition aux vapeurs de DCE ou de toluène. Les schémas du haut représentent les morphologies vues sur la tranche et ceux du bas vues du dessus. Le PLA est représenté en rouge et le PS en bleu. Le hachurage représente la présence d'une fine couche continue de PLA sous laquelle est présent le PS.

Pour le THF, la morphologie finale est totalement différente. A partir d'un certain taux de gonflement, les domaines de PLA ne grossissent plus (figures I.26 f, I.27 e). Un schéma représentant de façon simplifiée l'évolution de la morphologie au cours du temps est proposé en figure I.30. Le THF est un solvant particulier : il fait gonfler de façon importante les deux polymères. Ceci traduit une grande affinité du solvant avec le PS et le PLA. Ainsi, il permet la compatibilisation des deux polymères. Contrairement au toluène ou au DCE, la minimisation de la surface de contact entre les polymères n'est alors plus un facteur prépondérant. Cette grande affinité permet également de moyennner l'énergie de surface du système et ainsi éviter la présence d'une couche aux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère). La couche de PS va alors se fragmenter en de multiples endroits afin de permettre aux deux polymères d'être aux deux interfaces (figure I.30 b, c). Il n'y aura alors pas de coalescence des domaines puisque la minimisation de la surface de contact entre les polymères n'est plus importante grâce à la compatibilisation induite par le THF. Une morphologie avec des domaines cylindriques traversants sub-micrométriques est alors obtenue (figures I.26 g, I.27 j). Par ailleurs, d'après Walheim et al., l'enfoncement ou non d'un polymère vis-à-vis d'un autre est fonction du taux de gonflement du polymère dans le solvant [Walheim 1997]. Le PLA gonflant à un taux de 3 et le PS de 2,5 dans le THF, le PLA doit se rétracter le plus et par conséquent être plus bas que le PS après le dégonflement (figure I.30 d). Ceci est en accord avec l'observation AFM (figure I.26 g).

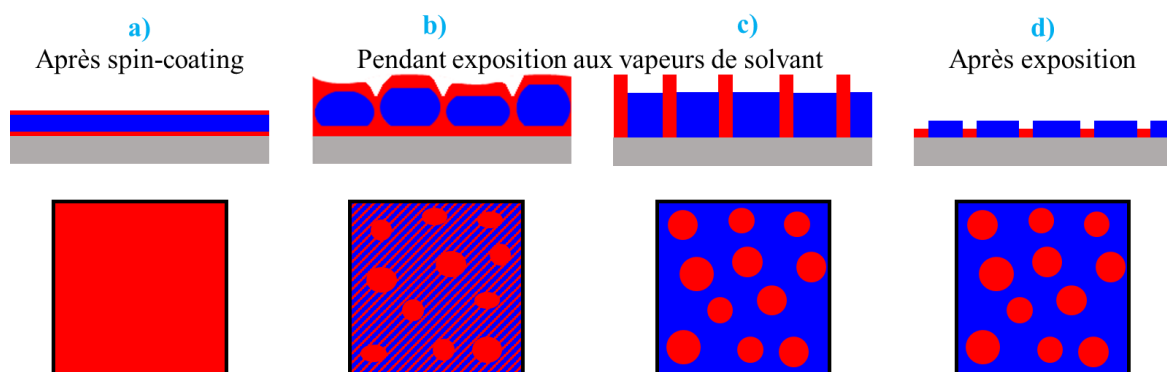


Figure I.30 : Schémas représentant la morphologie d'un mélange PS / PLA (a) après spin-coating ; (b), (c) pendant l'exposition aux vapeurs de THF ; (d) après l'exposition aux vapeurs de THF. Les schémas du haut représentent les morphologies vues sur la tranche et ceux du bas vues du dessus. Le PLA est représenté en rouge et le PS en bleu. Le hachurage représente la présence d'une fine couche continue de PLA sous laquelle est présent le PS.

Pour conclure, l'affinité des solvants pour les polymères ainsi que les énergies de surface ont permis d'expliquer les morphologies finales. De plus, elles ont été produites par un mécanisme de démouillage d'une couche de polymère sur une autre pour les trois solvants. Des domaines séparés latéralement de forme cylindriques et de taille sub-micrométrique avec une faible dispersion n'ont pu être obtenus que pour l'exposition aux vapeurs de THF grâce à sa grande affinité pour les deux polymères. Ainsi, pour la suite, l'exposition sera réalisée avec ce solvant.

I. 4. Paramètres influençant la taille des domaines

La partie I.3. a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant du choix des solvants (de dépôt et d'exposition) sur les morphologies des mélanges de polymères. La morphologie finale dépend d'un certain nombre d'autres paramètres tels que la concentration de la solution, l'épaisseur du film [Ton-That 2002], les masses molaires des polymères [Geoghegan 1995], [Tanaka 1998], le ratio d'un polymère par rapport à l'autre [Müller-Buschbaum 2000], [Ma 2011]. Ces études ont été largement menées pour les mélanges de PS / PMMA. Ton-That et al. ont étudié l'influence de la concentration d'un mélange PS / PMMA après spin-coating dans du chloroforme [Ton-That 2002]. Ils ont observé qu'une élévation de la concentration conduit à une augmentation de l'épaisseur mais également de la taille des domaines. Tanaka et al. ont mis en évidence l'influence des morphologies obtenues en fonction de l'épaisseur du film [Tanaka 1996]. En effet, ils ont déterminé que pour un film de 25 μm d'épaisseur, la séparation de phase se produit de la même manière que dans le volume. Au contraire, pour un film de 10,2 nm, il n'y avait pas de séparation de phase visible. Tanaka et al. ont étudié un mélange PS / PMMA avec une grande masse molaire pour le PS et une faible pour le PMMA [Tanaka 1998]. Ils ont observé que le PMMA, du fait de sa faible masse molaire, se ségrège plutôt à la surface du film. Dans toutes ces études, les morphologies observées sont obtenues après spin-coating. Cependant, ces structures sont dans un état métastable. En ce qui nous concerne, afin d'être certain d'obtenir des structures reproductibles dans le temps, l'étape d'exposition aux vapeurs de solvant permettant de se rapprocher de l'état d'équilibre est systématiquement réalisée. Ainsi, les morphologies qui seront étudiées dans cette partie sont obtenues après l'étape d'exposition aux vapeurs de solvant. Il a été choisi de s'intéresser tout particulièrement aux paramètres de concentration de la solution, des masses molaires des polymères et de la composition du mélange en polymère. L'étude portera sur l'influence de ces paramètres sur la taille des domaines discrets.

I.4.1. Détermination du diamètre moyen des domaines

Une méthodologie pour déterminer le diamètre moyen des domaines discrets est présentée dans cette partie. Elle est appliquée à un mélange de PLA / PS avec le PLA à 70 % en masse de polymères dissous dans le 1,2-dichloroéthane. Il est exposé aux vapeurs de THF afin d'obtenir des domaines cylindriques traversants de PS. Ce film est observé au microscope à force atomique (AFM). Une fois cette image obtenue, un aplanissement ainsi qu'une correction des stries horizontales sont réalisés (figure I.31 a). La taille des domaines est évaluée grâce à un seuillage à partir de cette image corrigée. Pour cela, l'image AFM est tout d'abord convertie en une image binaire (figure I.31 b). A partir de cette image, un seuillage est effectué (figure I.31 c). La modélisation de la taille des domaines par des ellipses est alors réalisée en utilisant le logiciel Image J (figure I.31 d) [Rasband 2012].

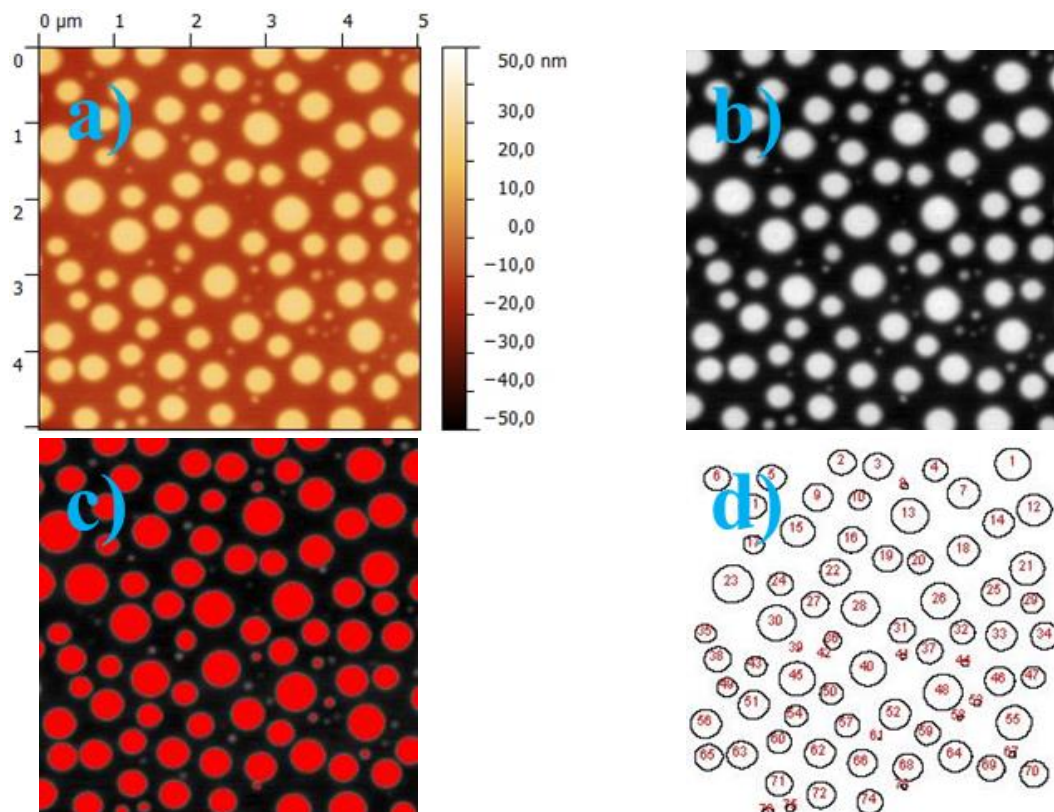


Figure I.31 : (a) Image AFM de taille 5 x 5 μm après exposition aux vapeurs de THF du mélange PLA / PS ; (b) image binaire de l'image AFM ; (c) image seuillée de l'image binaire ; (d) image résultant de la modélisation des domaines sous image J.

Le diamètre d'un domaine est calculé en faisant la moyenne entre le grand et le petit axe de l'ellipse. L'histogramme en figure I.32 montre une distribution de la taille des

domaines. Elle a une forme de gaussienne dont le centre se trouve à 170 nm. L'écart type de ces valeurs est de 40 nm. De ce fait, le diamètre moyen des domaines est de 170 ± 40 nm.

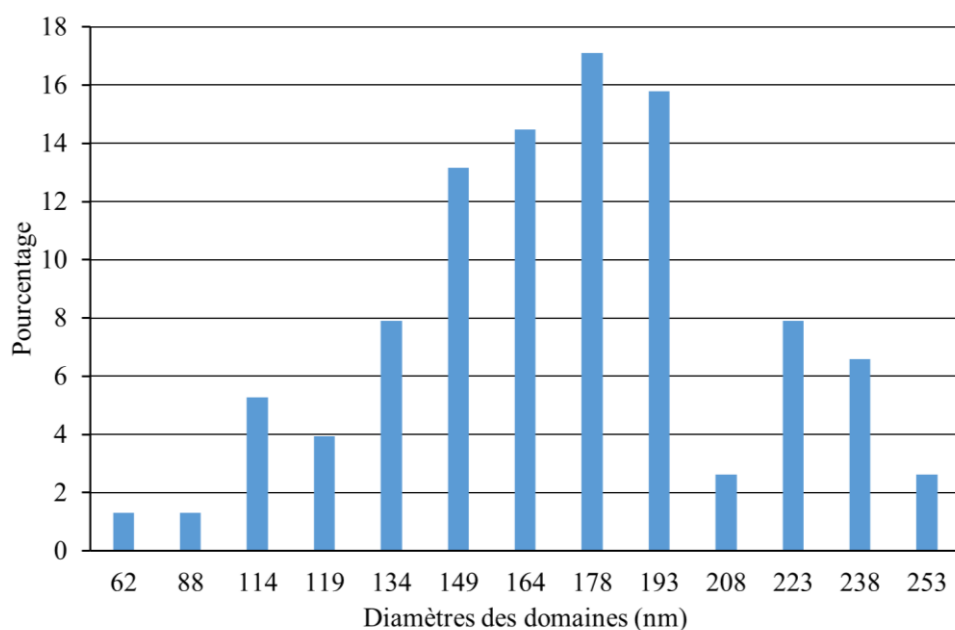


Figure I.32 : Histogramme représentant la distribution des diamètres des domaines.

Une triangulation de Delaunay est ensuite réalisée afin de connaître la distance centre à centre des domaines (figure I.33). Grâce à une programmation sous R, la moyenne et la déviation standard sont évaluées à 305 ± 60 nm.

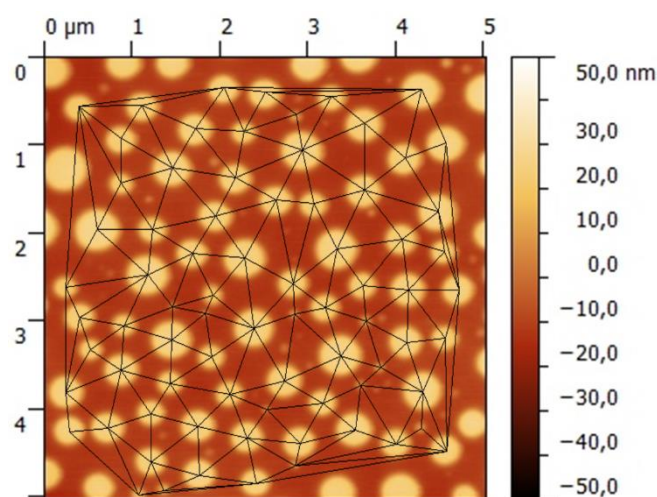


Figure I.33 : Image AFM du mélange PLA / PS associée à la triangulation de Delaunay.

Cette méthodologie est appliquée à toutes les images AFM dont les connaissances du diamètre moyen et, ou de la distance centre à centre sont nécessaires.

I.4.2. Influence de la concentration de la solution et des masses molaires des polymères

Afin de connaître l'influence de la concentration et des masses molaires sur l'épaisseur du film ainsi que sur les morphologies obtenues, une étude est menée. Elle est réalisée pour des mélanges PS / PLA avec 70 % de PS dissous dans le 1,2-dichloroéthane (figure I.34). Les masses molaires étudiées sont de 350, 60, 10 kg.mol⁻¹ pour le PS et de 95, 20 et 10 kg.mol⁻¹ pour le PLA. Les mélanges sont nommés avec le nom du polymère suivi de sa masse molaire. Les concentrations testées varient quant à elles de 5 à 55 mg.mL⁻¹.

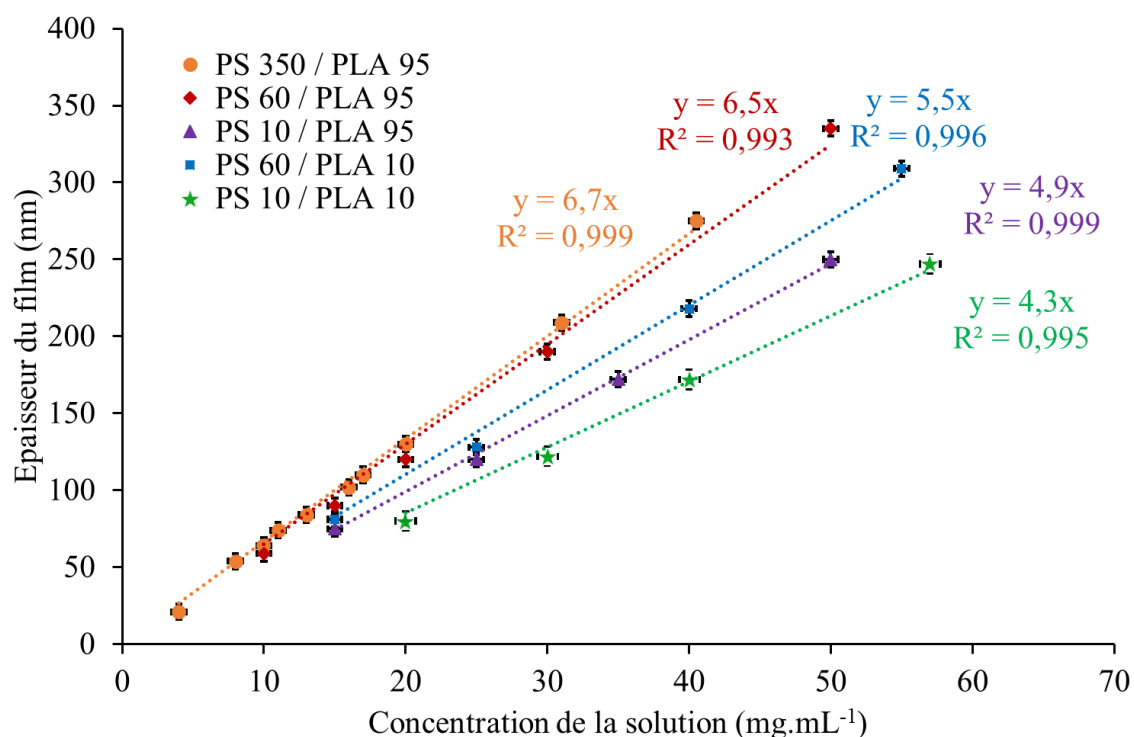


Figure I.34 : Graphique de l'épaisseur du film en fonction de la concentration de la solution pour des mélanges dissous dans le 1,2-dichloroéthane de PS 350 / PLA 95 (ronds oranges), PS 60 / PLA 95 (losanges rouges), PS 10 / PLA 95 (triangles violets), PS 60 / PLA 10 (carrés bleus) et PS 10 / PLA 10 (étoiles vertes).

L'épaisseur du film évolue linéairement avec la concentration de la solution. En effet, une augmentation de la concentration entraîne un rapport masse de polymères sur masse de solvant plus important. Ainsi, lors du spin-coating, la quantité de polymères déposée sur le substrat est plus conséquente. L'épaisseur du film est donc augmentée. Comme le montre la figure I.34, les épaisseurs des films obtenues sont également fonction des masses molaires des polymères. En effet, le couple présentant les plus grandes masses a les épaisseurs les

plus importantes et inversement. L'augmentation des masses molaires des polymères entraîne une augmentation de la viscosité de la solution [Charas 2009], [Gutmann 1999 a]. Ainsi, lors de la rotation du spin-coater, moins de matière est expulsée, ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur du film.

Afin de pouvoir comparer les diamètres des domaines entre eux, l'étude est menée sur l'épaisseur et non sur la concentration. En effet, comme nous l'avons montré en figure I.34, en fonction des masses molaires utilisées, l'épaisseur du film et par conséquent la quantité de matière diffèrent. Ainsi, si la comparaison est menée sur la concentration, l'influence des masses molaires et de l'épaisseur sur la taille des domaines ne pourront pas être décorrélées. Il est donc plus judicieux de mener l'étude en fonction de l'épaisseur du film. Afin d'obtenir des domaines cylindriques traversants de PLA, une exposition aux vapeurs de THF est réalisée sur tous les films. Une fois ces domaines obtenus, la détermination du diamètre moyen est réalisée suivant la méthodologie décrite en partie I.4.1.. La figure I.35 illustre la tendance observée en AFM après exposition pour le mélange PS 350 / PLA 95. Une diminution de la taille des domaines avec l'épaisseur est observée sur la figure I.35 passant de 2400 ± 200 à 90 ± 10 nm.

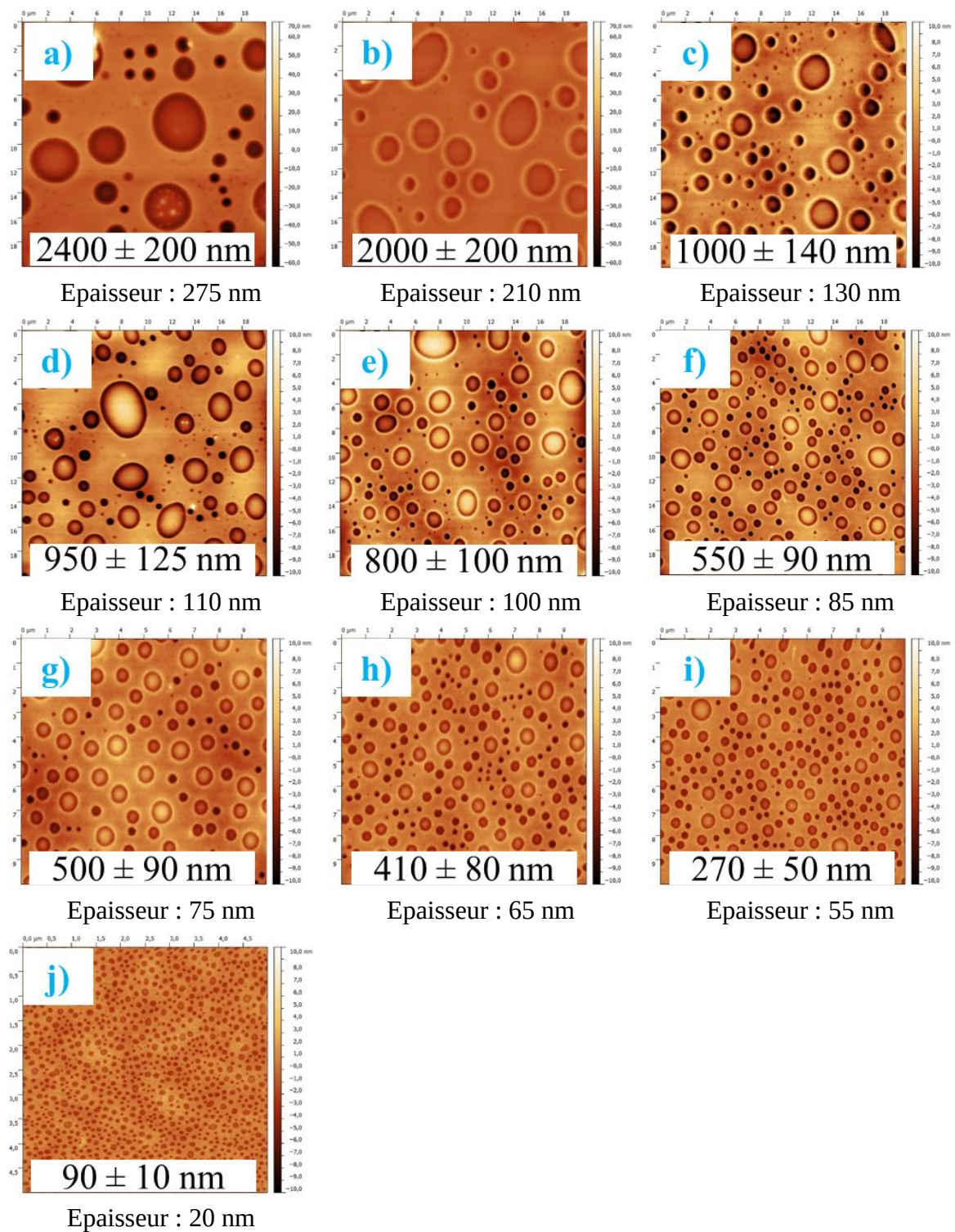


Figure I.35 : Images AFM du mélange PS 350 / PLA 95 (a), (b), (c), (d), (e) et (f) à une taille de $20 \times 20 \mu\text{m}$; (g), (h), (i) à une taille de $10 \times 10 \mu\text{m}$; (j) à une taille de $5 \times 5 \mu\text{m}$. Les épaisseurs des films sont de (a) 275 nm ; (b) 210 nm ; (c) 130 nm ; (d) 110 nm ; (e) 100 nm ; (f) 85 nm ; (g) 75 nm ; (h) 65 nm ; (i) 55 nm ; (j) 20 nm.

Cette étude est réalisée pour les mélanges PS / PLA avec des masses molaires de PS de 350 et 60 kg.mol^{-1} et de PLA de 95, 20 et 10 kg.mol^{-1} . L'évolution du diamètre des

domaines discrets de PLA en fonction de l'épaisseur pour ces différentes masses est présentée en figure I.36.

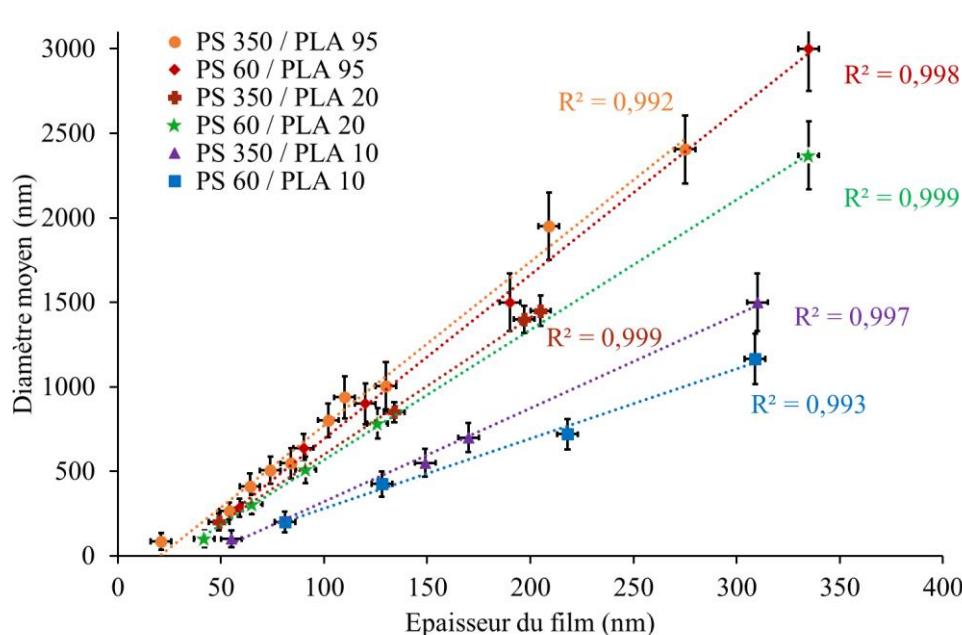


Figure I.36 : Graphique du diamètre moyen de PLA en fonction de l'épaisseur du film pour des mélanges PS / PLA dissous dans le 1,2-dichloroéthane de PS 350 / PLA 95 (ronds oranges), PS 60 / PLA 95 (losanges rouges), PS 350 / PLA 20 (croix marrons), PS 60 / PLA 20 (étoiles vertes), PS 350 / PLA 10 (triangles violets) et PS 60 / PLA 10 (carrés bleus).

Comme le montre la figure I.36, le diamètre des domaines évolue linéairement avec l'épaisseur du film pour tous les mélanges testés. Une augmentation de la dispersion de la taille avec l'épaisseur est également observée. Cependant, une simple régression linéaire ne permet pas d'obtenir le passage par le point de coordonnées (0 ; 0). Ce phénomène a été constaté par Ton-That et al. sur un mélange de PS / PMMA où les domaines sont obtenus directement après spin-coating [Ton-That 2002]. La morphologie obtenue pour un mélange PS / PLA dissous dans le DCE après spin-coating est une triple stratification du haut vers le bas : PLA / PS / PLA. En effet, le DCE appartient à la catégorie des solvants faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS. Ainsi, les phases riches de PS et de PLA produites par la séparation de phase ne sont pas gonflées de la même manière ce qui ne permet pas de moyenner les énergies de surface lors de la formation des phases. Le PLA migre aux deux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère) et le PS reste entre ces deux phases de PLA [Wang 2000]. Aucune modification de la morphologie finale après spin-coating n'est constatée lors de l'augmentation de l'épaisseur globale du film. De ce fait, cela entraîne une augmentation de l'épaisseur de chaque couche de polymères. L'exposition aux vapeurs de THF entraîne le gonflement de façon égale des deux polymères. Ce solvant n'ayant pas

d'affinité particulière avec l'un des deux polymères, aucune couche aux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère) n'est favorisée. La couche de PS va alors se fragmenter en de multiples endroits afin de permettre aux deux polymères d'être aux deux interfaces. De plus, sa grande affinité avec les deux polymères permet leur compatibilisation. Il n'y aura alors pas de coalescence des domaines puisque la minimisation de la surface de contact entre les polymères n'est pas prépondérante du fait de leur compatibilisation. Une morphologie avec des domaines cylindriques traversants sub-micrométriques est alors obtenue. Plus la couche de PS a une faible épaisseur, plus il est facile de la fragmenter en plusieurs endroits et de façon homogène **[Cui 2006]**. Ainsi, plus le film a une faible épaisseur, plus les domaines obtenus sont petits, nombreux et avec une faible dispersion de taille et inversement.

La figure I.36 met également en évidence que pour une épaisseur de film donnée, une diminution des masses molaires conduit à la formation de domaines de diamètres moyens plus petits. Ce phénomène a également été observé par Huang et al. pour différentes masses molaires de PS dans un mélange PMMA / PS **[Huang 2012]**. Le même mécanisme expliqué précédemment lors de l'exposition aux vapeurs de THF se déroule. La couche de PS présente entre les deux phases de PLA se fragmente pour donner des domaines de PLA cylindriques traversants. Une masse molaire plus faible entraîne une mobilité plus importante. En effet, la masse molaire pour obtenir un nœud d'enchevêtrement sur la chaîne de polymère est de 9 et de 35 kg.mol⁻¹ pour le PLA et le PS respectivement **[Dorgan 1999]**, **[Dobkowski 1995]**. Ainsi, plus les chaînes de polymères sont courtes, plus la fragmentation de la couche est rapide, ce qui donne lieu à de nombreux petits domaines cylindriques traversants.

Pour conclure, l'épaisseur du film est fonction linéaire de la concentration et des masses molaires des polymères. De plus, la taille des domaines dépend de façon importante de l'épaisseur, mais également de la masse molaire des polymères. Ainsi, pour répondre à la problématique qui est d'obtenir des domaines de taille sub-micrométrique avec une faible dispersion de taille, il faut privilégier les faibles épaisseurs ainsi que des faibles masses molaires.

I.4.3. Influence de la composition du mélange de polymères

Un certain nombre d'études ont mis en évidence l'influence du pourcentage sur la morphologie obtenue et ce pour différents mélanges [Leung 2009], [Gutmann 1999 a], [Müller-Buschbaum 2000]. Seules quelques études se sont attachées à quantifier ces modifications en mesurant la taille des domaines ou la distance centre à centre [Lim2005], [Ma 2011]. Dans notre cas, l'étude a été menée sur un mélange PS / PLA dissous dans le 1,2-dichloroéthane dont les masses molaires sont de 60 et 20 kg.mol⁻¹ respectivement. Les pourcentages en masse de PS varient de 10 à 90 %. Les films obtenus après spin-coating ne présentent pas des domaines cylindriques traversants mais, soit une structure stratifiée PLA / PS / PLA, soit des domaines de PS insérés dans une matrice continue de PLA. Une exposition aux vapeurs de THF est nécessaire afin d'obtenir des domaines cylindriques traversants. La figure I.37 répertorie les morphologies obtenues pour les différents pourcentages après l'exposition aux vapeurs et après l'élimination sélective du polymère minoritaire.

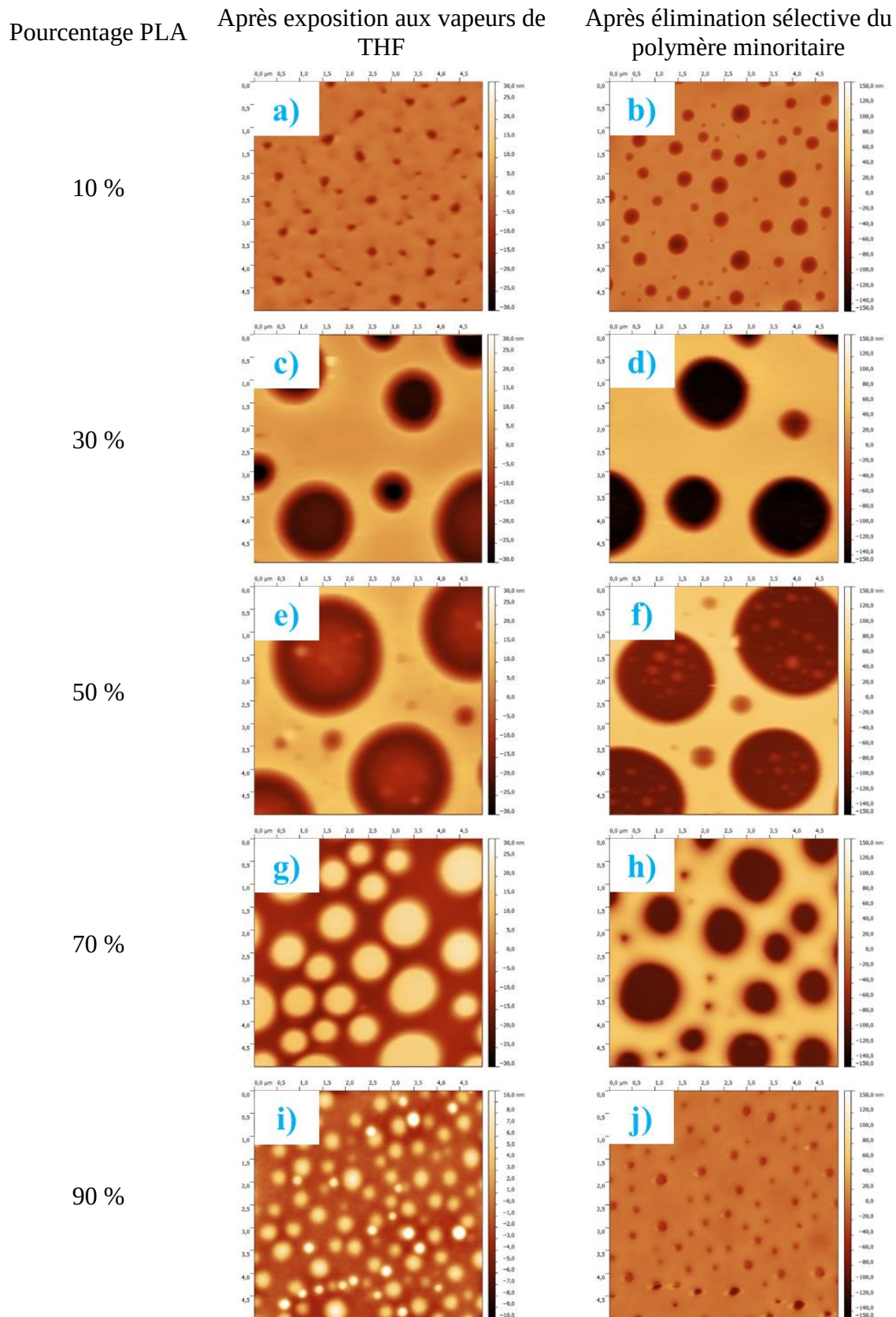


Figure I.37 : Images AFM 5 x 5 μm du mélange PS 60 / PLA 20 à des pourcentages en masse de PLA de (a), (b) 10 % ; (c), (d) 30 % ; (e), (f) 50 % ; (g), (h) 70 % ; (i), (j) 90 %.

(a), (c), (e), (g), (i) images AFM après exposition aux vapeurs de THF ;
 (b), (d), (f) images AFM après élimination sélective du PLA avec l'acide acétique ;
 (h), (j) images AFM après élimination sélective du PS avec le tétrachloroéthylène.

La figure I.37 met en évidence trois modifications en fonction du pourcentage : la taille des domaines, la distance centre à centre et la formation de trous ou de protubérances pour les domaines discrets. Le fait que les domaines discrets soient enfoncés ou sortis de la matrice a déjà été observé [Ma 2011], [Lim 2005]. D'après la figure I.37, les domaines discrets sont enfoncés dans la matrice pour un pourcentage en masse de PLA compris entre 10 et 50 %. Par contre, ils forment, pour un pourcentage compris entre 70 et 90 %, des protubérances et sont plus hauts que la matrice. D'après les éliminations sélectives, les domaines discrets sont constitués de PLA pour des pourcentages de PLA de 10 à 50 % et de PS pour 70 et 90 %. Ainsi, quel que soit le pourcentage, le PS est toujours au-dessus du PLA. D'après Walheim et al., l'enfoncement ou non d'un polymère vis-à-vis d'un autre est fonction du taux de gonflement du polymère dans le solvant [Walheim 1997]. Ainsi, plus le polymère a un taux de gonflement important, plus, lors du dégonflement, il se fige tardivement et se rétracte donc de façon plus importante. Ils ont démontré ce phénomène en dissolvant un mélange PS / PMMA dans différents solvants et en les déposant par spin-coating (figure I.38).

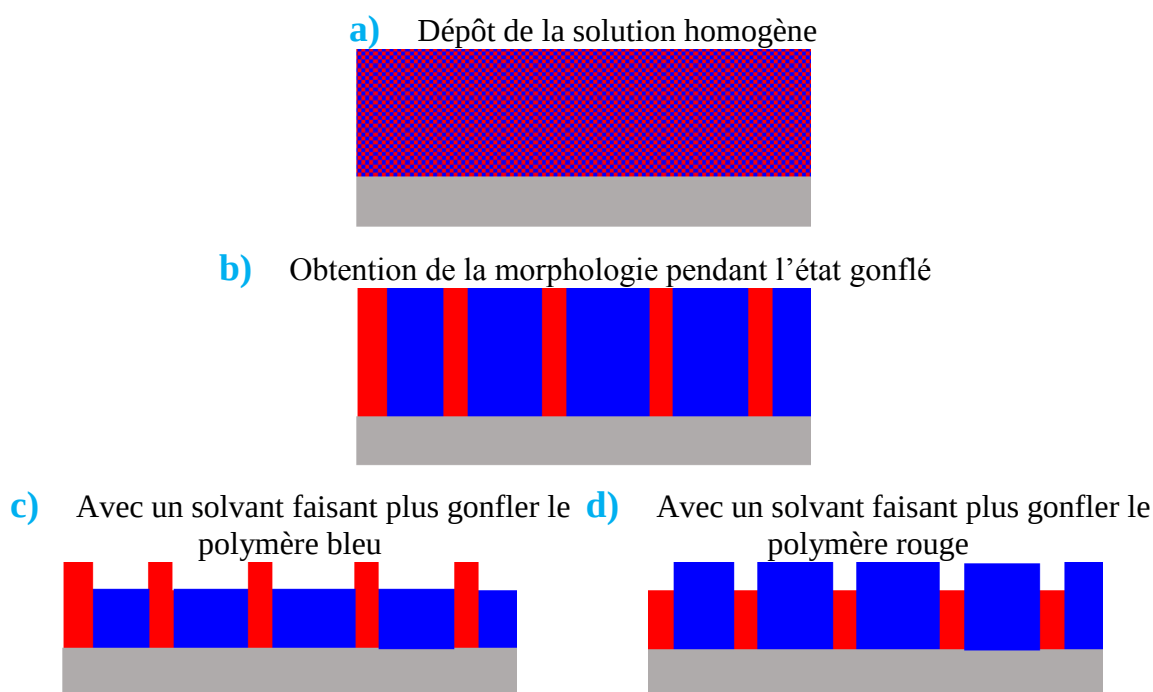


Figure I.38 : Schémas (a) du dépôt de la solution homogène par spin-coating ; (b) de l'obtention de la morphologie pendant l'état gonflé ; (c) morphologie obtenue pour un solvant faisant plus gonfler le polymère bleu ; (d) morphologie obtenue pour un solvant faisant plus gonfler le polymère rouge. Source [Walheim 1997].

Dans le cas présent, le solvant permettant la réorganisation des polymères, lors de l'exposition aux vapeurs de solvant, est le THF. Comme la partie I.2.3. nous l'a montré, les taux de gonflement dans le THF sont de 2,5 et 3 pour le PS et le PLA respectivement. En accord avec Walheim et al., le polymère devant se rétracter le plus doit être le PLA [Walheim 1997]. Ceci est conforme aux observations de la figure I.37. Du fait des protubérances ou des trous, les pourcentages surfaciques trouvés ne sont pas égaux avec les pourcentages volumiques de la solution. Ils sont soit plus importants pour les pourcentages de PLA compris entre 10 et 50 % (trous) soit plus faibles pour 70 et 90 % (protubérances).

Pour les modifications de la taille des domaines discrets et de la distance centre à centre, une représentation graphique est réalisée (figure I.39).

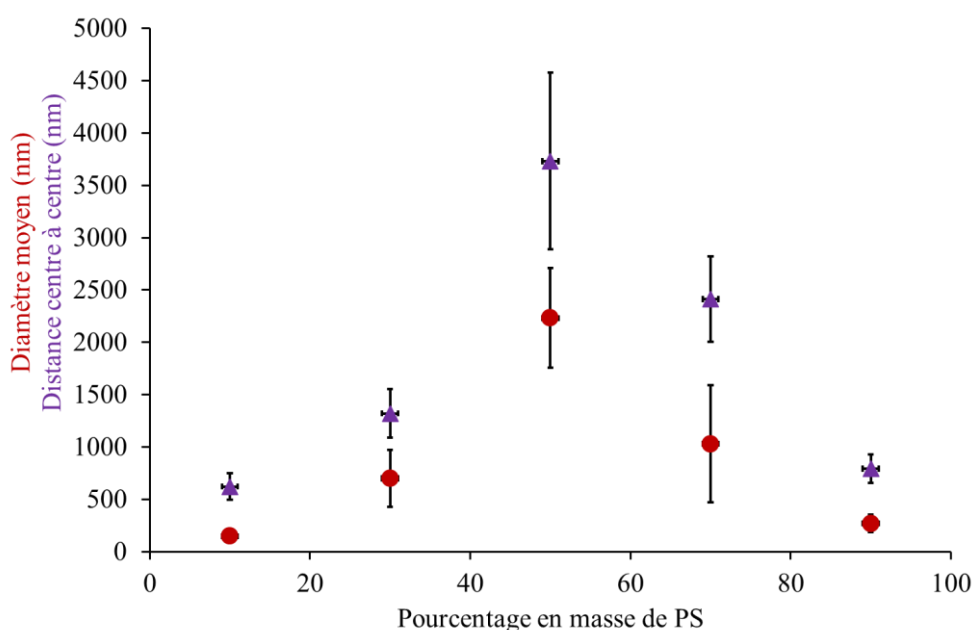


Figure I.39 : Graphique du diamètre moyen (ronds rouges) et de la distance centre à centre (triangles violets) en fonction du pourcentage en masse de PS dans le mélange PS 60 / PLA 20 dissous dans le 1,2-dichloroéthane et exposé aux vapeurs de THF.

Comme le montrent la figure I.37 et plus visuellement la figure I.39, la taille des domaines discrets et la distance centre à centre sont fonction du pourcentage. En effet, de faibles pourcentages de PS ou de PLA donnent les plus petits domaines ainsi que les plus faibles distances centre à centre. Cette évolution a également été constatée par Ma et al. et Lim et al. mais uniquement sur les diamètres des domaines discrets [Ma 2011], [Lim 2005]. De plus, d'après la figure I.39, les courbes des diamètres des domaines et des distances centre à centre ne sont pas symétriques. Les domaines les plus petits avec la distance centre à centre minimale ont été obtenus pour un pourcentage en PS de 10 %. Cette asymétrie du graphique

peut être expliquée par la différence de mobilité du PLA par rapport au PS mais également par l'asymétrie du diagramme de phase. Pour les pourcentages de PS de 50 à 90 %, la morphologie obtenue après spin-coating est une stratification du haut vers le bas : PLA / PS / PLA (figure I.40 a). En effet, le solvant de dépôt est le 1,2-dichloroéthane (DCE). Ce solvant appartient à la catégorie des solvants faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS. Ainsi, les phases riches de PS et de PLA produites par la séparation de phase ne sont pas gonflées de la même manière ce qui ne permet pas de moyenner les énergies de surface lors de la formation des phases. Le PLA migre aux deux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère) et le PS reste entre ces deux phases de PLA [Wang 2000]. L'exposition aux vapeurs de THF permet, grâce à sa forte affinité pour les deux polymères, de les faire gonfler de la même manière. De plus, grâce à cette affinité, la formation de couche aux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère) n'est pas favorisée. La couche de PS présente au milieu n'est pas stable et se fragmente permettant l'obtention des domaines cylindriques (figure I.40 b-c). De plus, une augmentation du pourcentage de PS va entraîner une épaisseur plus importante de la couche de PS présente après le spin-coating. Elle est donc plus difficilement fractionnable ce qui entraîne des domaines de diamètres plus importants avec une plus grande distance centre à centre [Cui 2006].

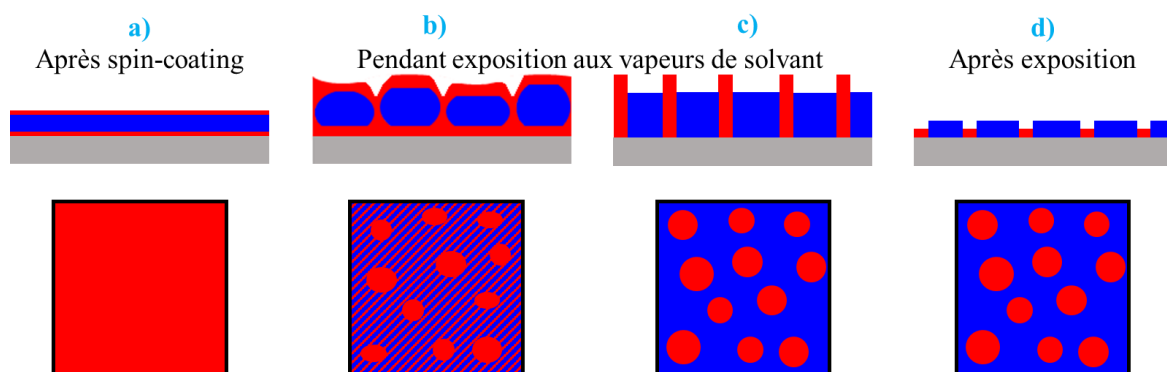


Figure I.40 : Schémas représentant la morphologie d'un mélange PS / PLA (a) après spin-coating ; (b), (c) pendant l'exposition aux vapeurs de THF ; (d) après l'exposition aux vapeurs de THF. Les schémas du haut représentent les morphologies vues sur la tranche et ceux du bas vues du dessus. Le PLA est représenté en rouge et le PS en bleu. Le hachurage représente la présence d'une fine couche continue de PLA sous laquelle est présent le PS.

Pour les pourcentages de PS de 10 et 30 %, la morphologie obtenue après dépôt correspond à des domaines cylindriques discrets de PS inclus dans une matrice de PLA (figure I.41 a). Une élimination sélective du PLA permet de mettre en évidence la présence d'une couche de PLA au-dessus des domaines de PS. Elle est suivie d'une élimination

sélective du PS qui démontre la présence d'une couche de mouillage de PLA sur le substrat. Le solvant de dépôt est le 1,2-dichloroéthane (DCE). Comme précédemment, le PLA, grâce à sa plus grande affinité avec le solvant et le substrat, migre aux deux interfaces. Le PS, quant à lui, reste entre ces deux phases de PLA [Wang 2000]. Cependant, à des pourcentages de PS de 10 et 30 %, l'épaisseur de cette couche est très faible. Par conséquent, elle se fragmente. Plus le pourcentage est bas, plus elle se morcelle et donne des petits domaines avec des distances centre à centre faibles [Cui 2006]. L'exposition aux vapeurs de THF permet de rendre les domaines de PS existants traversants (figure I.41 b-c). Le diamètre et la distance centre à centre sont donc définis pendant l'évaporation du solvant durant l'étape de spin-coating.

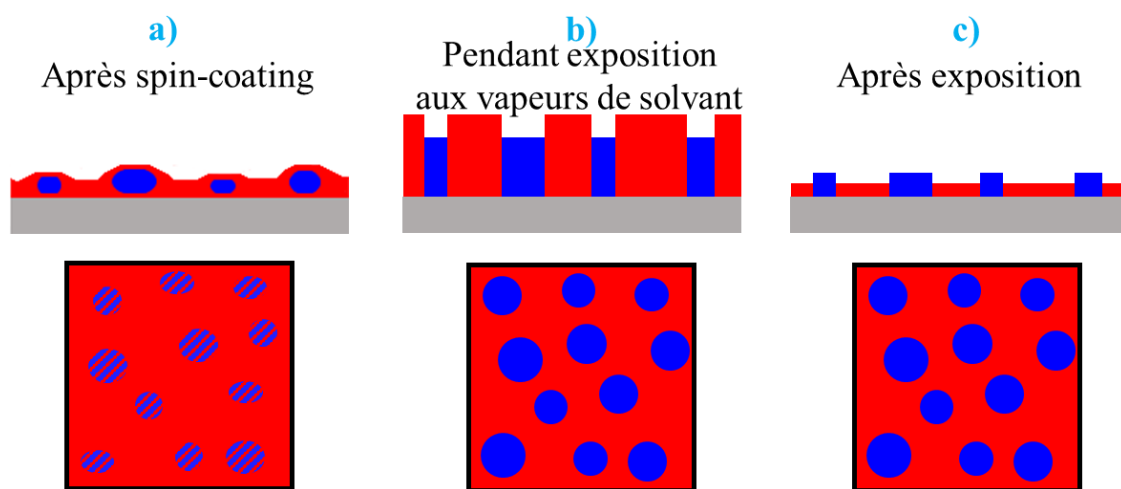


Figure I.41 : Schémas représentant la morphologie d'un mélange PS / PLA (a) après spin-coating ; (b) pendant l'exposition aux vapeurs de THF ; (c) après l'exposition aux vapeurs de THF. Le PLA est représenté en rouge et le PS en bleu. Le hachurage représente la présence d'une fine couche continue de PLA sous laquelle est présent le PS.

Cette partie a permis de mettre en évidence la relation entre les paramètres de concentration, des masses molaires et de la composition du mélange sur la taille des domaines et leur distance centre à centre. De plus, il a été montré qu'une diminution du diamètre des domaines entraîne systématiquement la diminution de la distance centre à centre ce qui indique que les domaines sont plus nombreux. Des domaines séparés latéralement avec des diamètres sub-micrométriques et une faible dispersion ont été obtenus. La compréhension des phénomènes régissant la formation de ces domaines permet la prédiction du diamètre des domaines et de leur distance centre à centre en fonction de la solution réalisée.

I. 5. Dip-coating

Comme démontré dans la partie I.3.1., des torsades du film sur le substrat apparaissent en fonction de la vitesse d'évaporation du solvant pour le dépôt par spin-coating. Une autre méthode est testée afin de pallier ce défaut : le dip-coating. Cette technique a été principalement étudiée pour des solutions sol-gel. Un nombre plus limité d'exemples pour les solutions de polymères sont répertoriés. Pour la plupart, ils concernent les applications en photovoltaïque ou pour des films minces de copolymères à bloc [Huang 2015], [Hu 2012], [Meiners 1997], [Roland 2015]. Très récemment, il a été démontré dans une série de publications par Roland et al. que l'évolution de l'épaisseur en fonction de la vitesse de retrait pour les copolymères à bloc avait, tout comme les solutions sol-gel, une forme de V [Roland 2015], [Roland 2012 a], [Roland 2012 b]. Deux régimes de dépôt existent en fonction de la vitesse de retrait pour lesquels le procédé de la formation du film est différent [Faustini 2010], [Brinker 2013]. Roland et al. ont également montré que la morphologie des copolymères à bloc est influencée de façon importante par les conditions de dépôt. Le dip-coating peut donc constituer une alternative aux dépôts par spin-coating et à l'exposition aux vapeurs de solvant. Dans cette partie, le but recherché est de diriger la morphologie des films d'homopolymères en modifiant les conditions de dépôt par dip-coating. Le solvant pour préparer la solution, la vitesse de retrait et la configuration du réservoir contenant la solution sont modifiés. Dans un premier temps, une étude est réalisée sur les épaisseurs des films de PS seul, de PLA seul. La deuxième partie est consacrée à l'observation des morphologies obtenues pour deux mélanges. Ils sont composés de PS à un taux de 70 et de 30 % en masse de polymères et sont nommés respectivement PS / PLA et PLA / PS.

I.5.1. Etude de films d'homopolymère

Il faut tout d'abord choisir les solvants pour préparer la solution. Comme démontré dans la partie I.2., 4 groupes existent. Les solvants doivent être pris dans le groupe des solvants des deux polymères. Dans ce groupe, trois catégories ont été établies : les solvants faisant peu gonfler les deux polymères, ceux faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS et ceux faisant gonfler de façon importante les deux polymères. Un solvant de chaque catégorie est sélectionné : le toluène, le 1,2-dichloroéthane (DCE) et le tétrahydrofurane (THF). Le réservoir contenant la solution est une éprouvette graduée d'une contenance de 18 mL. Elle fait 7,5 cm de haut avec un diamètre interne de 1,7 cm. Deux conditions de remplissage ont été réalisées : 10 mL ou 18 mL. Elles sont nommées par la suite configurations 'M' et 'T' respectivement.

Le silicium est immergé dans la solution sur une hauteur de 4 cm. Il est laissé dans la solution pendant 1 min afin d'éliminer les perturbations dues à l'introduction du substrat dans la solution. Il est ensuite extrait à une vitesse constante comprise entre 1 et 500 mm.min⁻¹.

Les courbes en figure I.42 représentent l'évolution de l'épaisseur finale en fonction de la vitesse de retrait pour les deux configurations du réservoir et pour les trois solvants retenus.

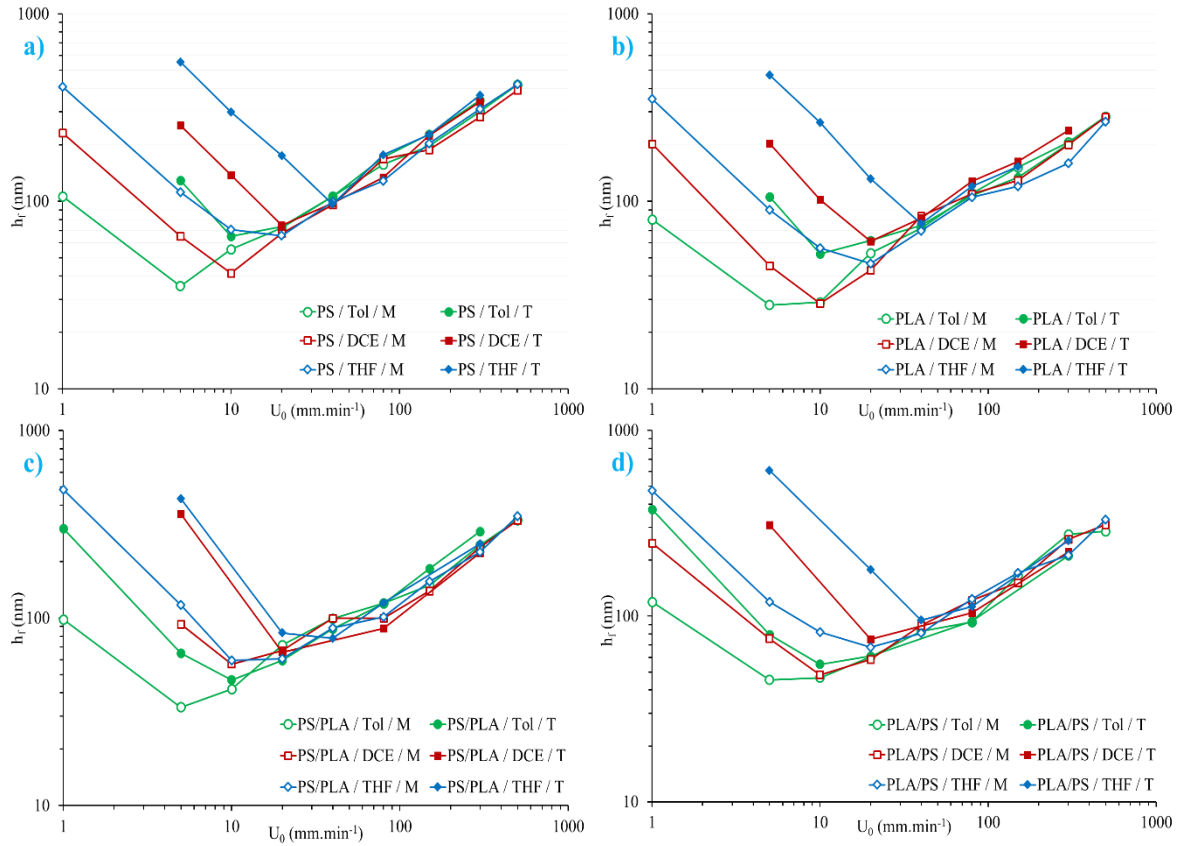


Figure I.42 : Graphiques représentant l'évolution de l'épaisseur finale des films en fonction de la vitesse de retrait (U_0) pour (a) le PS seul ; (b) le PLA seul ; (c) le PS / PLA ; (d) le PLA / PS avec les ronds verts pour le toluène, les carrés rouges pour le DCE et les losanges bleus pour le THF. Les symboles pleins représentent la configuration M et ceux vides la configuration T.

Les courbes de l'épaisseur finale en fonction de la vitesse de retrait en échelle log/log ont toutes la même forme à savoir celle d'un 'V'. Cette allure est similaire aux résultats obtenus dans la littérature [Roland 2015], [Faustini 2010]. L'épaisseur décroît pour les faibles vitesses de retrait jusqu'à un point critique et augmente au-delà.

Pour les vitesses de retrait importantes, la formation du film sur le substrat est due à la viscosité de la solution à laquelle les forces qui empêchent la déformation du ménisque s'opposent. Le retrait du silicium entraîne le liquide jusqu'à une position critique à la surface où une partie de la solution va retourner dans le réservoir. Cette division est due aux forces de gravités [Brinker 2013]. Dans ce régime appelé 'régime drainant', l'épaisseur du liquide extrait du réservoir peut être décrite par l'équation de Landau-Levich considérant un liquide newtonien qui ne s'évapore pas [Brinker 1991], [Spiers 1974], [Landau 1942] (équation I.15).

$$h_0 = 0.94 \frac{(\eta_s U_0)^{2/3}}{\gamma_s^{1/6} (\rho_s g)^{1/2}} \quad (\text{équation I. 15})$$

Avec h_0 l'épaisseur du film extrait de la solution (m), η_s , γ_s et ρ_s la viscosité (Pa.s), la tension de surface (N.m⁻¹) et la densité du liquide (kg.m⁻³), U_0 et g la vitesse de retrait (m.s⁻¹) et la constante de gravitation (m.s⁻²) respectivement.

Pour nos solutions, le solvant s'évapore et les espèces non-volatiles se concentrent progressivement jusqu'à un point où le film est sec avec une épaisseur finale h_f . Dans ces conditions, l'épaisseur du film h_f ne peut être décrite par l'équation I. 15. Faustini et al. proposent une équation prenant en compte l'évaporation du solvant en introduisant deux constantes (équation I.16) **[Faustini 2010]**.

$$h_f = k_i D U_0^{2/3} \quad (\text{équation I. 16})$$

Avec h_f l'épaisseur du film sec (m), k_i le pourcentage volumique d'espèces non-volatiles dans la solution (sans unité) et D la constante de drainage globale (m^{1/3}.s^{2/3}). k_i peut être calculé en faisant le rapport de la concentration massique (kg.m⁻³) sur la densité des polymères (kg.m⁻³).

Pour les faibles vitesses de retrait, un régime appelé 'régime capillaire' domine. Du fait des faibles vitesses de retrait, le phénomène d'évaporation devient prépondérant. Pour compenser cette évaporation, un flux de la solution appelé 'flux capillaire' va s'établir. Ce flux va entraîner à la fois le solvant mais également les polymères. Ainsi, il va y avoir concentration des espèces non-volatiles, ce qui entraînera une augmentation de l'épaisseur finale du film h_f . Ce régime peut être décrit par l'équation proposée par Faustini et al (équation I. 17) **[Faustini 2010]**.

$$h_f = k_i \frac{E}{L} \frac{1}{U_0} \quad (\text{équation I. 17})$$

Avec E le taux d'évaporation (m³.s⁻¹) et L la largeur du film (m).

A une vitesse de retrait très faible soit de 1 mm.min⁻¹, des stries à la surface de l'échantillon apparaissent. Ces stries s'organisant perpendiculairement à la direction de retrait sont imagées par microscopie optique en figure I.43 a. Ce phénomène est à rapprocher de celui appelé 'stick-slip motion' décrit par Huang et al., Ghosh et al. et Uchiyama et al. **[Huang 2007], [Ghosh 2007], [Uchiyama 2012]**. Il pourrait s'expliquer par le fait que pour

de très faibles vitesses de retrait, la concentration d'espèces non-volatiles va être tellement importante que le haut du dépôt va être épinglé. Ceci va former une surépaisseur à la surface du substrat. Ainsi, ce phénomène périodique d'épinglage que nous proposons de schématiser en figure I.43 b va conduire à la présence de stries.

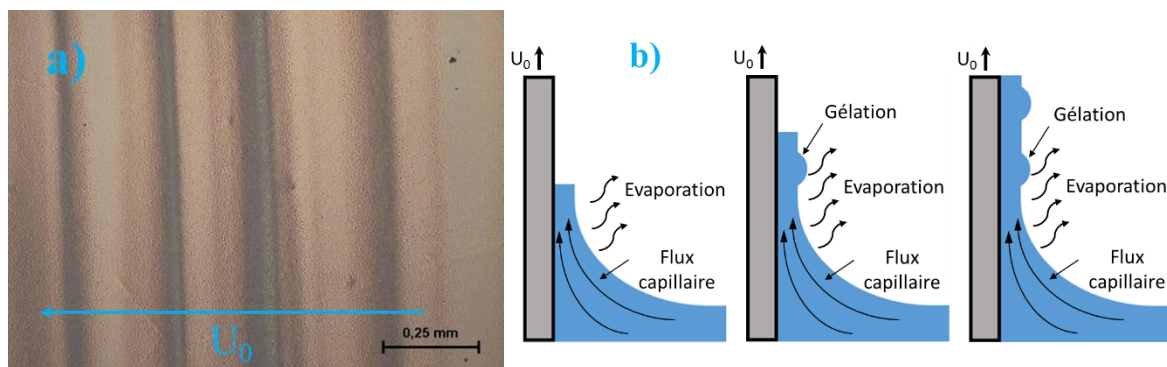


Figure I.43 : (a) Image optique à un grossissement de 200 d'un film de PS dissous dans le THF ; (b) schéma expliquant la formation des stries. Source [Uchiyama 2012].

La combinaison des deux modèles donnés en équations I. 17 et I. 18 permet de décrire la variation de l'épaisseur du film sur l'ensemble des vitesses de retrait (équation I. 18) [Faustini 2010].

$$h_f = k_i \left(\frac{E}{L} \frac{1}{U_0} + D U_0^{2/3} \right) \quad (\text{équation I. 18})$$

Une modélisation de l'ensemble de la courbe à l'aide de l'équation I.18 permet d'obtenir les valeurs de E_{fit} et de D_{fit} . Le tableau I.9 répertorie ces valeurs pour tous les couples polymère / solvant et pour les deux configurations du réservoir. En parallèle, pour les deux configurations du réservoir, une détermination expérimentale du temps de séchage (t_s) et du taux d'évaporation (E_5 et E_{80}) sont obtenus par enregistrement de vidéos du substrat retiré de la solution pour les deux régimes soit à 5 et 80 mm.min⁻¹. La hauteur, à partir de laquelle l'échantillon est sec, peut être déterminée à partir de la position de la ligne de séchage sur l'échantillon. Cette ligne s'identifie par un changement de couleur du film (figure I.44). Le temps de séchage t_s est alors calculé en mesurant le temps nécessaire pour parcourir la distance entre la surface de la solution et la ligne de séchage.

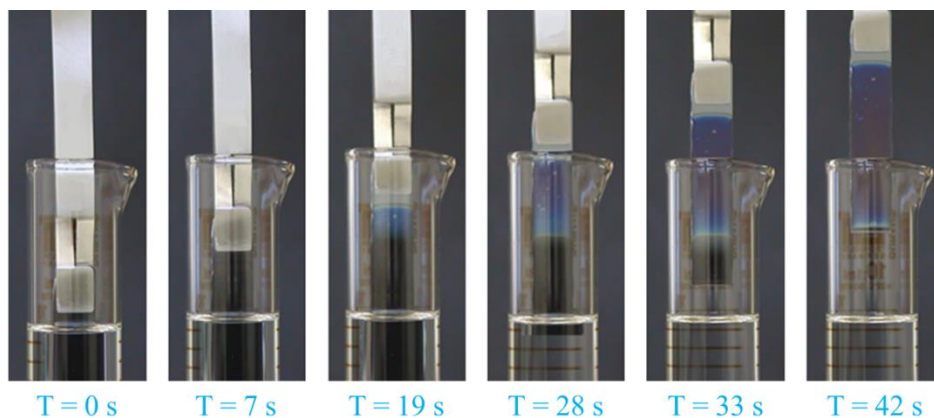


Figure I.44 : Images extraites de la vidéo à 80 mm.min^{-1} pour une solution de PS dans le THF.

Pendant ce temps de séchage, la quantité de solvant à évaporer peut-être estimée en considérant que la solution qui doit être séchée est localisée entre la solution et le haut du ménisque (approximé à la longueur capillaire l_c) [Maleki 2011]. Ainsi, le taux d'évaporation est déterminé suivant l'équation I.19.

$$E = \frac{(h_s - h_f) l_c L}{2 t_s} \quad (\text{équation I. 19})$$

Avec h_s et h_f , les épaisseurs en bas du ménisque de la solution et du film sec (m), l_c , la hauteur du ménisque (m), L , la largeur de l'échantillon (m) et t_s le temps de séchage du film (s). Les taux d'évaporation expérimentaux sont répertoriés dans le tableau I.9 pour les deux configurations.

Tableau I.9 : Valeurs de $D_{\text{fit}} (10^{-4} \text{ m}^{1/3} \cdot \text{s}^{2/3})$, $E_{\text{fit}} (10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$, $E_5 (10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ et $E_{80} (10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ pour toutes les solutions dans les configurations T et M.

Polymère	Solvant	Configuration T				Configuration M			
		D_{fit}	E_{fit}	E_5	E_{80}	D_{fit}	E_{fit}	E_5	E_{80}
PS	Toluène	$4,0 \pm 0,5$	3 ± 1	3 ± 1	12 ± 5	$3,5 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,1$	4 ± 1
PS	DCE	$3,8 \pm 0,5$	6 ± 1	7 ± 2	12 ± 6	$3,2 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,4$	6 ± 2
PS	THF	$4,1 \pm 0,5$	15 ± 1	25 ± 9	25 ± 15	$3,4 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,5$	3 ± 1	6 ± 2
PLA	Toluène	$3,0 \pm 0,5$	3 ± 1	2 ± 1	6 ± 2	$3,1 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,7$
PLA	DCE	$3,5 \pm 0,5$	7 ± 1	5 ± 2	8 ± 4	$3,0 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,8$
PLA	THF	$3,5 \pm 0,5$	17 ± 1	14 ± 5	11 ± 5	$2,7 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,7$	3 ± 1

Pour les deux configurations du réservoir, les valeurs de la constante de drainage D_{fit} sont faiblement différentes. Une seule modification notable est observée pour les valeurs obtenues avec le PLA qui sont plus faibles qu'avec le PS pour un solvant donné. Cela peut être dû à la masse molaire plus faible du PLA par rapport au PS induisant une viscosité moindre pour les solutions avec le PLA qu'avec le PS.

Au contraire, les taux d'évaporation E_{fit} , E_5 et E_{80} sont modifiés de façon importante en fonction de la configuration et du couple polymère / solvant. Quelle que soit la configuration, pour les couples polymère / toluène et polymère / DCE, E_{fit} est proche de E_5 et ces deux taux d'évaporation sont plus faibles que E_{80} . Ceci suggère que la quantité de vapeur au-dessus du réservoir n'est pas homogène. Pour E_5 , le film sèche à quelques millimètres de la solution, donc là où les vapeurs de solvant sont les plus présentes. Tandis que pour E_{80} , le film sèche plus haut dans l'éprouvette. Ainsi la densité des vapeurs de solvant est moins importante et permet au film de sécher plus rapidement. Cet effet est minimisé dans la configuration T où le gradient de concentration de vapeur diminue plus rapidement. La différence entre E_5 et E_{80} dépend également de l'évaporation intrinsèque du solvant. Elle est réduite pour des taux d'évaporation rapide tels que ceux du THF.

Pour un couple de polymère / solvant donné, les taux d'évaporation sont plus faibles pour la configuration M que pour la T. En configuration T, très peu de vapeurs de solvant sont présentes au-dessus de la solution contrairement à la configuration M. Ainsi, la densité des vapeurs de solvant est moins importante en configuration T et permet d'obtenir un taux d'évaporation plus grand qu'en configuration M.

Les taux d'évaporation sont plus faibles pour les solutions avec le PLA qu'avec le PS, ce qui indique une meilleure rétention de solvant pour le PLA.

Quelle que soit la configuration du réservoir et le polymère, les taux d'évaporation E_{80} et E_5 sont les plus importants pour le THF puis pour le DCE et enfin pour le toluène. Cet ordre est en accord avec les tensions de vapeur saturante des solvants (193, 87, 29 hPa pour le THF, le DCE et le toluène respectivement).

I.5.2. Morphologies des films de PS / PLA et de PLA / PS en fonction des solvants et des vitesses de retrait

Les films obtenus pour les mélanges de polymères PS / PLA et PLA / PS, avec les trois solvants de dissolution et les deux configurations du réservoir, sont maintenant observés au microscope à force atomique (AFM). Les figures I.45 et I.46 représentent les morphologies obtenues pour les mélange PS / PLA et PLA / PS, respectivement, à 5 et 80 mm.min⁻¹ avec le toluène, le DCE et le THF dans la configuration M. Ces deux vitesses sont représentatives des morphologies obtenues respectivement pour le régime capillaire et drainant. Pour la configuration T, seule la vitesse de retrait de 80 mm.min⁻¹ est présentée. En effet, elle est représentative des morphologies obtenues sur l'ensemble des vitesses testées. Pour les figures I.45 et I.46, une extraction sélective du PLA par l'acide acétique et du PS par le tétrachloroéthylène couplée à une observation AFM ont permis de déterminer la position de chaque polymère dans le film.

Pour le mélange PS / PLA avec le toluène (figures I.45 a-c), les images AFM montrent une topologie de surface plane. Les éliminations sélectives ont mis en évidence une stratification du haut vers le bas : PS / PLA. La figure I.45 b, c présente une stratification moins importante du fait de la présence de discontinuité dans la couche de PS.

Pour le mélange PS / PLA avec le DCE, une stratification est de nouveau obtenue avec cette fois, du haut vers le bas : PLA / PS / PLA (figure I.45 e, f). La morphologie observée pour la figure I.45 d présente des dômes de PS inclus dans une matrice de PLA continue.

Pour le mélange PS / PLA avec le THF (figure I.45 g-i), des domaines cylindriques traversants de PLA entourés d'une matrice de PS sont obtenus dont les diamètres moyens sont respectivement de 1600, 740 et 650 nm pour les figures I.45 g, h, i.

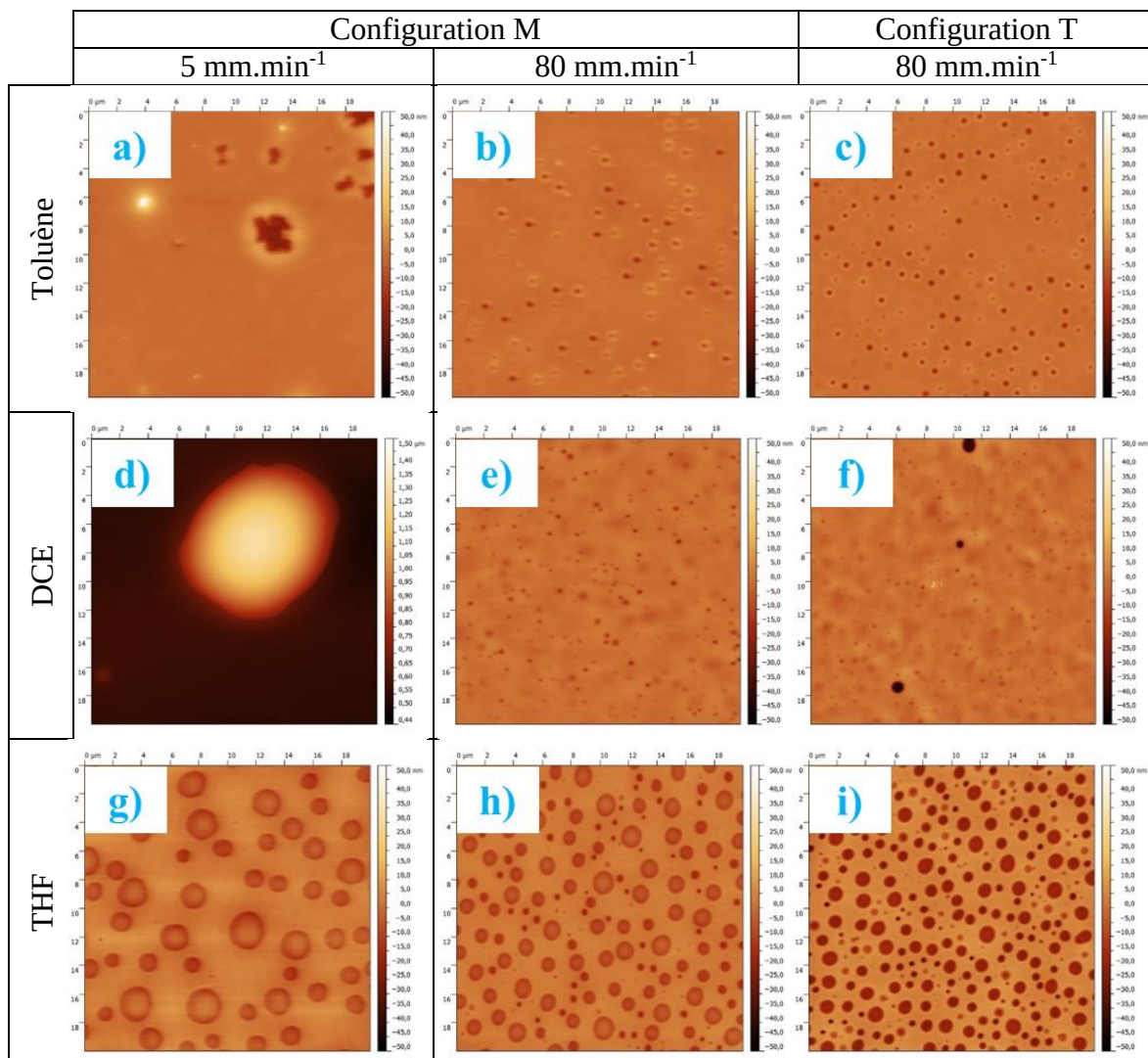


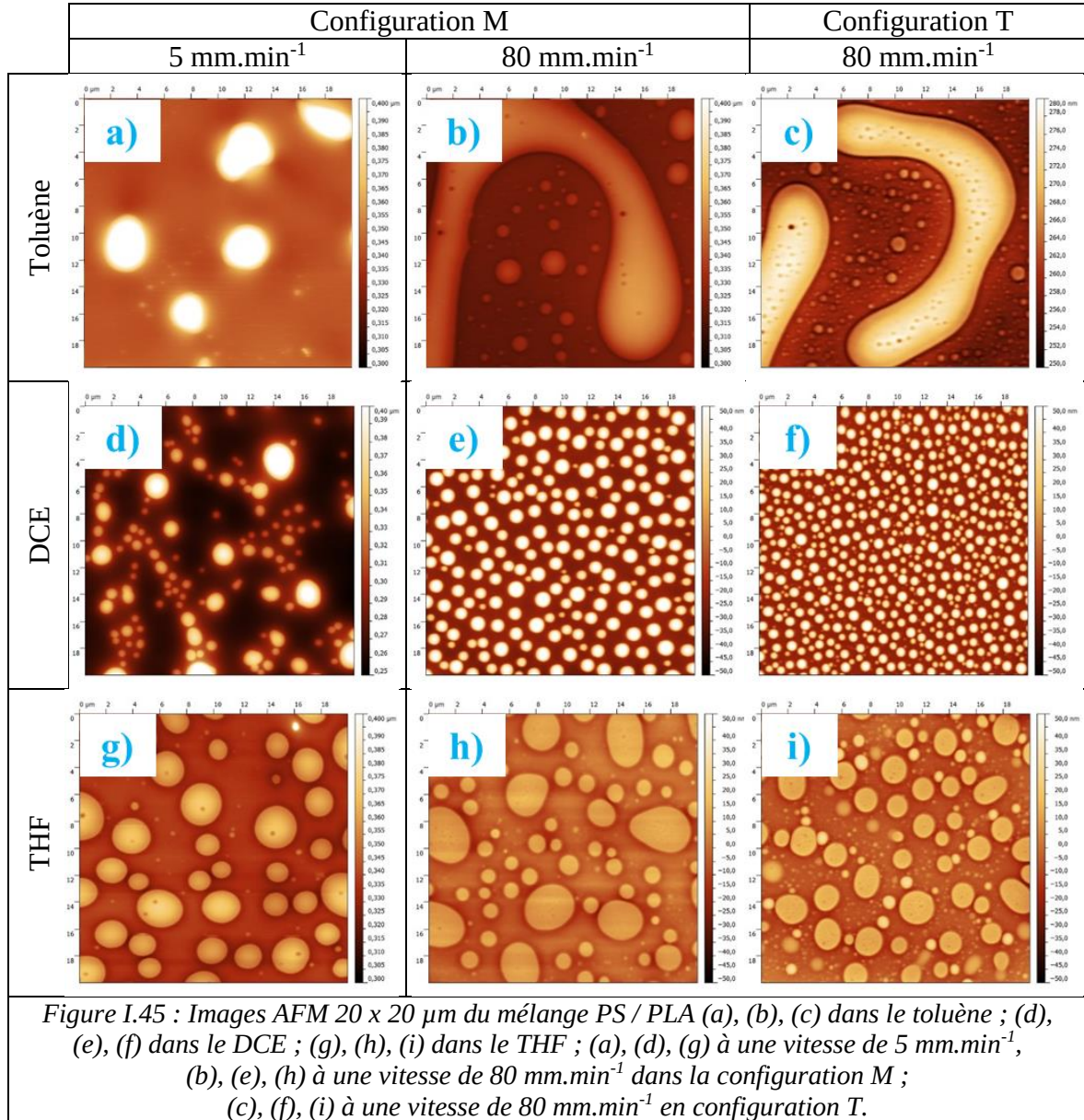
Figure I.45 : Images AFM 20 x 20 μm du mélange PS / PLA (a), (b), (c) dans le toluène ; (d), (e), (f) dans le DCE ; (g), (h), (i) dans le THF ; (a), (d), (g) à une vitesse de 5 mm.min⁻¹, (b), (e), (h) à une vitesse de 80 mm.min⁻¹ dans la configuration M ; (c), (f), (i) à une vitesse de 80 mm.min⁻¹ en configuration T.

Pour le mélange PLA / PS (figure I.46), des domaines discrets de PS entourés d'une matrice de PLA sont obtenus. Cependant, en fonction du solvant et des vitesses, la forme et la taille des domaines de PS varient.

Pour la solution avec le toluène à la vitesse de 80 mm.min⁻¹ (figures I.46 a-c), les domaines de PS ont une forme oblongue. Une extraction sélective du PS met en évidence une couche de mouillage de PLA sur le substrat. Ceci démontre que les domaines de PS ne sont pas traversants mais inclus dans une couche continue de PLA.

Pour la solution de DCE, des domaines cylindriques de PS sont observés avec des diamètres moyens de 0,9 et 1,6 μm (distribution bimodale), de 650 et 800 nm respectivement pour la figure I.46 d-f. Comme pour la solution de toluène, une couche de mouillage de PLA sur le substrat est observée. De plus, une fine couche de PLA recouvre les domaines de PS.

Pour la solution de THF, des domaines cylindriques traversants sont obtenus avec des diamètres moyens de 1,9, 1,0 et 2,5 (μm) (distribution bimodale) et 1,5 μm respectivement pour la figure I.46 g-i. L'élimination sélective du PS met en évidence l'absence de couche de mouillage du PLA aux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère).



La morphologie finale résulte de la compétition entre la séparation des polymères induite par l'évaporation du solvant et la vitrification du système. Une anticipation de la position du début de la séparation de phase par rapport à la vitrification permettrait de déterminer l'étendue de la séparation de phase et ainsi de connaître des paramètres tels que la forme et la taille des domaines obtenus à l'état sec. Viennent s'ajouter des interactions spécifiques entre les polymères et les interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère)

qui vont favoriser des morphologies soit stratifiées, soit latérales. Par conséquent, nous nous attendons à ce que les morphologies observées en figures I.45 et I.46 puissent être expliquées en terme de taux d'évaporation, de compatibilité polymère / solvant et d'affinité des polymères avec les interfaces. Par la suite, nous discuterons de ces paramètres pour chaque solvant utilisé dans cette étude.

Une séparation de phase latérale avec des domaines cylindriques traversants est obtenue avec le THF. D'après les taux de gonflement trouvés, le THF appartient à la catégorie des solvants faisant gonfler de façon importante les deux polymères. Les phases riches en PLA et en PS sont donc gonflées de la même façon après la séparation de phase. Ainsi, il moyenne les énergies de surfaces du système gonflé favorisant la présence des deux polymères aux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère). Cette grande affinité avec les polymères permet que la séparation de phase se produise plus tardivement et donc proche de la vitrification pendant l'évaporation du solvant. La combinaison de ces deux phénomènes favorise la formation d'une séparation de phase latérale avec des domaines cylindriques traversants (figures I.45 g-i et I.46 g-i). Il est à noter que les morphologies obtenues pour les mélanges PS / PLA et PLA / PS sont semblables (phase latéralement séparée) mais avec des diamètres de domaines discrets plus importants pour le mélange PLA / PS. Cette différence a déjà été observée par Lim et al. qui ont constaté que les aires des domaines étaient plus grandes pour le mélange PS / PLLA à un pourcentage de 30 / 70 que pour le pourcentage 70 / 30 [Lim 2005]. Cette différence de taille peut être due à la différence de mobilité des chaînes de PLA par rapport aux chaînes de PS mais également à l'asymétrie du diagramme de phase.

Au contraire du THF, le toluène appartient à la catégorie des solvants faisant peu gonfler les deux polymères. La solubilité limitée des deux polymères dans le toluène favorise la séparation de phase pour de faibles degrés d'évaporation. Ceci permet la mise en place de phénomènes tels que la diffusion et la coalescence pendant la séparation de phase. Pendant cette séparation, la formation d'une couche complète de mouillage de PLA sur le silicium est obtenue. En effet, l'énergie de surface entre le PLA (39 mN.m^{-1}) et le silicium (36 mN.m^{-1}) est plus faible qu'avec le PS (41 mN.m^{-1}). Ceci induit, dans le même temps, la formation d'une couche de PS à la surface du film. Des morphologies stratifiées du haut vers le bas : PS / PLA sont obtenues pour le mélange PS / PLA (figure I.45 a-c). Pour le mélange PLA / PS, le PS forme les domaines discrets résultant du démouillage de la couche de PS sur celle de PLA (figure I.46 a-c).

Le DCE appartient à la catégorie des solvants faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS. De fait, les phases riches de PS et de PLA produites par la séparation de phase ne sont pas gonflées de la même manière, ce qui ne permet pas de moyenner les énergies de surface lors de la formation des phases. Le PLA migre aux deux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère) et le PS reste entre ces deux phases de PLA. Dans le mélange PS / PLA, une triple stratification PLA / PS / PLA est obtenue pour les grandes vitesses de retrait en configuration M et pour la configuration T (figure I.45 e, f). Pour les faibles vitesses de retrait en configuration M, la séparation de phase est plus importante. Elle permet à la morphologie triple stratifiée d'évoluer vers un état plus avancé. La fragmentation de la couche de PS située au milieu des deux phases de PLA peut évoluer par un procédé de démouillage qui a déjà été proposé pour la formation des morphologies pour des films minces de polymères par spin-coating [Heriot 2005]. La morphologie formée correspond donc à des domaines discrets de PS inclus dans une couche de mouillage de PLA (figure I.45 d). Le même procédé de fragmentation se déroule pour le mélange PLA / PS. Des domaines discrets de PS sont formés à la place de la morphologie triple stratifiée (figure I.46 d-f). La présence d'une couche de mouillage de PLA aux deux interfaces (polymère / substrat et solvant / polymère) conforte ce mécanisme.

Nous avons ainsi démontré que la morphologie des films secs, pour un couple polymère / solvant donné, est dirigée par les paramètres de dépôt (vitesse de retrait et configuration du réservoir). Toutes les morphologies obtenues ont pu être interprétées en considérant la superposition de différents phénomènes tels que le processus de séparation de phase, de démouillage et de vitrification. Des paramètres tels que les taux d'évaporation, la compatibilité polymère / solvant et l'affinité des polymères avec les interfaces jouent un rôle important dans le contrôle des morphologies finales. Dans ce contexte, une étude approfondie du dip-coating dans les régimes capillaires et drainants afin d'obtenir une description complète de la variation des épaisseurs et des taux d'évaporation en fonction des paramètres de dépôt a été menée.

I. 6. Conclusion

Les mélanges d'homopolymères ont été étudiés dans le but d'être utilisés comme masques pour la gravure du silicium par plasma dans le domaine de la microélectronique. En vue de cette application, un certain nombre de critères doivent être respectés. Il faut, tout d'abord, obtenir des domaines cylindriques traversants de taille sub-micrométrique avec une faible dispersion. En effet, lorsque deux homopolymères sont mélangés en volume une séparation de phase macroscopique se produit. Au contraire, pour un dépôt en film mince, il y a un effet de confinement qui limite la taille de la séparation de phase. Dans un second temps, une élimination sélective du polymère formant les domaines discrets doit être facilement réalisable.

Afin d'obtenir la morphologie désirée, un certain nombre de paramètres ont été étudiés :

- Solvants de dépôt
- Solvants d'exposition
- La concentration de la solution
- L'épaisseur du film
- Les masses molaires des polymères
- La composition du mélange
- La méthode de dépôt

L'influence des solvants a tout d'abord été analysée. Pour pouvoir réaliser cette étude, il a été nécessaire de classer les solvants selon les groupes des non-solvants, des solvants d'un des deux polymères et des solvants des deux polymères. Une étude théorique à l'aide des théories HSP et de Flory-Huggins a été menée. Elle permet de classer les solvants en groupes, mais ne permet pas une différenciation au sein d'un même groupe. Par conséquent, au sein du groupe des solvants des deux polymères, un classement en fonction de l'affinité de chacun des polymères par rapport au solvant ne peut être réalisé. Pour résoudre ce problème, dans un premier temps, un test de dissolution simple et rapide a été mis en place afin de vérifier la classification des solvants. Une mesure du taux de gonflement a été réalisée par la suite. Contrairement à l'étude théorique, cette mesure permet de rendre compte de manière quantitative de l'affinité que possède chaque solvant par rapport à un polymère. Ainsi, au sein du groupe des solvants des deux polymères, trois catégories ont été établies :

- Les solvants faisant peu gonfler les deux polymères
- Les solvants faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS
- Les solvants faisant gonfler de façon importante les deux polymères

La partie I.2. a permis également de déterminer les solvants permettant une élimination sélective du PS : le tétrachloroéthylène et du PLA : l'acide acétique.

Une fois chaque groupe de solvants défini, une étude sur l'influence du solvant de dépôt a été menée (partie I.3.1.). Les solvants choisis appartiennent à l'une des trois catégories du groupe des solvants des deux polymères. Il est apparu, après dépôt par spin-coating, que les morphologies dépendaient de la catégorie à laquelle appartient le solvant. Les morphologies obtenues ont pu être expliquées en considérant la superposition de différents phénomènes tels que le procédé de la séparation de phase, le démouillage et la vitrification. Dans l'obtention des morphologies, les affinités du polymère avec le solvant et les interfaces sont prépondérantes. Ces différents dépôts ont été exposés aux vapeurs de THF. Les morphologies obtenues sont alors identiques (cylindres traversants). Le solvant de dépôt n'a donc pas d'influence sur la morphologie obtenue après exposition aux vapeurs de solvant.

L'étude suivante a porté sur les solvants d'exposition (partie I.3.2.). Là encore, les solvants choisis appartiennent à l'une des trois catégories. Les morphologies obtenues dépendent de la catégorie du solvant. Elles ont pu être interprétées à partir des affinités du solvant avec le polymère et du polymère avec les interfaces. Pour les solvants faisant peu gonfler les deux polymères et ceux faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS, les morphologies finales pour le mélange PS / PLA sont des domaines cylindriques de PS de plusieurs micromètres inclus dans une matrice continue de PLA. Elles sont obtenues à partir de la rupture et d'un démouillage de la couche de PS. Le THF, quant à lui, appartient à la catégorie des solvants faisant gonfler de façon importante les deux polymères. Grâce à la grande affinité du THF avec les deux polymères, aucune couche de mouillage n'est favorisée et la minimisation de l'énergie de contact entre les polymères n'est pas prépondérante grâce à leur compatibilisation. La fragmentation de la couche de PS permet donc la localisation des polymères aux deux interfaces et ainsi l'obtention de domaines cylindriques traversants de taille sub-micrométrique et avec une faible dispersion. Seule l'exposition aux vapeurs de THF a permis l'obtention de domaines cylindriques traversants de taille sub-micrométrique.

Une fois les solvants de dépôt et d'exposition choisis, une étude sur les paramètres influençant la taille des domaines a été menée (partie I.4.). Il est apparu qu'une augmentation de la concentration et, ou des masses molaires des polymères entraîne une épaisseur du film obtenu après spin-coating plus importante. Ceci peut être dû à l'augmentation de la viscosité de la solution. Une étude de la taille des domaines en fonction de l'épaisseur du film et des masses molaires a été conduite. Une augmentation de l'épaisseur du film entraîne une élévation de l'épaisseur des couches de polymères. Ainsi, plus l'épaisseur de cette couche sera grande, moins elle se fragmentera et donnera des domaines de taille plus importante. De même, une plus faible masse molaire entraînera une plus grande mobilité de chaînes et un fractionnement plus important de cette couche. De plus petits domaines seront donc obtenus. Une étude sur la taille et la distance centre à centre des domaines en fonction de la composition du mélange en polymère a été menée. Un faible pourcentage entraîne des domaines plus petits et plus nombreux. L'obtention de ces tailles a été expliquée par la facilité ou non du démouillage d'une couche de polymère sur l'autre.

La compréhension de tous ces paramètres permet donc de prédire, en fonction de la solution, la morphologie finale. Dans notre cas, le solvant de dépôt importe peu mais une exposition aux vapeurs de THF est nécessaire afin d'obtenir des domaines cylindriques traversants. De plus, une faible concentration avec des masses molaires petites et une composition du type 90 / 10 sont à privilégier afin d'obtenir des domaines de taille sub-micrométrique avec une faible dispersion.

Une autre technique de dépôt a été testée : le dip-coating (partie I.5.). Elle a permis d'obtenir différentes morphologies à partir d'une solution donnée de polymère ce qui apporte un réel avantage par rapport au spin-coating. Des solvants appartenant à chacune des catégories du groupe des solvants des deux polymères ont été utilisés. Ceci a permis d'obtenir une variété de morphologies. Elles ont pu être expliquées grâce aux phénomènes de séparation de phase, de démouillage et de vitrification. Les affinités du polymère avec le solvant et les interfaces jouent un rôle prépondérant dans l'obtention des morphologies finales. De plus, quel que soit le solvant, le film de polymères ne présente aucune strie contrairement au spin-coating. Le dip-coating représente donc une alternative avantageuse au spin-coating et à l'exposition aux vapeurs de solvant puisqu'il permet l'obtention de différentes morphologies, telles que des domaines cylindriques traversants de taille sub-micrométrique, en une seule étape.

Une caractéristique de la séparation de phase qui est inhérent au fait que les deux polymères ne sont pas liés entre eux contrairement aux copolymères à blocs, est la dispersion de la taille des domaines. Ce phénomène, pour l'application visée qui est les supercondensateurs, n'est pas un problème. En effet, seul le paramètre de surface spécifique est primordial. Cependant, pour d'autres applications en microélectronique nécessitent une taille de domaines contrôlée et peu voir pas de dispersion. Ceci pourrait être réglé par l'utilisation du principe de grapho-épitaxie DSA (Directed Self Assembly) avec des mélanges de polymères **[Matsui 2013]**, **[Minegishi 2012]**, **[Minegishi 2013]**. Cela consiste à utiliser un substrat lithographié avec des motifs topographiques. Un dépôt et une séparation de phase sont réalisés au sein de ces structures. Les motifs topographiques du substrat permettront de diriger et de contrôler la séparation de phase. Une élimination sélective d'un des deux polymères permet d'obtenir des motifs plus petits et organisés.

I. 7. Bibliographie

- Auras 2010 Auras, R.; Lim, L.-T.; Selke, S. E. M.; Tsuji, H. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, And Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- Affrossman 1996 Affrossman, S.; Henn, G.; Neill, S. A. O.; Pethrick, R. A.; Stamm, M. Surface Topography And Composition Of Deuterated Polystyrene - Poly(Bromostyrene) Blends. *Macromolecules* 1996, 29, 5010–5016.
- Affrossman 1998 Affrossman, S.; O'Neill, S. A.; Stamm, M. Topography And Surface Composition Of Thin Films Of Blends Of Polystyrene With Brominated Polystyrenes: Effects Of Varying The Degree Of Bromination And Annealing. *Macromolecules* 1998, 31, 6280–6288.
- Berggren 1994 Berggren, M.; Inganäs, O.; Gustafsson, G.; Rasmusson, J.; Andersson, M. R.; Hjertberg, T.; Wennerström, O. Light-Emitting Diodes With Variable Colours From Polymer Blends. *Nature* 1994, 372, 444–446.
- Brabec 2011 Brabec, C. J.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Nelson, J. Influence Of Blend Microstructure On Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Performance. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1185–1199.
- Brinker 1991 Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Frye, G. C.; Schunk, P. R.; Ashley, C. S. Sol-Gel Thin Film Formation. *J. Ceram. Soc. Japan* 1991, 99, 862–877.
- Brinker 2013 Brinker, C. J. Dip Coating. In *Chemical Solution Deposition Of Functional Oxide Thin Films*; Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., Payne, D., Eds.; Springer Vienna: Vienna, 2013; Pp 233–261.
- Buckley-Smith 2006 Buckley-Smith, M. K. The Use Of Solubility Parameters To Select Membrane Materials For Pervaporation Of Organic Mixtures. *Thèse*, 2006.
- Charas 2009 Charas, A.; Ferreira, Q.; Farinhas, J.; Matos, M.; Alc, L.; Morgado, J. Insoluble Patterns Of Cross-Linkable Conjugated Polymers From Blend Demixing In Spin Cast Films. *Macromolecules* 2009, 42, 7903–7912.

- Chen 2013 Chen, X.-C.; Wu, Y.-W.; Hu, Y.-H.; Li, H.-M.; Peng, R.-W.; Hao, X.-P.; Wang, M. Fabrication Of Stereo Metallic Resonant Structures With Polymer Droplets As Template. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 021904.
- Cui 2006 Cui, L.; Ding, Y.; Li, X.; Wang, Z.; Han, Y. Solvent And Polymer Concentration Effects On The Surface Morphology Evolution Of Immiscible Polystyrene / Poly(Methyl Methacrylate) Blends. *Thin Solid Films* 2006, 515, 2038–2048.
- Dobkowski 1995 Dobkowski, Z. Determination Of Critical Molecular Weight For Entangled Macromolecules Using The Tensile Strength Data. *Rheol. Acta* 1995, 34, 578–585.
- Dorgan 1999 Dorgan, J. R.; Williams, J. S.; Lewis, D. N. Melt Rheology Of Poly(Lactic Acid): Entanglement And Chain Architecture Effects. *J. Rheol.* 1999, 43, 1141.
- Elbs 2004 Elbs, H.; Krausch, G. Ellipsometric Determination Of Flory-Huggins Interaction Parameters In Solution. *Polymer*. 2004, 45, 7935–7942.
- El-Mabrouk 2007 El-Mabrouk, K.; Belaiche, M.; Bousmina, M. Phase Separation In PS / PVME Thin And Thick Films. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 306, 354–367.
- Emerson 2013 Emerson, J. A.; Toolan, D. T. W.; Howse, J. R.; Furst, E. M.; Epps, T. H. Determination Of Solvent – Polymer And Polymer – Polymer Flory-Huggins Interaction Parameters For Poly(3-Hexylthiophene) Via Solvent Vapor Swelling. *Macromolecules* 2013, 46, 6533–6540.
- Erbil 2000 Erbil, H. Y.; Demirel, A. L.; Avcı, Y.; Mertl, O. Transformation Of A Simple Plastic Into A Superhydrophobic Surface. *Science*. 2000, 299, 1377–1380.
- Faustini 2010 Faustini, M.; Louis, B.; Albouy, P. A.; Kuemmel, M.; Grosso, D. Preparation Of Sol-Gel Films By Dip-Coating In Extreme Conditions. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 7637–7645.
- Fontanille 2002 Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Chimie Et Physico-Chimie Des Polymères*, Dunod, 2002, 47-60.
- Geoghegan 1995 Geoghegan, M.; Jones, R. A. L.; Clough, A. S. Surface Directed Spinodal Decomposition In A Partially Miscible Polymer Blend. *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 2719–2724.
- Geoghegan 2003 Geoghegan, M.; Krausch, G. Wetting At Polymer Surfaces And Interfaces. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 261–302.

- Germack 2013 Germack, D. S.; Checco, A.; Ocko, B. M. Directed Assembly Of P₃HT : PCBM Blend Films Using A Chemical Template With Sub-300 nm Features. *ACS Nano* 2013, 7, 1990–1999.
- Ghosh 2007 Ghosh, M.; Fan, F.; Stebe, K. J. Spontaneous Pattern Formation By Dip Coating Of Colloidal Suspensions On Homogeneous Surfaces. *Langmuir* 2007, 23, 2180–2183.
- Grulke 1999 Grulke, E. A.; Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*. 4th Edition, John Wiley, New York 1999, 675–683.
- Gutmann 1999 a Gutmann, J. S.; Müller-Buschbaum, P.; Stamm, M. Complex Pattern Formation By Phase Separation Of Polymer Blends In Thin Films. *Faraday Discuss.* 1999, 112, 285–297.
- Gutmann 1999 b Gutmann, J. S.; Müller-Buschbaum, P.; Schubert, D. W.; Stribeck, N.; Stamm, M. Influence Of The Blend Compatibility On The Morphology Of Thin Polymer Blend Films. *J. Macromol. Sci. Part B* 2006, 38, 563–576.
- Hansen 1969 Hansen, C. M. The Universality Of The Solubility Parameters. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1969, 8, 2–11.
- Hansen 2000 Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters, A User's Handbook*, Crc Press, Boca Raton, Fl, 2000.
- Hansen 2004 Hansen, C. M. 50 Years With Solubility Parameters-Past And Future. *Prog. Org. Coatings* 2004, 51, 77–84.
- Heriot 2005 Heriot, S. Y.; Jones, R. A. L. An Interfacial Instability In A Transient Wetting Layer Leads To Lateral Phase Separation In Thin Spin-Cast Polymer-Blend Films. *Nat. Mater.* 2005, 4, 782–786.
- Hirai 2010 Hirai, Y.; Yabu, H.; Matsuo, Y.; Ijio, K.; Shimomura, M. Preparation Of Self-Organized Porous Polymer Masks For Si Dry Etching. *Macromol. Symp.* 2010, 295, 77–80.
- Hu 2012 Hu, Z.; Zhang, J.; Xiong, S.; Zhao, Y. Performance Of Polymer Solar Cells Fabricated By Dip Coating Process. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2012, 99, 221–225.
- Huang 2007 Huang, J.; Fan, R.; Connor, S.; Yang, P. One-Step Patterning Of Aligned Nanowire Arrays By Programmed Dip-Coating. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007, 46, 2414–2417.
- Huang 2012 Huang, C.; Moosmann, M.; Jin, J.; Heiler, T.; Walheim, S.; Schimmel, T. Polymer Blend Lithography: A Versatile Method To Fabricate Nanopatterned Self-Assembled Monolayers. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2012, 3, 620–628.

- Huang 2013 Huang, Y.-C.; Chia, H.-C.; Chuang, C.-M.; Tsao, C.-S.; Chen, C.-Y.; Su, W.-F. Facile Hot Solvent Vapor Annealing For High Performance Polymer Solar Cell Using Spray Process. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2013, 114, 24–30.
- Huang 2015 Huang, L.; Hu, Z.; Zhang, K.; Chen, P.; Zhu, Y. Dip-Coating Of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene): Poly(Styrene-sulfonate) Anodes For Efficient Polymer Solar Cells. *Thin Solid Films* 2015, 578, 161–166.
- Huraux 2007 Huraux, K.; Narita, T.; Frétagny, C.; Lequeux, F. Solution Drying And Phase Separation Morphology Of Polyacrylamide / Poly(Ethylene Glycol) / Water System. *Macromolecules* 2007, 40, 8336–8341.
- Jones 2011 Jones, B. H.; Cheng, K.; Holmes, R. J.; Lodge, T. P. Nanoporous Polyethylene Thin Films Templated By Polymeric Bicontinuous Microemulsions: Evolution Of Morphology On Non-Neutral Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 4101–4111.
- Kajiyama 1995 Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Takahara, A. Depth Dependence Of The Surface Glass Transition Temperature Of A Poly(Styrene-Block-Methyl Methacrylate) Diblock Copolymer Film On The Basis Of Temperature-Dependent X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Macromolecules* 1995, 28, 3482–3484.
- Krausch 1993 Krausch, G.; Dai, C.-A.; Kramer, E. J.; Markot, J. F.; Bates, F. S. Interference Of Spinodale Waves In Thin Polymer Films. *Macromolecules* 1993, 26, 5566–5571.
- Krausch 1995 Krausch, G. Surface Induced Self Assembly In Thin Polymer Films. *Mater. Sci. Eng.* 1995, R14, 1–94.
- Kuo 2009 Kuo, C.-Y.; Chen, Y.-Y.; Lu, S.-Y. A Facile Route To Create Surface Porous Polymer Films Via Phase Separation For Antireflection Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2009, 1, 72–75.
- Landau 1942 Landau, L.; Levich, B. Dragging Of A Liquid By A Moving Plate. *ACTA Physicochim. U.R.S.S.* 1942, XVII, 141–153.
- Leung 2009 Leung, B. O.; Hitchcock, A. P.; Brash, J. L.; Scholl, A.; Doran, A. Phase Segregation In Polystyrene - Polylactide Blends. *Macromolecules* 2009, 42, 1679–1684.

- Li 2004 Li, X.; Han, Y.; An, L. Annealing Effects On The Surface Morphologies Of Thin PS / PMMA Blend Films With Different Film Thickness. *Appl. Surf. Sci.* 2004, 230, 115–124.
- Li 2005 Li, Y.; Xuming, X.; Qi, Z.; Liming, T. Formation Of Cylindrical Phase Structure In PMMA / HBP Polymer Blend Films. *Polymer*. 2005, 46, 12004–12009.
- Li 2009 Li, H.-M.; Wang, Z.; Chen, X.-C.; Xie, Z.-D.; Shu, D.-J.; Wang, M.; Peng, R.-W.; Ming, N.-B. Influence Of Weight Ratio In Polymer Blend Film On The Phase Separation Structure And Its Optical Properties. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2009, 45, 20501.
- Li 2011 Li, X.; Xue, L.; Han, Y. Broadband Antireflection Of Block Copolymer / Homopolymer Blend Films With Gradient Refractive Index Structures. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 5817–5826.
- Li 2013 Li, X.; Yu, X.; Han, Y. Polymer Thin Films For Antireflection Coatings. *J. Mater. Chem. C* 2013, 1, 2266–2285.
- Lim 2005 Lim, J. Y.; Hansen, J. C.; Siedlecki, C. A; Hengstebeck, R. W.; Cheng, J.; Winograd, N.; Donahue, H. J. Osteoblast Adhesion On Poly(L-Lactic Acid) / Polystyrene Demixed Thin Film Blends: Effect Of Nanotopography, Surface Chemistry, And Wettability. *Biomacromolecules* 2005, 6, 3319–3327.
- Lindvig 2001 Lindvig, T.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Thermodynamics Of Paint-Related Systems With Engineering Models. *Aiche J.* 2001, 47, 2573–2584.
- Lindvig 2002 Lindvig, T.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. A Flory–Huggins Model Based On The Hansen Solubility Parameters. *Fluid Phase Equilib.* 2002, 203, 247–260.
- Ma 2007 Ma, Y.; Cao, X.; Feng, X.; Ma, Y.; Zou, H. Fabrication Of Super-Hydrophobic Film From PMMA With Intrinsic Water Contact Angle Below 90°. *Polymer* 2007, 48, 7455–7460.
- Ma 2011 Ma, M.; He, Z.; Yang, J.; Wang, Q.; Chen, F.; Wang, K.; Zhang, Q.; Deng, H.; Fu, Q. Vertical Phase Separation And Liquid-Liquid Dewetting Of Thin PS / PCL Blend Films During Spin Coating. *Langmuir* 2011, 27 (3), 1056–1063.
- Maleki 2011 Maleki, M.; Reyssat, M.; Restagno, F.; Quéré, D.; Clanet, C. Landau-Levich Menisci. *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 354, 359–363.

- Matsui 2013 Matsui, Y.; Liu, C.; Abdallah, J. A.; Tseng, C.; Xu, Y.; Colburn, M. Pattern Scaling Of Holes, Bars, And Trenches With Directed Self-Assembly Using Polymer Blend. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2013, 26, 59–63.
- McNeill 2012 McNeill, C. R. Morphology Of All-Polymer Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5653–5667.
- Meiners 1997 Meiners, J. C.; Quintel-Ritzi, A.; Mlynek, J. Adsorption Of Block-Copolymer Micelles From A Selective Solvent. *Macromolecules* 1997, 30, 4945–4951.
- Michels 2013 Michels, J. J.; Moons, E. Simulation Of Surface-Directed Phase Separation In A Solution-Processed Polymer / PCBM Blend. *Macromolecules* 2013, 46, 8693–8701.
- Minegishi 2012 Minegishi, S.; Anno, Y.; Namie, Y.; Nagai, T. Directed Self Assembly Materials For Hole Patterning. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2012, 25, 21–25.
- Minegishi 2013 Minegishi, S.; Namie, Y.; Izumi, K.; Anno, Y.; Buch, X. Directed Self Assembly Material Development For Fine Patterning And Pattern Repair. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2013, 26, 27–30.
- Mokarian-Tabari 2010 Mokarian-Tabari, P.; Geoghegan, M.; Howse, J. R.; Heriot, S. Y.; Thompson, R. L.; Jones, R. A L. Quantitative Evaluation Of Evaporation Rate During Spin-Coating Of Polymer Blend Films: Control Of Film Structure Through Defined-Atmosphere Solvent-Casting. *Eur. Phys. J. E. Soft Matter* 2010, 33, 283–289.
- Morita 2001 Morita, H.; Kawakatsu, T.; Doi, M. Dynamic Density Functional Study On The Structure Of Thin Polymer Blend Films With A Free Surface. *Macromolecules* 2001, 34, 8777–8783.
- Motaung 2010 Motaung, D. E.; Malgas, G. F.; Arendse, C. J.; Malwela, T. Investigation Of The Effects Of Substrate Annealing On The Properties Of Polymer Blends. *Mater. Chem. Phys.* 2010, 124, 208–216.
- Müller-Buschbaum 2000 Müller-Buschbaum, P.; Gutmann, J. S.; Stamm, M. Influence Of Blend Composition On Phase Separation And Dewetting Of Thin Polymer Blend Films. *Macromolecules* 2000, 33, 4886–4895.
- Müller-Buschbaum 2001 Müller-Buschbaum, P.; Gutmann, J. S.; Wolkenhauer, M.; Kraus, J.; Stamm, M.; Smilgies, D.; Petry, W. Solvent-Induced Surface Morphology Of Thin Polymer Films. *Macromolecules* 2001, 34, 1369–1375.

- Nguyen 2012 Nguyen, T. H. Films Minces De Copolymères À Blocs Pour La Réalisation De Gabarits À Porosité Contrôlée. Thèse, 2012.
- Ogawa 2008 Ogawa, H.; Kanaya, T.; Nishida, K.; Matsuba, G. Phase Separation And Dewetting In Polystyrene / Poly(Vinyl Methyl Ether) Blend Thin Films In A Wide Thickness Range. *Polymer*. 2008, 49, 254–262.
- Orme 2002 Orme, C. J.; Harrup, M. K.; Mccoy, J. D.; Weinkauff, D. H.; Stewart, F. F. Pervaporation Of Water–Dye , Alcohol–Dye , And Water–Alcohol Mixtures Using A Polyphosphazene Membrane. *J. Memb. Sci.* 2002, 197, 89–101.
- Ouyang 2005 Ouyang, H.; Christophersen, M.; Viard, R.; Miller, B. L.; Fauchet, P. M. Macroporous Silicon Microcavities For Macromolecule Detection. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1851–1859.
- Özdemir 2007 Özdemir, C.; Güner, A. Solubility Profiles Of Poly(Ethylene Glycol) / Solvent Systems, I: Qualitative Comparison Of Solubility Parameter Approaches. *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 3068–3093.
- Paul 1978 Paul, D.R.; Newan, S. *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1978.
- Raczkowska 2003 Raczkowska, J.; Rysz, J.; Budkowski, A.; Lekki, J.; Lekka, M.; Bernasik, A.; Kowalski, K.; Czuba, P. Surface Patterns In Solvent-Cast Polymer Blend Films Analyzed With An Integral-Geometry Approach. *Macromolecules* 2003, 36, 2419–2427.
- Radhakrishnan 1994 Radhakrishnan, S.; Saini, D. R. Structure And Dielectric Properties Of Poly (Vinyl Chloride) Thermoplastic Elastomer Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 52, 1577–1586.
- Rasband 2012 Rasband, W. S. *Image J: U.S. National Institutes Of Health*, Bethesda, Maryland, USA, 2012.
- Reich 1981 Reich, S.; Cohen, Y. Phase Separation Of Polymer Blends In Thin Films. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981, 19, 1255–1267.
- Roland 2012 a Roland, S.; Prud'homme, R. E.; Bazuin, C. G. Morphology, Thickness, And Composition Evolution In Supramolecular Block Copolymer Films Over A Wide Range Of Dip-Coating Rates. *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 973–976.

- Roland 2012 b Roland, S.; Gaspard, D.; Prud'homme, R. E.; Bazuin, C. G. Morphology Evolution In Slowly Dip-Coated Supramolecular PS-b-P4VP Thin Films. *Macromolecules* 2012, 45, 5463–5476.
- Roland 2015 Roland, S.; Gamys, C. G.; Grosrenaud, J.; Boissé, S.; Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Bazuin, C. G. Solvent Influence On Thickness, Composition, And Morphology Variation With Dip-Coating Rate In Supramolecular PS-b-P4VP Thin Films. *Macromolecules* 2015, 48, 4823–4834.
- Roy 2015 Roy, S.; Sharma, A. Self-Organized Morphological Evolution And Dewetting In Solvent Vapor Annealing Of Spin Coated Polymer Blend Nanostructures. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 449, 215–225.
- Schmidt-Hansberg 2011 Schmidt-Hansberg, B.; Sanyal, M.; Klein, M. F. G.; Pfaff, M.; Schnabel, N.; Jaiser, S.; Vorobiev, A.; Müller, E.; Colsmann, A.; Scharfer, P.; Gerthsen, D.; Lemmer, U.; Barrena, E.; Schabel, W. Moving Through The Phase Diagram: Morphology Formation In Solution Cast Polymer A Fullerene Blend Films For Organic Solar Cells. *ACS Nano* 2011, 5, 8579–8590.
- Slep 1998 Slep, D.; Asselta, J.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Winesett, D. A.; Smith, A. P.; Ade, H.; Strzhemechny, Y.; Schwarz, S. A.; Sauer, B. B. Phase Separation Of Polystyrene And Bromo - Polystyrene Mixtures In Equilibrium Structures In Thin Films. *Langmuir* 1998, 14, 4860–4864.
- Spiers 1974 Spiers, R. P.; Subbaraman, C. V; Wilkinson, W. L. Free Coating Of A Newtonian Liquid Onto A Vertical Surface. *Chem. Engineering Sci.* 1974, 29, 389–396.
- Strawhecker 2001 Strawhecker, K. E.; Kumar, S. K.; Douglas, J. F.; Karim, A. The Critical Role Of Solvent Evaporation On The Roughness Of Spin-Cast Polymer Films. *Macromolecules* 2001, 34, 4669–4672.
- Sung 1996 Sung, L.; Karim, A.; Douglas, J. F.; Han, C. C. Dimensional Crossover In The Phase Separation Kinetics Of Thin Polymer Blend Films, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 76, 4368-4371.
- Tanaka 1995 Tanaka, K.; Yoon, J.-S.; Takahara, A.; Kajiyama, T. Ultrathinning-Induced Surface Phase Separation Of Polystyrene / Poly(Vinyl Methyl Ether) Blend Film. *Macromolecules* 1995, 28, 934–938.

- Tanaka 1996 Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T. Film Thickness Dependence Of The Surface Structure Of Immiscible Polystyrene / Poly(Methyl Methacrylate) Blends. *Macromolecules* 1996, 29, 3232–3239.
- Tanaka 1998 Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T. Surface Molecular Aggregation Structure And Surface Molecular Motions Of High-Molecular-Weight Polystyrene / Low-Molecular-Weight Poly (Methyl Methacrylate) Blend Films. *Macromolecules* 1998, 31, 863–869.
- Tang 1991 Tang, H.; Freed, K. F. Interfacial Studies Of Incompressible Binary Blends. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 6307.
- Ton-That 2000 Ton-That, C.; Shard, A. G.; Daley, R.; Bradley, R. H. Effects Of Annealing On The Surface Composition And Morphology Of PS / PMMA Blend. *Macromolecules* 2000, 33, 8453–8459.
- Ton-That 2001 Ton-That, C.; Shard, A. G.; Teare, D. O. H.; Bradley, R. H. XPS And AFM Surface Studies Of Solvent-Cast PS / PMMA Blends. *Polymer*. 2001, 42, 1121–1129.
- Ton-That 2002 Ton-That, C.; Shard, A. G.; Bradley, R. H. Surface Feature Size Of Spin Cast PS / PMMA Blends. *Polymer*. 2002, 43, 4973–4977.
- Uchiyama 2012 Uchiyama, H.; Shimaoka, D.; Kozuka, H. Spontaneous Pattern Formation Based On The Coffee-Ring Effect For Organic–Inorganic Hybrid Films Prepared By Dip-Coating: Effects Of Temperature During Deposition. *Soft Matter* 2012, 8, 11318–11322.
- Veenstra 2004 Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Koetse, M. M.; Sweelssen, J.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Schoo, H. F. M.; Yang, X.; Alexeev, A.; Loos, J.; Schubert, U. S.; Wienk, M. M. Photovoltaic Properties Of A Conjugated Polymer Blend Of MDMO - PPV And PCNEPV. *Chem. Mater.* 2004, 16, 2503–2508.
- Vital 2015 Vital, A.; Vayer, M.; Sinturel, C.; Tillocher, T.; Lefaucheux, P.; Dussart, R. Polymer Masks For Structured Surface And Plasma Etching. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 332, 237–246.
- Walheim 1997 Walheim, S.; Boltau, M.; Mlynek, J.; Krausch, G.; Steiner, U. Structure Formation Via Polymer Demixing In Spin-Cast Films. *Macromolecules* 1997, 30, 4995–5003.
- Walheim 1999 Walheim, S.; Schäffer, E.; Mlynek, J.; Steiner, U. Nanophase-Separated Polymer Films As High-Performance Antireflection Coatings. *Science* 1999, 283, 520–523.

- Wang, H.; Composto, R. J. Thin Film Polymer Blends Undergoing Phase Separation And Wetting: Identification Of Early, Intermediate, And Late Stages. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 10386.
- Wang, H.; Composto, R. J. Wetting And Phase Separation In Polymer Blend Films: Identification Of Four Thickness Regimes With Distinct Morphological Pathways. *Interface Sci.* 2003, 11, 237–248.
- Watanabe, H.; Ohzono, T.; Kunitake, T. Fabrication Of Large, Robust Nanomembranes From Diverse, Cross-Linked Polymeric Materials. *Macromolecules* 2007, 40, 1369–1371.
- Winesett, D. A.; Ade, H.; Sokolov, J.; Rafailovich, M.; Zhu, S. Substrate Dependence Of Morphology In Thin Film Polymer Blends Of Polystyrene And Poly(Methyl Methacrylate). *Polym. Int.* 2000, 49, 458–462.
- Wu, Y.; Olynick, D. L.; Goodyear, A.; Peroz, C.; Dhuey, S.; Liang, X.; Cabrini, S. Cryogenic Etching Of Nano-Scale Silicon Trenches With Resist Masks. *Microelectron. Eng.* 2011, 88, 2785–2789.
- Xue, L.; Zhang, J.; Han, Y. Phase Separation Induced Ordered Patterns In Thin Polymer Blend Films. *Prog. Polym. Sci.* 2012, 37, 564–594.
- Yamaguchi, T.; Nakao, S.; Kimura, S. Solubility And Pervaporation Properties Of The Filling-Polymerized Membrane Prepared By Plasma-Graft Polymerization For Pervaporation Of Organic-Liquid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 1914–1919.
- Yim, K.-H.; Doherty, W. J.; Salaneck, W. R.; Murphy, C. E.; Friend, R. H.; Kim, J.-S. Phase-Separated Thin Film Structures For Efficient Polymer Blend Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* 2010, 10, 385–392.
- You, J.; Zhang, S.; Huang, G.; Shi, T.; Li, Y. Solvent Annealing Induced Phase Separation And Dewetting In PMMA / SAN Blend Film: Film Thickness And Solvent Dependence. *J. Chem. Phys.* 2013, 138, 244907.
- Zhang, S.; Zhu, Y.; Shi, T.; Zhao, H.; You, J.; Li, Y. Selective Solvent Annealing Induced Phase Separation And Dewetting In PMMA / SAN Blend Ultrathin Films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2014, 52, 1243–1251.

Chapitre II : Utilisation des films de polymères en masques pour la gravure

II. 1. Introduction

Deux méthodes de gravure du silicium existent soit la gravure humide soit la gravure sèche dite gravure plasma. La gravure humide consiste à graver le silicium en l'immergeant dans des bains. Cette méthode était couramment utilisée pour son faible coût et sa facilité de mise en œuvre. Cependant, les rapports d'aspect obtenus (rapport de la profondeur sur l'ouverture du domaine) sont bien inférieurs à 1 et les profils ne présentent pas une direction préférentielle de gravure : ils sont isotropes [Plummer 2000]. Avec les enjeux de miniaturisation des systèmes embarqués, afin de les rendre plus performants et de diminuer leur coût de fabrication, une gravure anisotrope avec de forts rapports d'aspect sont devenus nécessaires. En effet, une gravure isotrope entraînerait une jonction des motifs. Ainsi, l'utilisation de la deuxième voie de gravure par plasma est primordiale. Elle consiste à exposer le substrat à des gaz réactifs. Grâce à cette technique, il est possible de créer des profils avec un fort rapport d'aspect, mais également avec des parois verticales et lisses. Elle permet donc de graver des structures micrométriques voire nanométriques [Henry 2009], [Girardot 2014]. La gravure de motifs sub-micrométriques ou nanométriques ne doit présenter aucun défaut de parois contrairement à des motifs plus grands où des défauts peuvent être tolérés. Le procédé de gravure employé doit donc être optimisé très précisément.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord définir les termes employés pour caractériser la gravure et ces défauts ainsi que différentes méthodes de gravure profonde du silicium. Une partie sur l'obtention et la gravure des masques de polymère est ensuite développée. Les procédés de gravure retenus pour graver le silicium au travers de ces masques sont optimisés et comparés afin de déterminer le procédé présentant des profils sans défaut (partie II.2.). La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la résistance des masques à la gravure que ce soit un masque par rapport à différents procédés ou par rapport à différents masques gravés par un procédé (partie II.3). A la fin de ce chapitre, nous serons donc capables de conclure sur le procédé et le masque à choisir afin d'obtenir une gravure avec un rapport d'aspect (profondeur sur l'ouverture du motif) et une sélectivité (vitesse de gravure du silicium par rapport à celle du masque) les plus grands.

II.1.1. Terminologie pour caractériser un profil de gravure

Cette partie permet d'expliciter brièvement les principaux termes permettant de caractériser un profil de gravure mais également les défauts de gravure qui peuvent être rencontrés. Dans notre cas, une gravure idéale doit posséder un fort rapport d'aspect (profondeur de gravure sur ouverture du domaine) avec des parois verticales et sans défaut.

II.1.1.1. Grandeurs caractérisant une gravure

Anisotropie :

Une gravure est dite isotrope lorsque la vitesse de gravure est la même dans les trois dimensions de l'espace. Par opposition, une gravure anisotrope, traduit une gravure dans une direction préférentielle (souvent verticale). Deux exemples de gravure isotrope et anisotrope sont donnés en figure II.1.

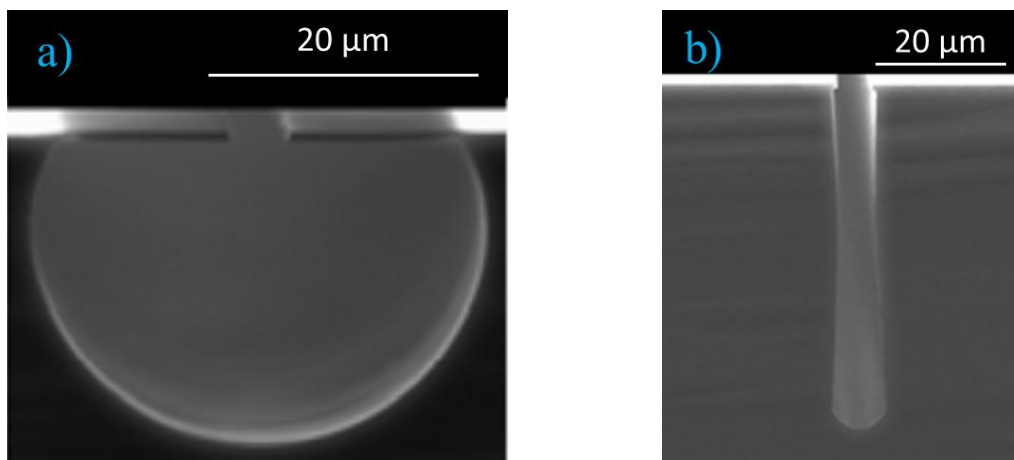


Figure II.1 : profils de gravure a) isotrope ; b) anisotrope. Source [Dussart 2014].

Vitesse de gravure :

La vitesse de gravure (V_G) ($\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$) est le rapport de la profondeur (P) (nm) sur le temps du procédé (t_G) (min) (équation II. 1). La vitesse de gravure, ainsi définie, est moyenne.

$$V_G = \frac{P}{t_G} \quad (\text{équation II. 1})$$

Cette vitesse de gravure peut être calculée pour le silicium mais également pour le masque. En réalisant différents temps de gravure, l'évolution de la vitesse de gravure en fonction de la durée du plasma pourra donc être déterminée et nous obtiendrons ainsi une cinétique de gravure.

Rapport d'aspect :

Le rapport d'aspect (AR) est le rapport de la profondeur (P) sur l'ouverture (O) du domaine (équation II. 2). Si le domaine est un trou, l'ouverture correspond au diamètre gravé. Dans le cas des masques de polymère, une distribution de la taille des domaines en forme de gaussienne est observée. Afin de pouvoir comparer une gravure à une autre, un diamètre de 180 nm est choisi. En effet, dans la gravure par procédé cryogénique standard, l'effet d'ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching) est accentué en dessous de ce diamètre. Ce choix permet donc de rendre compte du plus fort AR pour une gravure donnée.

$$AR = \frac{P}{O} \quad (\text{équation II. 2})$$

Sélectivité :

La sélectivité (S) est le rapport entre la vitesse de gravure du substrat ($V_{G \text{ substrat}}$) sur celle du masque ($V_{G \text{ masque}}$) (équation II. 3). Le masque devra être choisi de façon à minimiser sa gravure devant celle du substrat. Cela se traduira par une sélectivité élevée.

$$S = \frac{V_{G \text{ substrat}}}{V_{G \text{ masque}}} \quad (\text{équation II. 3})$$

Inclinaison des pentes :

Si les parois des domaines ne sont pas verticales, les structures vont alors soit se fermer soit s'ouvrir. Les termes de pentes positive et négative sont alors respectivement utilisés.

II.1.1.2. Principaux défauts de gravure

Undercut :

Ce défaut correspond à une gravure sous masque (figure II.2 a, c). Il induit donc une ouverture gravée plus grande que celle du masque. Ainsi, le rapport d'aspect va être diminué.

Bowing :

Ce défaut correspond à un bombage des parois sur le haut du motif (figure II.2 b, d).

Scalloping :

Ce défaut correspond à une dentelure des parois (figure II.2 e, g). Il est principalement rencontré avec des procédés alternant des étapes de gravure et de passivation.

Microstructures colonnaires :

Ce défaut appelé 'black silicon' correspond à l'apparition de micro-masquage au fond des domaines. Ce micro-masquage conduit à des zones gravées en fond de motif à différentes vitesses à cause de la surpassivation [Dussart 2014]. Cela donne donc des structures colonnaires (CMS) (figure II.2 f, h).

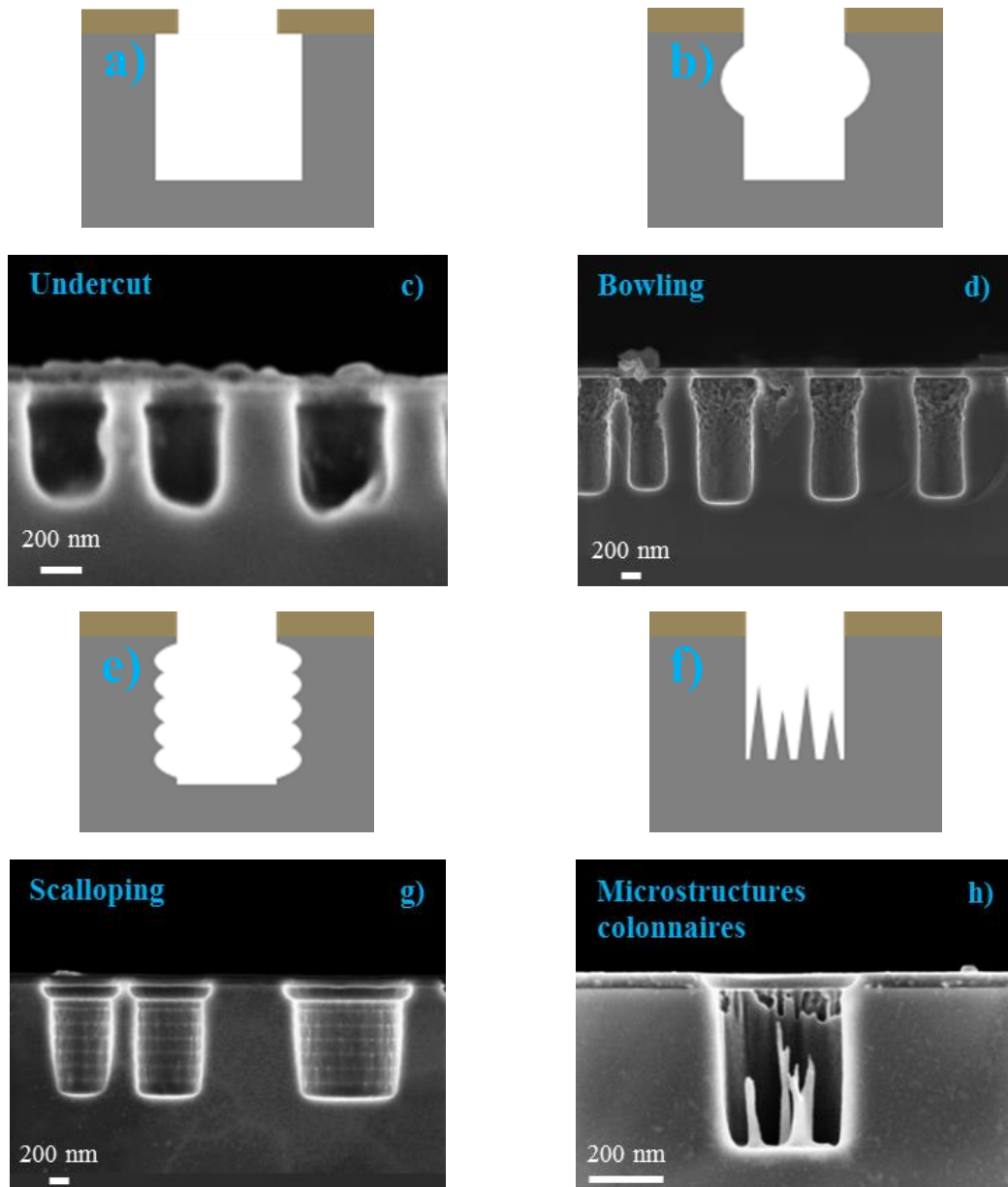


Figure II.2 : Schémas et images MEB représentant : (a), (c) un undercut ; (b), (d) un bowling ; (e), (g) un scalloping ; (f), (h) des microstructures colonnaires.

II.1.2. Méthodes de gravure profonde du silicium

II.1.2.1. Procédés Bosch et Pseudo-Bosch

Le procédé Bosch a été breveté par Lärmer et Schilp en 1994. Le nom de ce procédé vient du nom de la société pour laquelle les inventeurs travaillaient [Lärmer 1996]. Ce procédé se déroule à température ambiante. Il consiste en l'alternance d'étapes de gravures plasma isotropes et d'étapes de polymérisation [Lärmer 1996], [Laermer 1999], [Walker 2001], [McAuley 2001]. Les étapes de gravure sont réalisées à l'aide de SF_6 (figure II.3 a étapes 1, 3 et 5). Le plasma permet de générer des radicaux de fluor qui possèdent une forte électronégativité. Ils ont, ainsi, une réactivité importante et s'adsorbent à la surface du silicium à une probabilité de 10 % [Rangelow 2001], [Ninomiya 1985]. Le produit de gravure majoritaire est le SiF_4 qui est volatil jusqu'à -86°C [Cardinaud 2000]. Cette propriété permet une désorption du SiF_4 sans chauffage. Pour les étapes de passivation, les gaz utilisés sont fluorocarbonés (C_4F_8 , CF_4 , C_2F_6 ou CHF_3) [Lärmer 1996]. Ces étapes consistent à déposer une couche de polymère CF_x sur les parois des motifs gravés (figure II.3 a étapes 2 et 4). Cette couche n'étant pas attaquée par les radicaux fluorés, elle ne pourra donc être enlevée que par le bombardement ionique. Elle permettra donc de protéger les parois verticales des motifs à graver et de limiter la gravure latérale. En alternant ces deux étapes, une gravure anisotrope est obtenue (figure II.3 a).

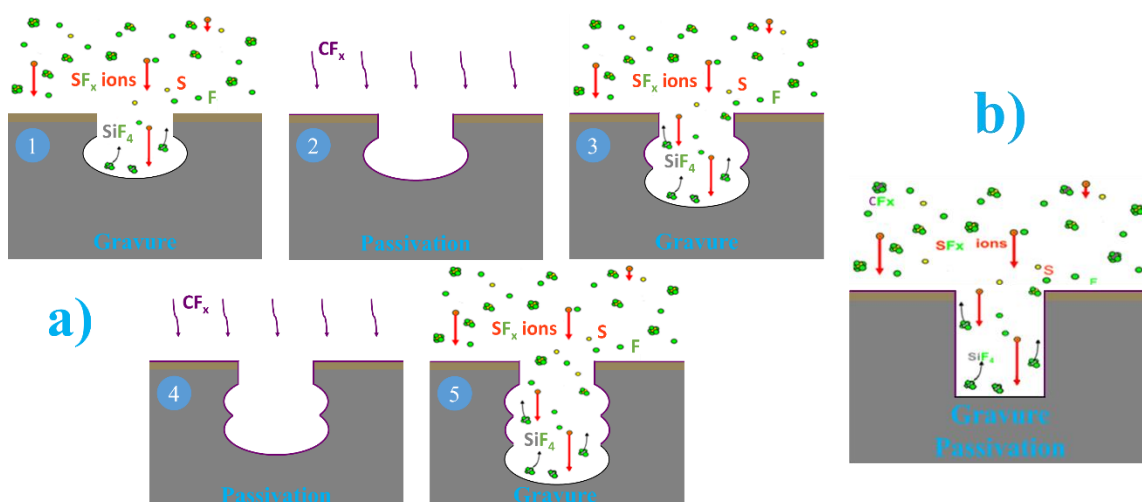


Figure II.3 : Schéma de principe de gravure par procédés (a) Bosch (b) Pseudo-Bosch.

Chaque étape de gravure et de passivation est de courte durée (quelques secondes). Ces alternances rapides permettent de réduire la taille des cavités isotropes. En effet, le fait de réaliser une étape de gravure courte permet d'obtenir de plus petites cavités isotropes que pour un temps plus long. Ainsi, l'alternance des étapes de gravure et de passivation sur de courtes durées permet d'obtenir un grand nombre de cavités plus faiblement isotropes. Cependant, même en réduisant l'alternance des étapes, un scalloping (figure II.2 e, g) n'est pas diminué en dessous de quelques dizaines de nanomètres **[Marty 2005]**. Cette rugosité est trop importante pour graver des domaines d'une centaine de nanomètres de diamètre. Une alternative est le procédé Pseudo-Bosch. Il est basé sur la même chimie que le procédé Bosch. La différence consiste à injecter les gaz de gravure et de passivation en même temps. Cela permet d'annuler les défauts de rugosité sur les parois verticales des trous (figure II.3 b). Ce procédé contrairement au procédé Bosch peut être utilisé pour graver des structures sub-micrométriques **[Henry 2009]**, **[Welch 2006]**. Pour ces deux procédés, un problème persiste néanmoins. Le polymère, lors de l'étape de passivation, se dépose aussi bien dans les motifs que sur les parois du réacteur. Ce dépôt induit des dérives de procédés au cours du temps qui se manifestent par des pertes de performance comme une diminution de la vitesse de gravure. Pour retarder et éviter une dérive trop importante, il est nécessaire de nettoyer régulièrement le réacteur en réalisant des plasmas d'O₂ **[Dussart 2014]**.

II.1.2.2. Procédé cryogénique

Les premières gravures cryogéniques de silicium ont été réalisées par Tachi et al. en 1988 [Tachi 1988]. Ce procédé se distingue du procédé Bosch par l'injection simultanée des gaz de gravure et de passivation, comme le procédé Pseudo-Bosch. De plus, comme son nom l'indique, le substrat de silicium est refroidi à température cryogénique (de l'ordre de -90°C). Le gaz de gravure utilisé est le SF_6 et ceux pour la passivation l' O_2 et le SF_6 [Walker 2001], [Bartha 1995], [Gracium 2002]. La température cryogénique ne modifie pas le mécanisme de gravure en SF_6 pur c'est-à-dire que ce gaz grave toujours de façon isotrope le silicium avec comme produit de gravure majoritaire le SiF_4 [Campo 1995]. Grâce aux conditions cryogéniques et l'apport d'oxygène, une couche de passivation SiO_xF_y se forme en continu sur les parois. Deux mécanismes, afin d'expliquer la croissance de cette couche, ont été proposés par Mellhaoui et al. [Mellhaoui 2005]. Le premier propose que les produits de gravure SiF_4 se redéposent sous forme de SiF_x à la surface du silicium et réagissent avec les atomes d'oxygène pour former SiO_xF_y . Le second avance que des atomes de fluor provenant de la dissociation du SF_6 diffusent sur quelques monocouches de silicium et forment des sites SiF_x sur lesquels viennent réagir les radicaux d'oxygène. La gravure latérale est donc fortement diminuée [Bartha 1995], [De Boer 2002], [Gracium 2002]. La gravure verticale quant à elle peut avoir lieu grâce au bombardement ionique qui permet l'élimination ou l'absence de formation de la couche de passivation en fond de motif. La figure II.4 représente le schéma de principe de gravure par procédé cryogénique.

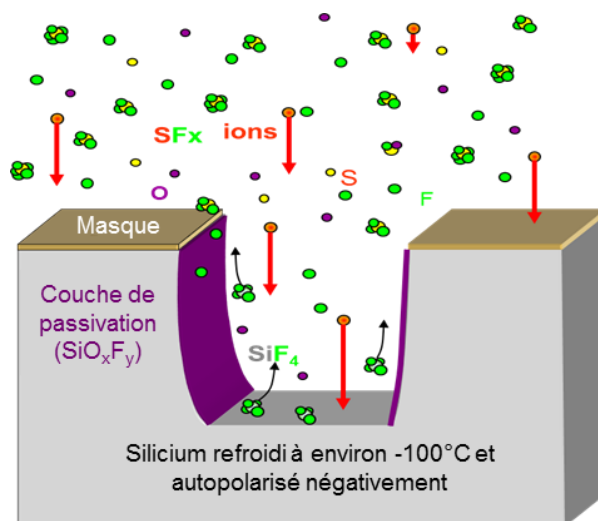


Figure II.4 : Schéma de principe de gravure par procédé cryogénique. Source [Dussart 2014].

L'injection simultanée des gaz de gravure et de passivation permet l'obtention de parois lisses mais également des vitesses de gravure plus élevée que celle du procédé Bosch. De plus, la couche de passivation ne se forme qu'à basse température. Ainsi lorsque l'échantillon est ramené à température ambiante, cette couche n'est plus stable et désorbe sous forme de SiF_4 et d'oxygène qui sont volatils à température ambiante [**Mellhaoui 2005**], [**Dussart 2014**]. Ce procédé contrairement au procédé Bosch ne nécessite donc pas une étape d'élimination de la couche de passivation que ce soit dans le réacteur (elle ne se forme que sur les surfaces froides) ou dans les domaines formés. Une contrainte de ce procédé est la température cryogénique et son contrôle. En effet, une variation de la température du substrat de quelques degrés engendre une modification des profils de gravure (notamment de leur pente) [**Tillocher 2006 a**].

II.1.2.3. Procédé alterné à basse température

Ce procédé, appelé également STiGer Aniso, consiste à réaliser comme le procédé Bosch, des alternances de gravure SF_6 / O_2 et de passivation SiF_4 / O_2 et ce à basse température (autour de -90°C) [Tillocher 2008]. Contrairement au procédé Bosch qui alterne une étape de gravure isotrope avec une étape de passivation, le STiGer Aniso, pour l'étape de gravure, possède la même chimie que le procédé cryogénique. Ainsi, l'étape de gravure seule conserve tout de même un caractère anisotrope. De plus, le SiF_4 jouerait un rôle important dans la formation de la couche de passivation. En effet, ce gaz est le principal produit de gravure pour le procédé cryogénique. Les radicaux SiF_x formés par sa dissociation adsorbent à la surface du silicium et réagiraient avec les atomes d'oxygène pour former la couche de passivation SiO_xF_y [Zhang 2004], [Dussart 2014]. Il est donc intéressant d'utiliser ce gaz avec l' O_2 pour renforcer la couche de passivation. Comme le procédé Bosch, un défaut de scalloping, dû à l'alternance des étapes, apparaît. Comme il sera montré dans la partie II.2.2., ce défaut peut être minimisé en ajustant le ratio SiF_4 / O_2 . La figure II.5 représente le schéma de principe du procédé de gravure STiGer Aniso.

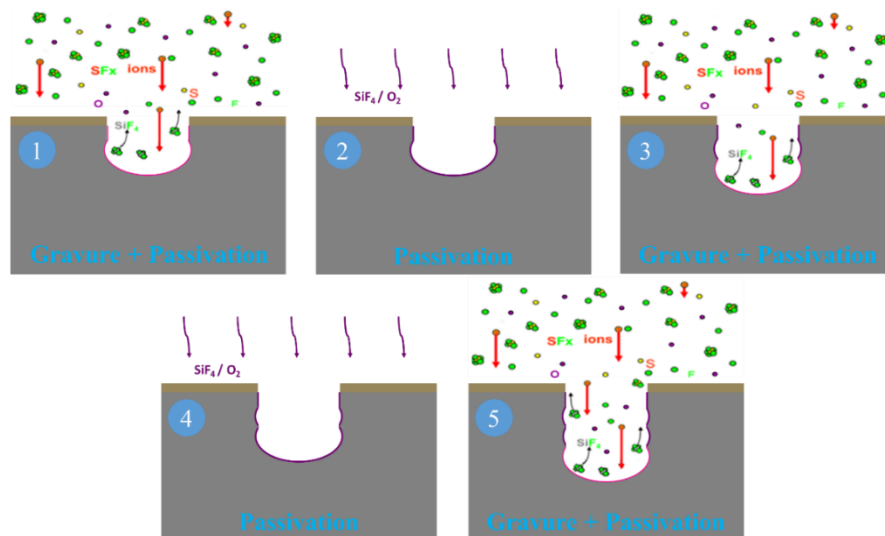


Figure II.5 : Schéma de principe de gravure par procédé STiGer Aniso.

Ce procédé a pour principal avantage de renforcer la couche de passivation SiO_xF_y et de rendre le procédé moins sensible à la fluctuation de température et donc plus robuste [Dussart 2014]. De plus, comme le procédé de gravure cryogénique standard, la couche de passivation n'est stable qu'à basse température et ne pollue donc ni le réacteur ni l'échantillon.

II.1.3. Obtention et gravure des masques de polymère

II.1.3.1. Obtention des masques de polymère à partir des films

Dans le précédent chapitre, il a été démontré qu'il est possible d'obtenir, après plusieurs étapes, des domaines cylindriques traversants. Pour cela, une solution d'homopolymères dissous dans le 1,2-dichloroéthane à une concentration de 15 mg.mL^{-1} est déposée par spin-coating. Un film mince d'homopolymères avec une épaisseur d'environ 80 nm est ainsi obtenu. Ce film est déposé dans une boîte en téflon d'un volume de 50 mL au sein de laquelle un volume de THF de 5 mL est placé. Une exposition aux vapeurs de THF pendant 5 min permet l'obtention de domaines cylindriques traversants. Ainsi, pour un mélange PS / PLA avec 70 % de PS, nommé PS / PLA, des domaines discrets cylindriques de PLA entourés d'une matrice de PS sont obtenus (figure II.6 a, d). Inversement, pour un mélange PS / PLA avec 70 % de PLA, nommé PLA / PS, des domaines discrets de PS avec une matrice de PLA sont réalisés (figure II.6 g, j).

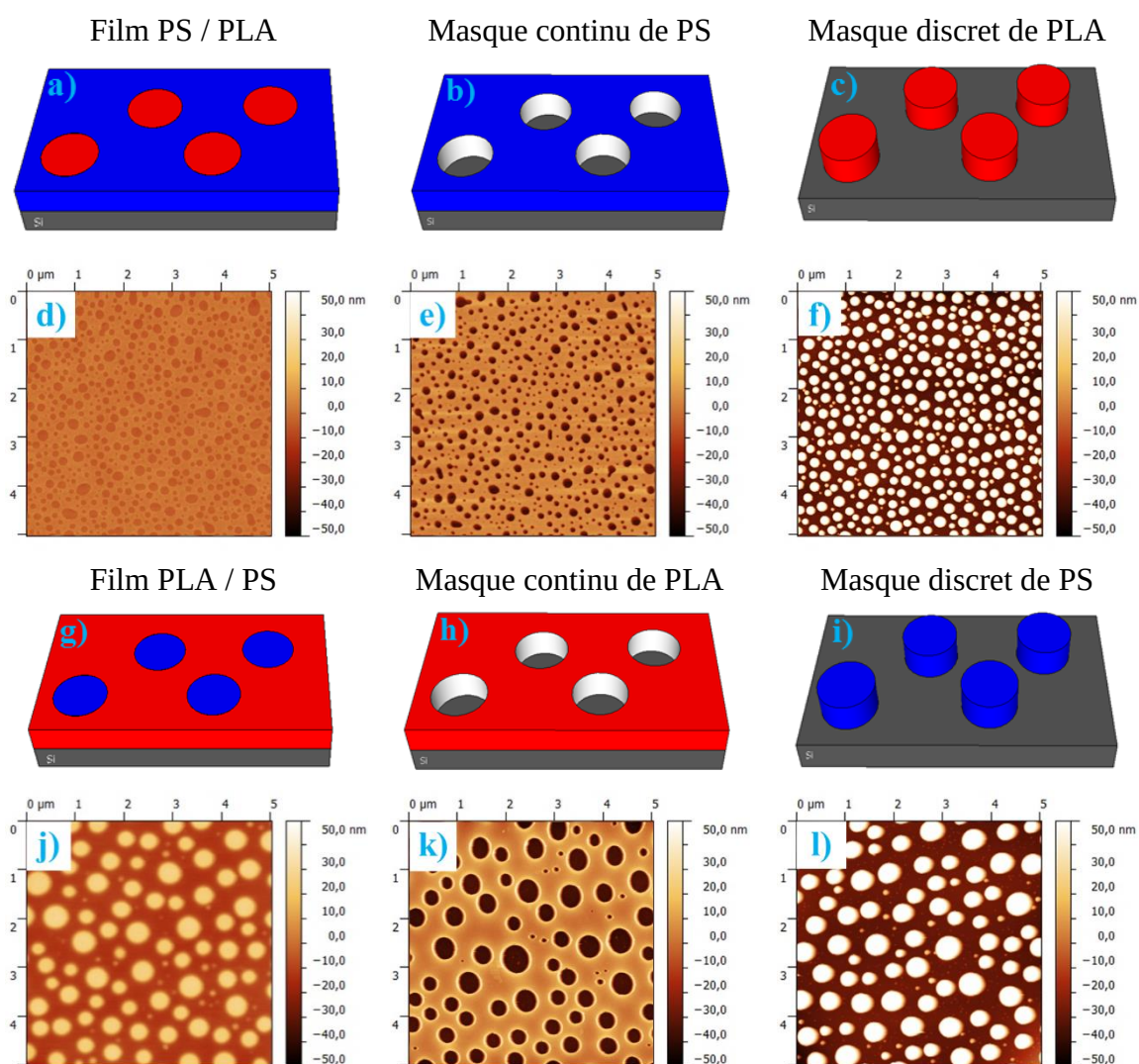


Figure II.6 : Schémas, avec en bleu le PS et en rouge le PLA, et images AFM de taille $5 \times 5 \mu\text{m}$ associées (a), (d) du film PS / PLA ; (b), (e) du masque continu PS ; (c), (f) du masque discret PLA ; (g), (j) du film PLA / PS ; (h), (k) du masque continu PLA ; (i), (l) du masque discret PS.

A partir de ces films, il est possible de générer deux types de masques soit continus soit discrets. Pour obtenir le premier type de masque, il faut éliminer le polymère minoritaire avec un solvant sélectif. Comme il a été montré dans le chapitre I.2, un solvant sélectif de PLA est l'acide acétique. Pour le PS, il s'agit du tétrachloroéthylène. Ainsi, en éliminant le polymère minoritaire, une matrice continue perforée est obtenue (figure II.6 b, e, h, k). Inversement, pour obtenir le second type de masque, une élimination sélective du polymère majoritaire est réalisée. Des domaines discrets cylindriques en forme de piliers de polymère sont alors obtenus (figure II.6 c, f, i, l).

II.1.3.2. Dispositif de gravure du silicium au travers des masques

Le dispositif de gravure utilisé est une Alcatel 601 E. Il s'agit d'un réacteur plasma RF à couplage inductif autrement appelé Inductively Coupled Plasma (ICP). Ce type de réacteur présente l'avantage de pouvoir découpler la densité et l'énergie des ions. C'est la raison pour laquelle il est classiquement utilisé pour la gravure profonde du silicium [Aachboun 2000], [Dussart 2014]. La première partie du réacteur correspond à la source plasma. Elle est constituée d'une antenne monospire entourant un tube diélectrique d'alumine. Les gaz sont injectés en haut de la source. Un fort courant RF parcourt l'antenne afin de créer le plasma. Ainsi, un courant RF d'électrons circulant dans le sens opposé à celui des spires est créé. Une chambre de diffusion est placée en dessous de la source. Dans cet espace et en exceptant la puissance RF du porte-substrat, le plasma n'est pas entretenu. Comme les wafers sont situés en bas de cette chambre, le plasma s'homogénéise avant d'atteindre l'échantillon. Le porte-substrat est autopolarisé avec un générateur RF, ce qui permet de modifier l'énergie des ions qui atteignent la surface. Des boîtes d'accord entre le générateur et l'antenne et entre le générateur et le porte-substrat permettent l'adaptation de l'impédance. La régulation du porte-substrat est assurée par un élément chauffant et un flux d'azote liquide qui assure le refroidissement. Un travail à des températures cryogéniques est donc possible. La figure II.7 représente un schéma du réacteur ainsi que des photographies de l'Alcatel 601 E. Dans la thèse de T. Tillocher, l'appareillage est plus amplement détaillé ainsi que dans les articles d'Aachboun et al., ou encore, de Tillocher et al. [Tillocher 2006 a], [Aachboun 1999], [Tillocher 2006 b].

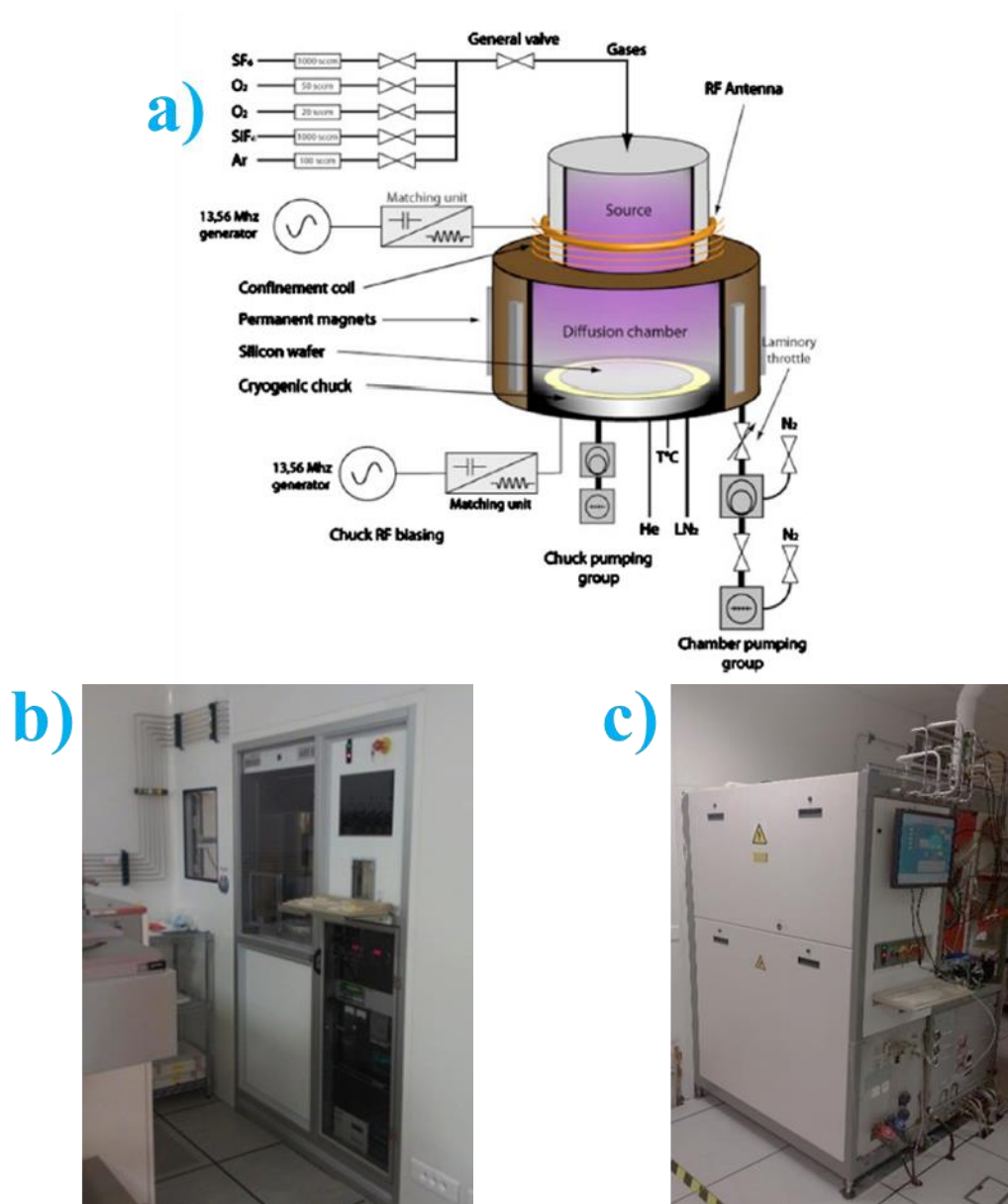


Figure II.7 : (a) Schéma du réacteur (source [Tillocher 2006 a]) ; photographies (b) de la façade dans la salle blanche ; (c) de l'arrière hors salle blanche de l'Alcatel 601 E.

II.1.3.3. Préparation et observation des échantillons

Les échantillons de silicium recouverts d'un masque de polymère ont une dimension de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. La dimension des wafers gravés par l'Alcatel 601 E est de 6''. Il est donc nécessaire de coller les échantillons sur un support possédant une grande sélectivité. Le support est constitué d'un wafer de silicium oxydé thermiquement afin d'obtenir de la silice à sa surface. En effet, dans la littérature, pour un procédé de gravure cryogénique standard, la sélectivité du silicium par rapport à la silice est supérieure à 100 : 1 [Tillocher 2006 a]. Ceci représente une sélectivité élevée et est donc en adéquation avec son utilisation comme support pour l'échantillon.

Une fois la gravure réalisée, les échantillons sont décollés. Les échantillons sont observés sur leurs tranches au microscope électronique à balayage (MEB) afin d'étudier la profondeur de gravure et les éventuels défauts. Pour cela, les échantillons doivent être cassés en deux. Le masque restant ne doit pas être déchiré afin de pouvoir déterminer sa vitesse de gravure et la sélectivité. Un protocole de clivage des échantillons est mis en place. Il consiste à placer quelques secondes les échantillons dans de l'azote liquide afin de geler le masque et à les casser dès leurs sorties. Ce procédé permet de ne pas déchirer le masque et ainsi de l'observer au MEB.

II. 2. Optimisation des procédés de gravure

II.2.1. Gravure cryogénique standard

II.2.1.1. Point de procédé et première optimisation

Un point de procédé avait été mis en place pour des gravures de tranchées de $4\text{ }\mu\text{m}$ de large masqué avec du SiO_2 (figure II.8 a) [Boufnichel 2002]. Ce procédé permet de graver des tranchées à une profondeur de $80\text{ }\mu\text{m}$ en 20 min. Un undercut de $1\text{ }\mu\text{m}$ mais sans bowing est visible sur la figure II.8 a. Les paramètres du procédé sont les suivants :

- Durée : 20 min ou 15 s
- Débit de SF_6 : 200 sccm
- Débit d' O_2 : 15 sccm
- Pression : 3 Pa
- Puissance de la source : 1000 W
- Tension d'autopolarisation : -45 V
- Température du porte-substrat : -115°C

Ce procédé a été appliqué au substrat de silicium masqué de PS perforé obtenu selon la méthode décrite en partie II.1.3.1. La figure II.8 b présente les profils de gravures pour ce masque.

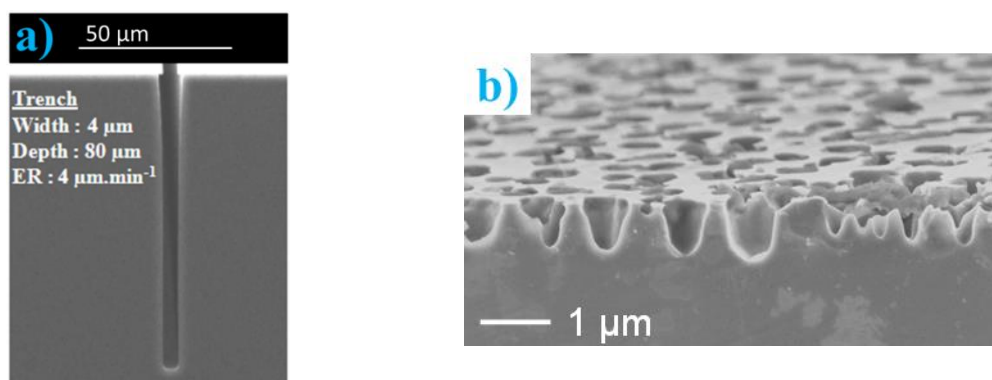


Figure II.8 : Profils de gravure obtenus avec le point de procédé pour (a) une tranchée de $4\text{ }\mu\text{m}$ de large pendant 20 min de gravure (Source [Dussart 2014]) ; (b) des domaines cylindriques d'un diamètre moyen de 500 nm pendant 15 s de gravure.

Comme le montre la figure II.8 b, le masque de PS a été complètement gravé. Il apparaît que ce masque n'a pas une résistance suffisante pour supporter ce procédé. Une

optimisation aussi bien de la sélectivité du silicium par rapport au masque que du procédé est nécessaire.

Pour augmenter cette sélectivité, deux axes peuvent être étudiés :

- La modification chimique du masque
- La modification de la gravure physique (puissance et densité du bombardement ionique)

Des recherches bibliographiques, sur le premier axe, nous ont amenés à nous intéresser au marquage par le ruthénium. En effet, le ruthénium et l'osmium sont connus depuis longtemps comme agents oxydants en particulier pour l'oxydation des composés organiques. D'après la littérature, l'oxyde de ruthénium est un meilleur agent oxydant que l'oxyde d'osmium **[Berkowitz 1958]**, **[Gore 1983]**. Trent et al. ont étudié le marquage au tétroxyde de ruthénium sur de nombreux polymères **[Trent 1983]**. Ils ont montré que le tétroxyde de ruthénium marque les polymères contenant des groupements aromatiques, éther et alcool tels que le poly(styrène), le poly(éthylène oxyde) ou le poly(vinyle alcool), mais ne marque pas les polymères comportant des groupements halogénés et esters tels que le poly(méthyl méthacrylate) ou le poly(acide lactique). Ce marquage préférentiel de certains polymères a en particulier été utilisé pour augmenter le contraste des images pour différents échantillons contenant des polymères et plus particulièrement dans les domaines de microscopies à électrons en balayage et en transmission **[Trent 1983]**, **[Chou 2002]**, **[Wang 2007]**, **[Montezinos 1985]**, **[Froehling 1987]** et plus récemment, pour la microscopie à force atomique **[Vayer 2014]**. Le marquage au tétroxyde de ruthénium combine l'oxydation du polymère et l'introduction dans la structure d'un métal lourd. La présence de ce métal est bien connue pour augmenter les contrastes en microscopies électroniques **[Hobbs 1982]**. Ce marquage permet également d'augmenter les stabilités mécanique et thermique sous le faisceau d'électrons **[Sinturel 2007]**. Cette augmentation de stabilité peut être avantageusement utilisée dans la préparation de masques pour la gravure plasma. En effet, ce marquage a déjà été utilisé dans le cas d'un copolymère à bloc PS-b-PMMA où la gravure du PMMA a conduit à la formation de nano-domaines contenant des atomes de ruthénium **[Alam 2010]**, **[Zschech 2007]**.

Ce marquage peut être appliqué aux films de PS / PLA avec un pourcentage de PS de 70 permettant d'obtenir un masque continu perforé. En effet, le tétroxyde de ruthénium oxyde uniquement le poly(styrène). Ainsi, après élimination sélective du PLA formant les domaines cylindriques, un masque continu perforé de PS-Ru est obtenu. L'étude et la

compréhension de la fixation du ruthénium dans le poly(styrène) sera développée dans la partie II.3.2.2..

En parallèle de cette étude, une diminution de la gravure physique au sein du plasma est réalisée. Pour ce faire, la pression au sein du réacteur est abaissée à 1 Pa afin de réduire le nombre d'espèces pouvant bombarder la surface. D'autre part, la puissance du plasma a été modifiée. En effet, les réacteurs à couplage ICP initient le plasma en régime capacitif. Lorsque la puissance est suffisante, le plasma passe en régime inductif. Cela se traduit par l'augmentation de l'intensité lumineuse du plasma et de la densité des espèces **[Liebermann 1994]**. La valeur de la puissance du plasma a donc été choisie afin de permettre la transition entre les deux régimes, soit à une valeur de 700 W qui est inférieure à celle du procédé de référence (1000 W). La diminution de la pression et de la puissance permet d'abaisser la vitesse de gravure, ce qui donne un meilleur contrôle pour la gravure de petites structures. De plus, dans un premier temps, la température du porte-substrat sera diminuée à -120°C afin de favoriser la formation de la couche de passivation. Elle fera cependant l'objet d'une optimisation au même titre que les débits de SF₆ et d'O₂, et la tension d'autopolarisation.

II.2.1.2. Optimisation du procédé

Nous décrivons dans cette partie l'optimisation du procédé de gravure dans le but d'obtenir des profils anisotropes sans défaut. Cette étude a été réalisée en utilisant des masques de PS marqué au ruthénium qui présentent des faibles vitesses de gravure (voir partie II.3.2.2.).

Débit de SF₆ :

Le premier paramètre à être optimisé est le débit de SF₆. L'ajustement de ce débit permet de contrôler la densité d'espèces gravantes, mais également des radicaux de fluor qui contribuent à la formation de la couche de passivation [Tillocher 2006 a]. Les nouveaux paramètres du plasma sont les suivants :

- Durée : 1 min 30 s
- Débit d'O₂ : 15 sccm
- Pression : 1 Pa
- Puissance de la source : 700 W
- Tension d'autopolarisation : -45 V
- Température du porte-substrat : -120°C

La variation du débit de SF₆ est comprise entre 20 et 100 sccm. La figure II.9 représente les profils de gravure obtenus pour les différents débits.

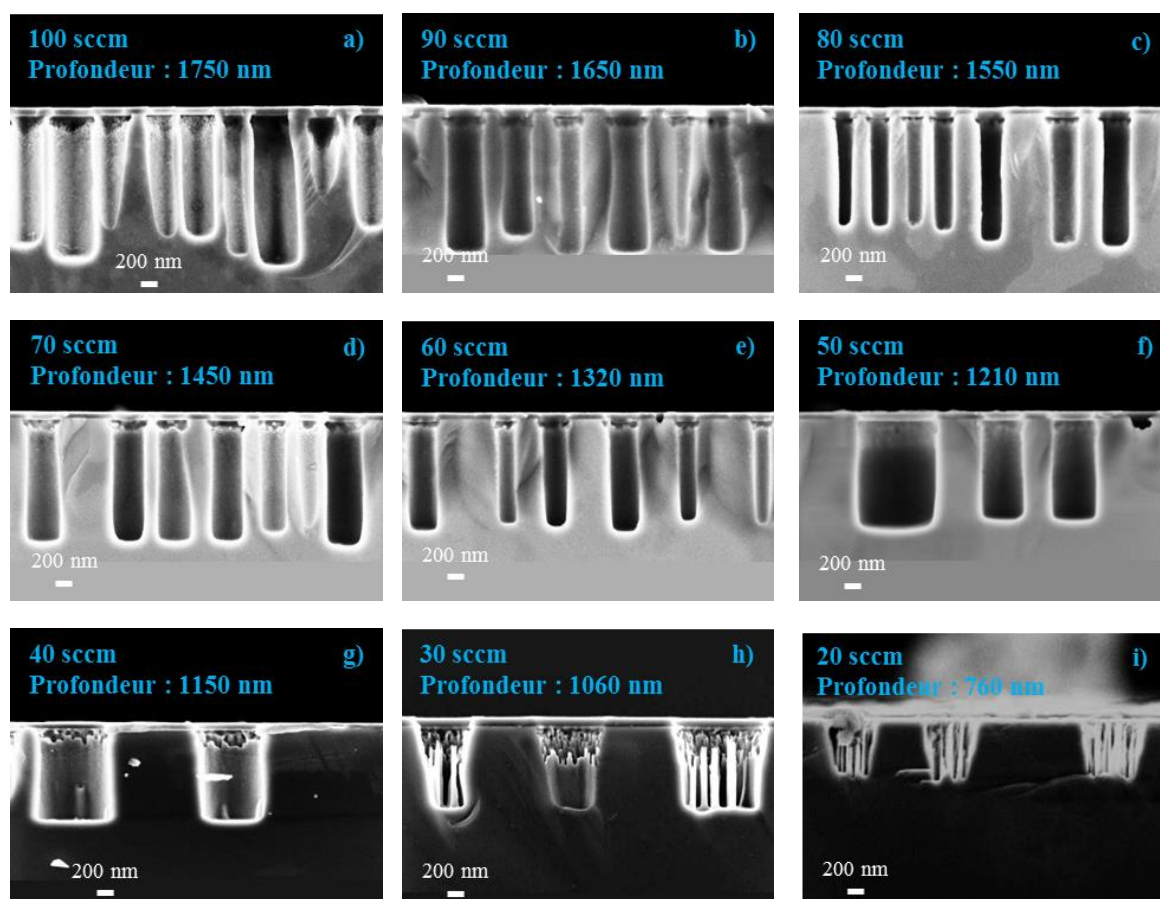


Figure II.9 : Profils de gravure pour un débit de SF_6 de (a) 100 sccm ; (b) 90 sccm ; (c) 80 sccm ; (d) 70 sccm ; (e) 60 sccm ; (f) 50 sccm ; (g) 40 sccm ; (h) 30 sccm ; (i) 20 sccm.

Deux types de défauts sont présents sur les profils de gravure. Un défaut de passivation sous masque est présent à tous les débits testés. Ce défaut est illustré dans la littérature pour des domaines sub-micrométriques [Gomez 2005]. Ce défaut peut être dû à deux causes différentes suivant le régime de gravure (sous ou surpassivation). Pour des débits de SF_6 forts (à partir de 50 sccm), il peut provenir d'un bombardement ionique sur le haut des parois. Le mécanisme est détaillé par Tillocher et al., certes, pour un procédé alterné mais avec la même chimie pour l'étape de gravure [Tillocher 2011]. D'après Boufnichel et al., la raison pouvant expliquer ce défaut est la pente importante du masque, pour ceux de polymère, elle est de 45° [Boufnichel 2003]. Ceci entraîne une dispersion angulaire des ions et ainsi de nombreuses réflexions sur les parois. Ce défaut de souspassivation sous le masque est cependant moins marqué pour un débit de 50 sccm. En effet, à ce débit, moins d'ions sont créés entraînant moins de probabilité de réflexion sur les parois. Pour des débits de SF_6 faibles (jusqu'à 40 sccm), ce défaut est dû à un régime de surpassivation. En effet, dans ce régime, les radicaux de fluor ne réagissent pas totalement du fait de l'épaisseur importante de la couche de passivation. La concentration la plus importante se situe alors en haut des

motifs ce qui va conduire à la rupture de la couche de passivation à ce niveau [Mellhaoui 2005], [Coburn 1989], [Kiihamäki 1999].

Lorsque le débit de SF_6 est trop faible (à partir de 30 sccm) c'est-à-dire avec un rapport O_2 / SF_6 supérieur à 37,5 %, des microstructures colonnaires (CMS) apparaissent. En effet, ces CMS sont le signe du passage dans un régime de surpassivation puisqu'elles résultent d'un micro-masquage. Dans la littérature, une méthode de détermination des conditions de gravure optimum consiste à se placer juste avant l'apparition des CMS [Jansen 1995], [Jansen 2001]. Cette technique est appelée 'Black Silicon Method'. En régime de surpassivation, les structures sont gravées avec une grande anisotropie. Ainsi, il suffit de prendre la valeur juste en dessous du seuil d'apparition des CMS pour être dans les conditions les plus favorables pour obtenir une gravure anisotrope. Comme le montre la figure II.10, la vitesse de gravure semble évoluer linéairement entre 30 et 100 sccm. En-dessous, cette vitesse diminue de façon importante. Cette chute correspond à l'apparition de CMS soit du passage en régime de surpassivation. Dans ce régime, la passivation domine la gravure. Ainsi, le débit de SF_6 n'étant plus suffisant, la vitesse de gravure chute.

Le débit de SF_6 qui donne le moins de défauts est de 50 sccm. Ce sera donc le débit retenu pour le reste de l'étude.

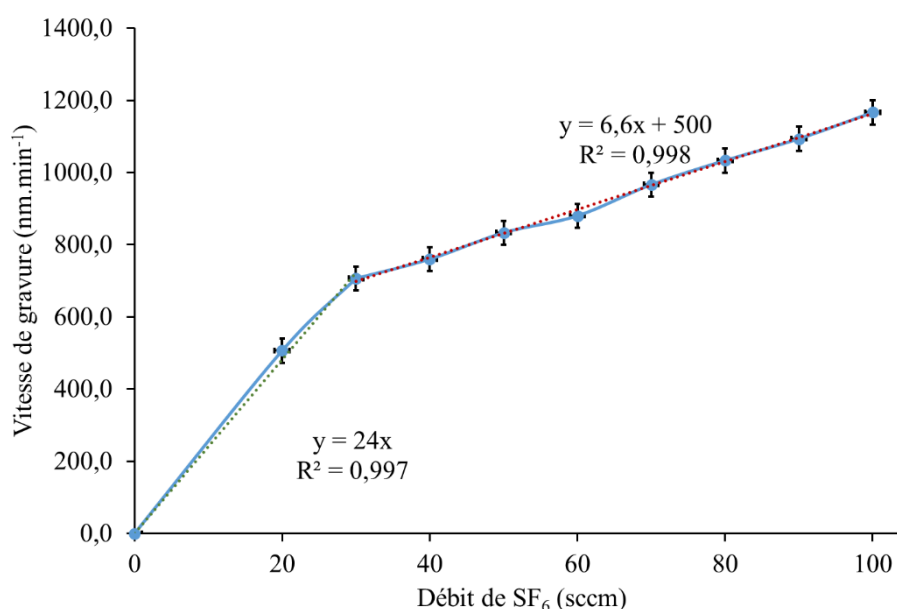


Figure II.10 : Graphique représentant l'évolution de la vitesse de gravure en fonction du débit de SF_6 .

Débit d'O₂ :

L'influence du débit d'O₂ a été étudiée sur un masque de PS-Ru continu perforé. Ce débit va contrôler l'épaisseur de la couche de passivation SiO_xF_y formée [Mellhaoui 2005].

Les nouveaux paramètres du plasma sont les suivants :

- Durée : 1 min 30 s
- Débit de SF₆ : 50 sccm
- Pression : 1 Pa
- Puissance de la source : 700 W
- Tension d'autopolarisation : -45 V
- Température du porte-substrat : -120°C

La variation du débit d'O₂ est comprise entre 2 et 50 sccm. La figure II.11 représente les profils de gravure obtenus pour les différents débits.

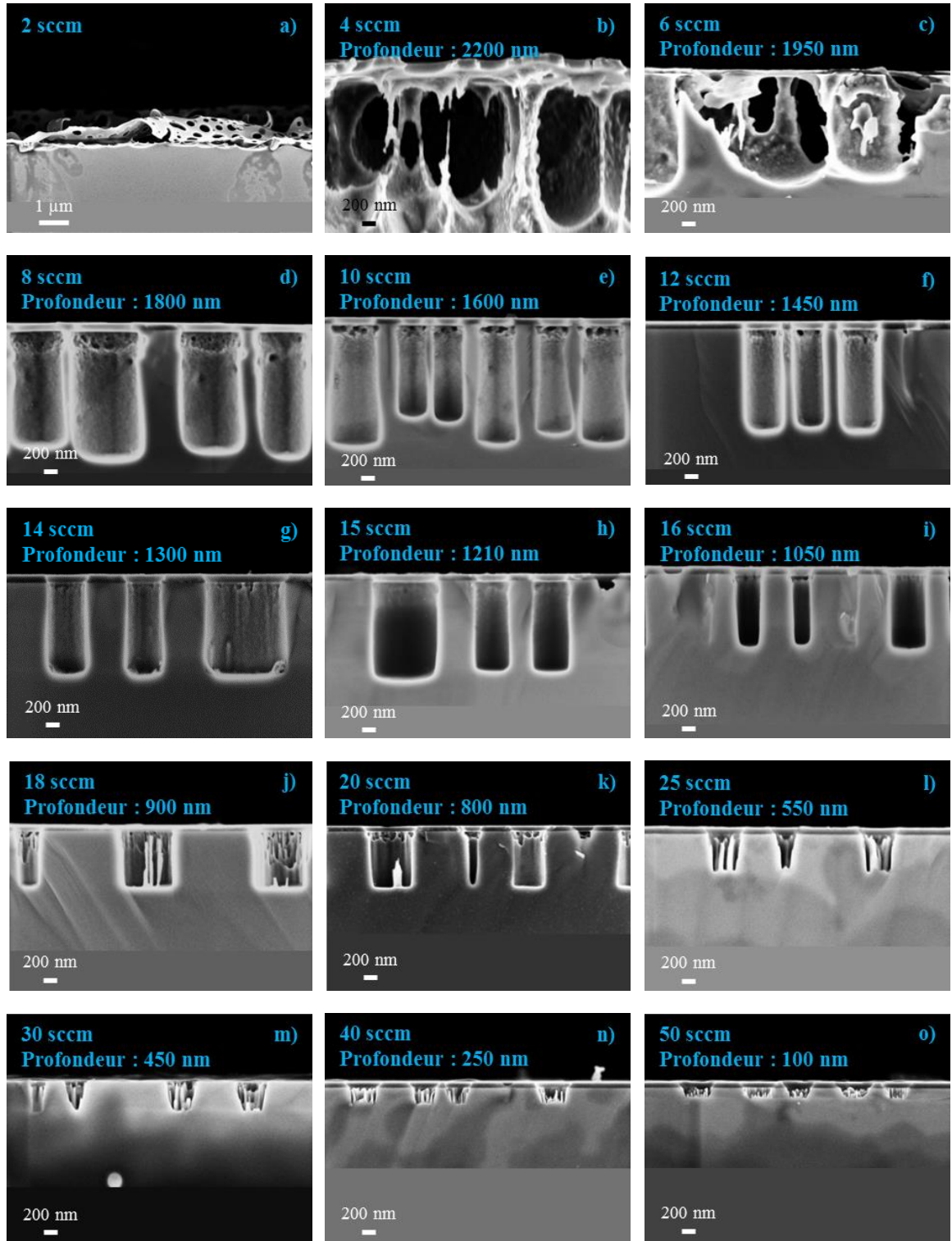


Figure II.11 : Profils de gravure pour un débit d'O₂ de (a) 2 sccm ; (b) 4 sccm ; (c) 6 sccm ; (d) 8 sccm ; (e) 10 sccm ; (f) 12 sccm ; (g) 14 sccm ; (h) 15 sccm ; (i) 16 sccm ; (j) 18 sccm ; (k) 20 sccm ; (l) 25 sccm ; (m) 30 sccm ; (n) 40 sccm ; (o) 50 sccm.

Comme pour la variation du débit de SF₆, un défaut de passivation sous le masque est présent à tous les débits testés. Il est dû aux mêmes effets que précédemment (réflexions des ions sur les parois ou au fait que tous les radicaux de fluor ne réagissent pas). Il est

cependant moins marqué pour un débit de 15 sccm. Pour un débit d'O₂ trop faible (de 2 à 6 sccm inclus), la couche de passivation ne se forme pas efficacement. Une gravure isotrope est alors obtenue. Au contraire, pour un débit d'O₂ trop important (de 18 à 50 sccm inclus), des microstructures colonnaires apparaissent. Ces CMS sont le signe du passage dans un régime de surpassivation puisqu'elles résultent d'un micro-masquage. Ce qui est en accord avec les observations lors de la variation du débit de SF₆.

Comme le montre la figure II.12, la vitesse de gravure diminue avec l'augmentation du débit d'O₂ sur toute la gamme testée. Une cassure de la pente entre 20 et 25 sccm est observée. Elle peut être attribuée au passage en régime de surpassivation avec la présence importante de microstructures colonnaires. Ces CMS ont une dimension caractéristique qui est fonction du diamètre du domaine [Dussart 2007], [Dussart 2014]. Ainsi, du fait de cette dimension caractéristique, un nombre maximal de CMS, pour un diamètre donné, est atteint à partir d'un certain débit d'O₂. Au-delà, l'augmentation de ce débit n'aura qu'une faible influence sur les CMS (figure II.11). La vitesse de gravure sera donc moins impactée et par conséquent diminuera plus faiblement.

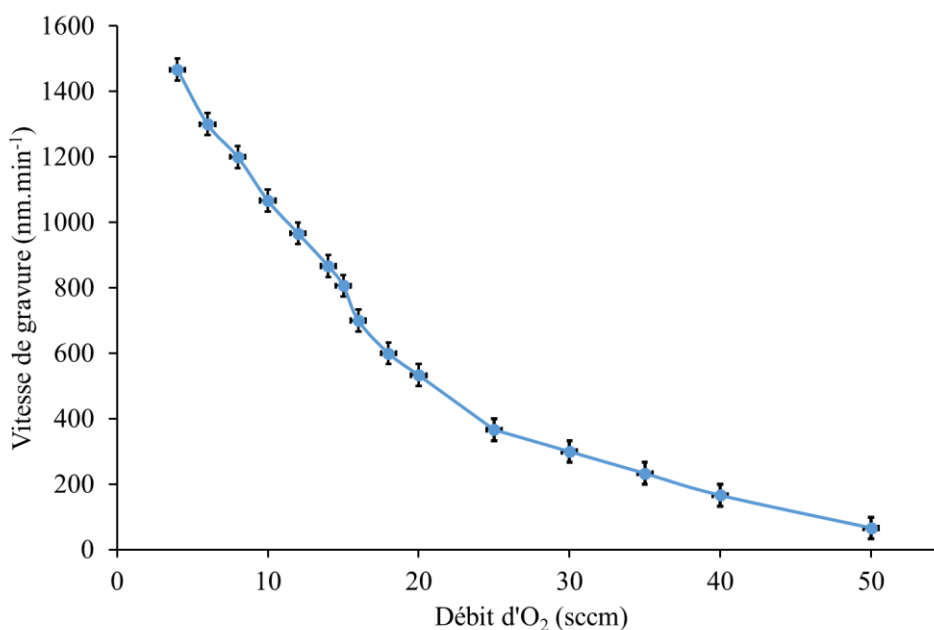


Figure II.12 : Graphique représentant l'évolution de la vitesse de gravure en fonction du débit d'O₂.

Température :

La température joue un rôle prédominant dans la formation de la couche de passivation SiO_xF_y . En effet, un des principaux avantages de la gravure cryogénique est la désorption de la couche de passivation lorsque l'échantillon est ramené à température ambiante. La température choisie va donc permettre de modifier l'épaisseur de cette couche [Mellhaoui 2005]. Les nouveaux paramètres du plasma sont les suivants :

- Durée : 1 min 30 s
- Débit de SF_6 : 50 sccm
- Débit d' O_2 : 15 sccm
- Pression : 1 Pa
- Puissance de la source : 700 W
- Tension d'autopolarisation : -45 V

La variation de la température est comprise entre -130°C et -70°C . La figure II.13 représente les profils de gravure obtenus pour les différentes températures.

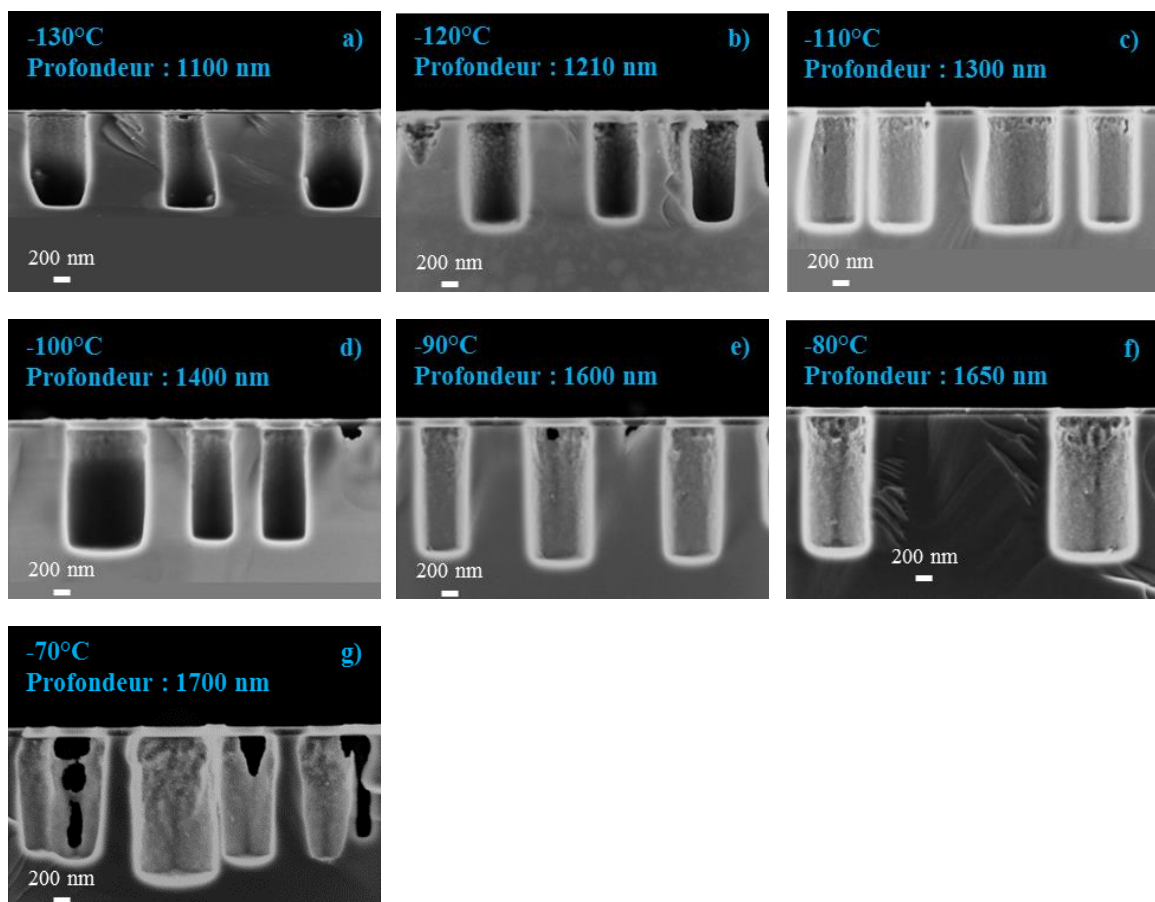


Figure II.13 : Profils de gravure pour une température de (a) -130°C ; (b) -120°C ; (c) -110°C ; (d) -100°C ; (e) -90°C ; (f) -80°C ; (g) -70°C .

A la température de -130°C , le profil montre une pente positive. Cela traduit une passivation plus importante puisque les flans des parois ne sont plus gravés verticalement. Cette surpassivation est uniquement due à la trop faible température. En effet, une diminution de la température entraînera une augmentation de l'épaisseur de la couche de passivation [Tillocher 2006 a]. A la température la plus élevée (-70°C), les trous se rejoignent et du bowing est présent. Cela est significatif d'une souspassivation. La couche de passivation SiO_xF_y n'adsorbe plus à la surface des parois des domaines [Dussart 2014]. Ceci entraîne une augmentation de la gravure latérale jusqu'à la jonction des trous. La température retenue est la plus basse juste avant le régime de surpassivation soit la température qui maximise la formation de la couche de passivation sans provoquer de défauts. La température choisie est donc de -120°C .

Tension d'autopolarisation :

La tension d'autopolarisation permet de contrôler l'énergie des ions sur la surface aussi bien du fond des motifs que du masque. En effet, plus cette tension sera élevée plus le bombardement ionique sera important. Ce bombardement induit une élévation de la température à la surface de l'échantillon. Ainsi, la formation de la couche de passivation SiO_xF_y est réduite [Dussart 2004]. Les nouveaux paramètres du plasma sont les suivants :

- Durée : entre 1 et 5 min
- Débit de SF_6 : 50 sccm
- Débit d' O_2 : 15 sccm
- Pression : 1 Pa
- Puissance de la source : 700 W
- Température du porte-substrat : -120°C

La variation de la tension d'autopolarisation est comprise entre -100 et -10 V. La figure II.14 représente les profils de gravure obtenus pour les différentes tensions.

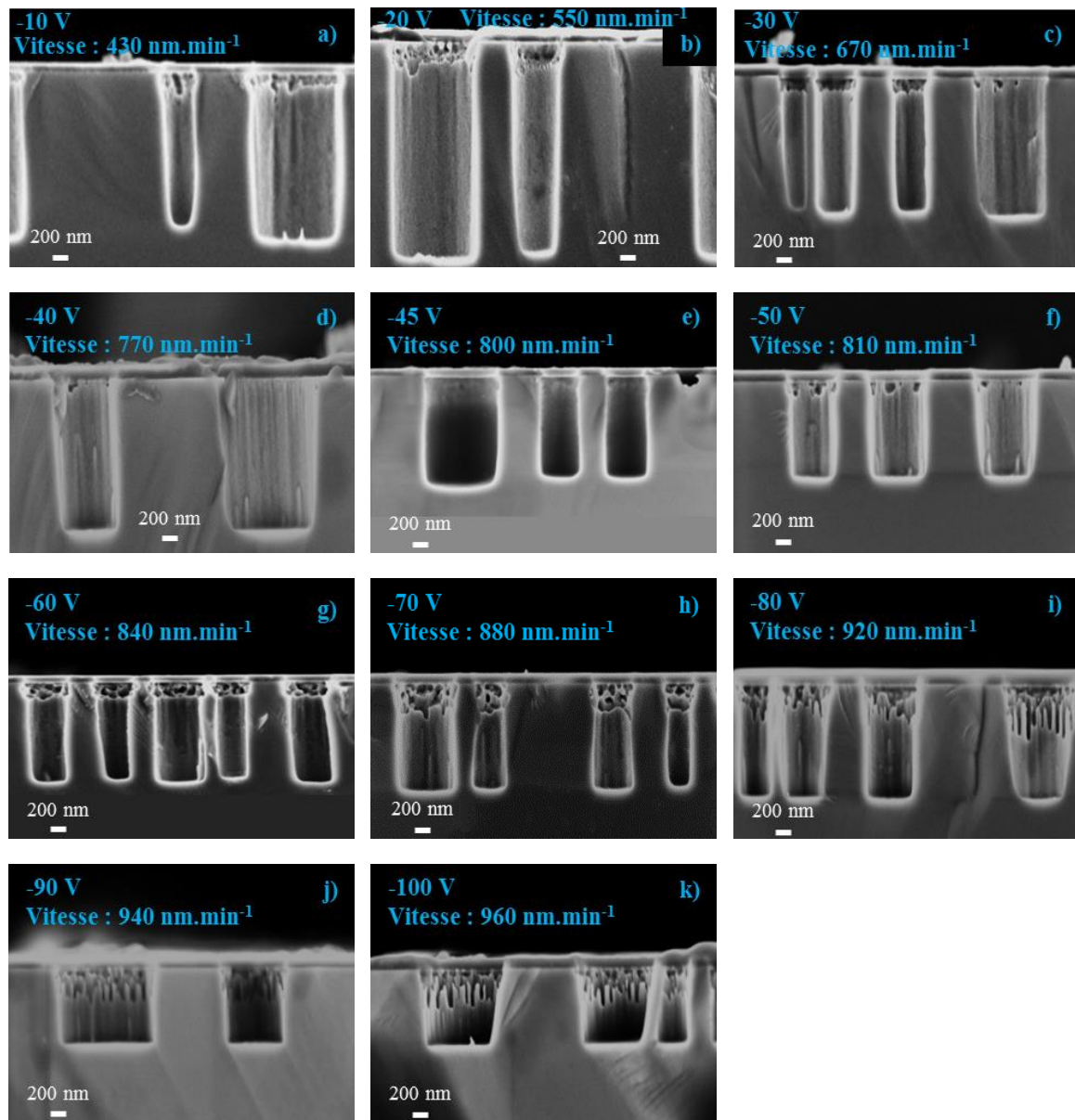


Figure II.14 : Profils de gravure pour une tension d'autopolarisation de (a) -10 V ; (b) -20 V pour une durée de 5 min ; (c) -30 V ; (d) -40 V pour une durée de 2 min 30 s ; (e) -45 V ; (f) -50 V ; (g) -60 V ; (h) -70 V ; (i) -80 V pour une durée de 1 min 30 s ; (j) -90 V ; (k) -100 V pour une durée de 1 min.

Pour les tensions comprises entre -10 et -40 V, des défauts de rugosité au fond des trous sont visibles. Cela peut s'apparenter à un début de microstructures colonnaires et donc à un régime de surpassivation. En effet, l'énergie des ions de SF_6 ne sera plus assez importante pour éliminer entièrement ou empêcher la formation de la couche de passivation en fond de motif.

Pour toutes les tensions d'autopolarisation, un défaut de passivation sous masque est présent. Ce défaut peut être dû à deux causes différentes suivant le régime de gravure (sous ou surpassivation).

Pour des tensions d'autopolarisation faibles (jusqu'à -50 V), il peut être dû à l'ouverture des masques (45°). Cela entraîne de nombreuses réflexions sur les parois des trous. De plus, la couche de passivation est moins importante en haut des motifs [Mellhaoui 2005]. Les défauts apparaissent donc en premier sous le masque. Plus les tensions d'autopolarisation sont faibles, plus l'énergie des ions est importante ce qui ne fera qu'amplifier ce défaut. Au contraire, pour des tensions d'autopolarisation élevées (à partir de -40 V), ce défaut est dû à un régime de surpassivation. En effet, dans ce régime, les radicaux de fluor ne réagissent pas totalement du fait de l'épaisseur plus importante de la couche de passivation. La concentration la plus élevée se situe alors en haut des motifs ce qui va conduire à la rupture de la couche de passivation à ce niveau [Mellhaoui 2005], [Coburn 1989], [Kiihamäki 1999]. Ce même type de défaut a été observé pour des températures élevées. Afin de minimiser ce défaut, la tension d'autopolarisation doit se situer entre le régime de sur et de souspassivation soit à une valeur de -45 V.

Pour conclure, les paramètres de gravure optimisés sont les suivants :

- Débit de SF₆ : 50 sccm
- Débit d'O₂ : 15 sccm
- Pression : 1 Pa
- Puissance de la source : 700 W
- Température du porte-substrat : -120°C
- Tension d'autopolarisation : -45 V

Ces paramètres permettent de graver des motifs pendant 1 min 30 s sans défaut. La vitesse de gravure est alors de 800 nm.min⁻¹ et le rapport d'aspect obtenu pour un trou de diamètre de 180 nm est de 7.

II.2.1.3. Analyse en composantes principales

L'optimisation du procédé, réalisé dans la partie II.2.1.2., a permis de trouver un optimum donnant des profils avec des parois lisses et verticales. Cependant, l'optimum absolu de gravure n'a pas forcément été trouvé. Une analyse en composante principale (ACP) permet de répondre à cette interrogation. De plus, elle donne accès à la corrélation entre les paramètres plasma et l'influence qu'ont ces paramètres sur la profondeur, la vitesse ou la qualité de la gravure. L'ACP est une méthode numérique utilisée classiquement pour trier les données et mettre en évidence les tendances [Bouroche 1980]. Cette technique est principalement utilisée dans le domaine de la chimiométrie [Haddad 2013], [Garcia 2015]. Il s'agit d'une analyse avec plusieurs entrées, il faut donc travailler avec une matrice X avec en colonne les variables x allant de 1 à p et en ligne les échantillons y allant de 1 à n. A partir de ces variables, des corrélations éventuelles entre ces paramètres peuvent être calculées grâce au coefficient de corrélation (équation II. 4). Ce coefficient est sans unité et normalisé. En effet, il résulte de la division des valeurs centrées (soustraction de la valeur à la moyenne) (équation II. 5) par la déviation standard (racine carrée de la variance) (équation II. 6). Si ce coefficient vaut 0, il n'y a pas de corrélation entre les variables et inversement [Duby 2006].

$$r_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_j)(x_{ik} - \bar{x}_k)}{s_j s_k} \quad (\text{équation II. 4})$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^p x_i}{p} \quad (\text{équation II. 5})$$

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}{p - 1} \quad (\text{équation II. 6})$$

L'ACP est basée sur le produit de la matrice X par sa transposée X^T . Ce calcul produit une matrice symétrique de dimension (p,p) qui est nommée matrice de covariance. Il faut ensuite calculer les valeurs propres et vecteurs propres de cette matrice. Cependant, sa diagonalisation est impossible pour des dimensions trop importantes. Un calcul itératif appelé NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) est utilisé. Il a été développé par Wold en 1966 [Garcia 2015]. Avant de réaliser ce calcul, il faut réduire et centrer les variables. Cela permet de placer le barycentre à l'origine et donc de rendre comparables les variables entre elles. Suivant ce modèle, la matrice X peut s'écrire selon l'équation II. 7.

$$X = TP^T + E \quad (\text{équation II. 7})$$

Avec X la matrice de données de dimension (n,p) , T la matrice des *scores* de dimension (n,A) , P la matrice des *loadings* de dimension (A,p) et E la matrice des résidus de dimension (n,p) . Ici, A est le nombre de composantes principales. Pour déterminer les corrélations entre les paramètres plasma, les variables choisies sont les débits de SF_6 et d' O_2 , la température, la tension d'autopolarisation, la puissance et la durée du plasma. Les individus seront donc les différents essais réalisés. De plus, il a été choisi d'ajouter à cette matrice des variables illustratives à savoir la profondeur, la vitesse, les défauts liés à la surpassivation (CMS ou défaut de passivation sous masque) et à la souspassivation (défaut de passivation sous masque). Pour ces deux dernières variables, des chiffres arbitraires allant de 1 à 4 ont été affectés. La valeur 4 est attribuée pour des défauts très importants comme les jonctions de trous ou des CMS importantes, le 3 pour des défauts moins importants comme des CMS moyennes ou des débuts de jonctions, le 2 pour des défauts légers comme de faibles défauts de passivation ou des débuts de CMS et le 1 pour une gravure sans défaut. A partir de cette matrice, il a fallu déterminer le nombre de composantes principales afin de décrire le modèle sans perdre trop d'informations. Cette partie est primordiale pour l'interprétation correcte des résultats. Pour déterminer ce nombre, différentes règles existent [Franklin 1995], [Grossman 1991], [Peres-Neto 2005], [Jackson 1993]. Deux règles seront utilisées afin de corréler les résultats obtenus. La première s'appelle l'ébouli des valeurs propres autrement appelée 'scree plot'. Cette règle, inventée par Cartell en 1966, étudie la diminution des valeurs propres en fonction du nombre de composantes principales [Franklin 1995], [Grossman 1991], [Peres-Neto 2005]. L'apparition d'un coude sur cette courbe indique le nombre de composantes à prendre en compte. Ce graphique a été appliqué aux données du plasma grâce à une programmation sous R (figure II.15).

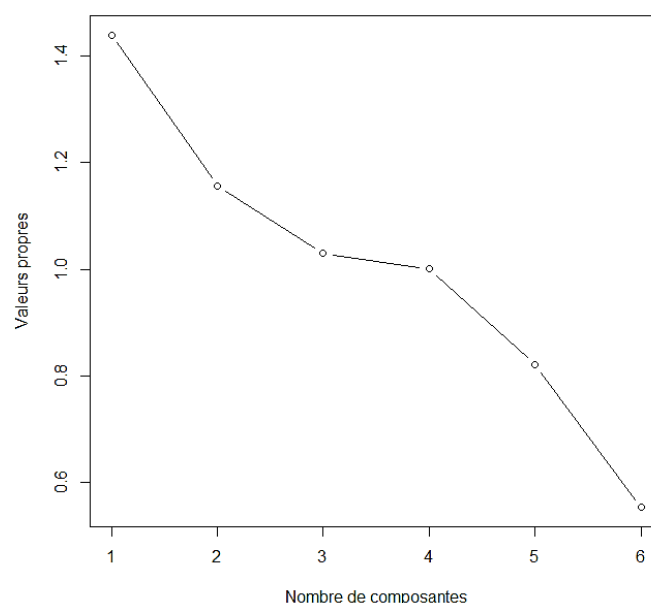


Figure II.15 : Graphique 'scree plot' représentant l'évolution des valeurs propres en fonction du nombre de composantes.

La cassure apparaît entre 3 et 4 composantes principales. Il sera donc choisi un nombre A de 3. Une autre règle dite règle de Kaiser-Guttman est couramment employée [Peres-Neto 2005], [Jackson 1993]. Pour une analyse en composante principale normée, la somme des valeurs propres est égale au nombre de variables. La moyenne vaut alors 1. Si un axe a une valeur propre supérieure à 1 alors il est intéressant. Le tableau II.1 répertorie les valeurs propres et les pourcentages d'inertie de chaque axe. Le pourcentage d'inertie indique le nombre d'échantillons pris en compte pour chaque axe.

Tableau II.1 : valeurs propres et pourcentages d'inertie pour les 6 axes.

	Valeurs propres	Pourcentages d'inertie
Axe 1	1,44	24
Axe 2	1,16	19
Axe 3	1,0	17
Axe 4	0,9	16
Axe 5	0,8	13
Axe 6	0,6	9

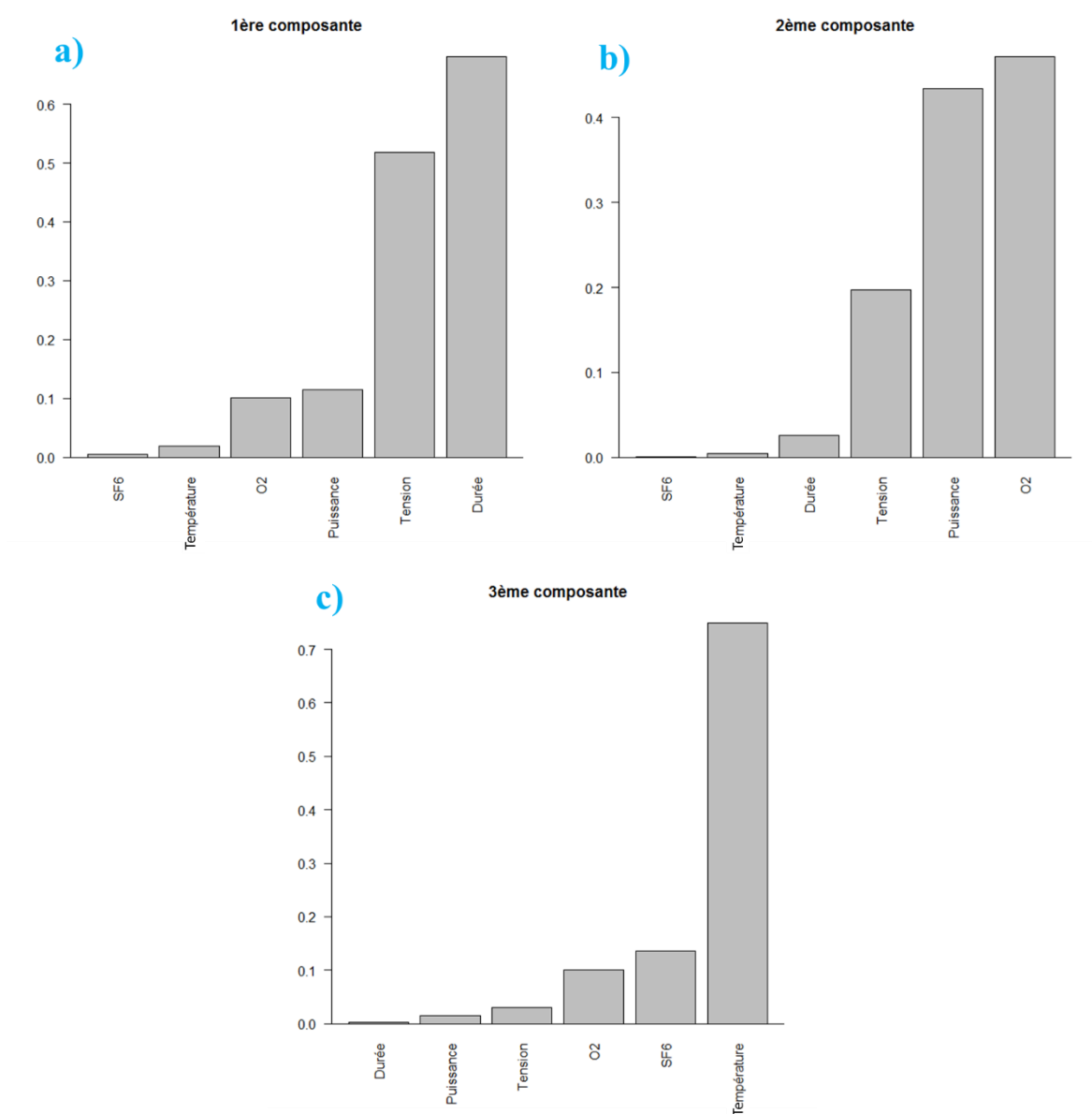
La transition en dessous de la valeur propre 1 se fait entre l'axe 3 et l'axe 4. Ainsi, trois composantes principales sont nécessaires pour décrire le système. Cette valeur est en accord avec celle trouvée avec la règle de Cartell. Ainsi, pour l'étude de la compréhension de la corrélation des paramètres plasma, trois composantes principales sont retenues.

Une programmation sous R permet de donner la matrice P (tableau II.2). Ce tableau définit l'importance des variables pour chaque composante.

Tableau II.2 : Importance de chaque variable pour les trois composantes principales.

	Composante 1	Composante 2	Composante 3
Débit SF ₆	-0,07	-0,03	-0,37
Débit O ₂	-0,32	-0,69	0,32
Température	-0,14	-0,07	-0,87
Tension d'autopolarisation	0,72	-0,45	-0,17
Puissance	0,34	0,66	0,12
Durée	0,83	-0,16	0,05

Il est également possible de représenter ce tableau sous forme de graphiques (figure II.16).



Comme le montre le tableau II.2 et plus visuellement la figure II.16, la durée et la tension sont les deux variables qui composent principalement la première composante. Pour la seconde composante, ce sont les variables de débit d'O₂ et de puissance qui la constituent majoritairement. Pour la troisième composante, la température et, dans une moindre mesure, le débit de SF₆ sont les principaux constituants. Une fois les composantes définies, il ne reste plus qu'à déterminer la corrélation entre les paramètres et leur influence sur les variables illustratives qui n'ont pas de contribution dans les axes. Grâce à une programmation sous R, des graphiques de corrélation ont pu être tracés (figure II.17).

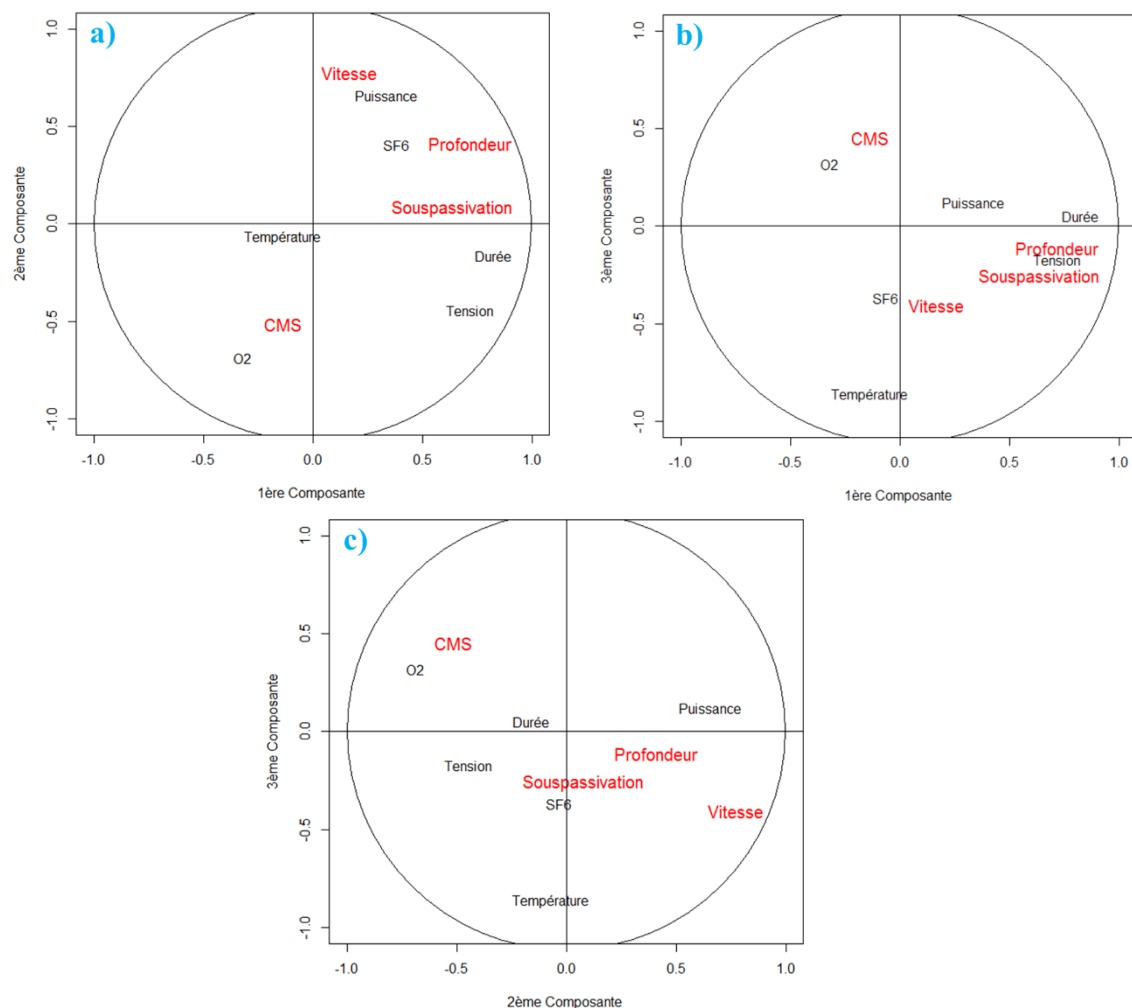


Figure II.17 : Graphiques représentant la position en noir des variables plasma, en rouge des variables illustratives en fonction (a) de la première et de la deuxième composantes ; (b) de la première et de la troisième composantes ; (c) de la deuxième et de la troisième composantes.

La figure II.17 a met en évidence une corrélation entre le débit d'O₂ et l'apparition de CMS et une anti-corrélation avec les autres variables illustratives. Les mêmes liens ont été observés pour la température. Il apparaît également une corrélation entre le débit de SF₆

et la profondeur et la vitesse de gravure. Il est anti-corrélé avec les CMS. Les mêmes relations sont observées pour la puissance. La durée du plasma est corrélée avec les défauts liés à la souspassivation. La figure II.17 b permet d'ajouter la corrélation entre la durée du plasma et la profondeur. Il apparaît également une corrélation de la profondeur, de la vitesse de gravure et des défauts de souspassivation avec la tension d'autopolarisation. Au contraire cette variable est anti-corrélée avec les CMS. La puissance du plasma est corrélée avec les défauts de souspassivation. La figure II.17 c, quant à elle, montre que le débit de SF₆ est corrélée avec les défauts de souspassivation. Un tableau récapitulatif des corrélations entre les variables illustratives et celles plasma est présenté en tableau II.3.

Tableau II.3 : Corrélation entre les variables illustratives et les variables plasma.

	Profondeur	Vitesse	CMS	Souspassivation
Débit O ₂	Anti-corrélée (figure II.17 a)	Anti-corrélée (figure II.17 a)	Corrélée (figure II.17 a)	Anti-corrélée (figure II.17 a)
Débit SF ₆	Corrélée (figure II.17 a)	Corrélée (figure II.17 a)	Anti-corrélée (figure II.17 a)	Corrélée (figure II.17 c)
Température	Anti-corrélée (figure II.17 a)	Anti-corrélée (figure II.17 a)	Corrélée (figure II.17 a)	Anti-corrélée (figure II.17 a)
Puissance	Corrélée (figure II.17 a)	Corrélée (figure II.17 a)	Anti-corrélée (figure II.17 a)	Corrélée (figure II.17 b)
Tension d'autopolarisation	Corrélée (figure II.17 b)	Corrélée (figure II.17 b)	Anti-corrélée (figure II.17 b)	Corrélée (figure II.17 b)
Durée du plasma	Corrélée (figure II.17 b)	Non-corrélée	Non-corrélée	Corrélée (figure II.17 a)

Le débit d'O₂ et la température (en valeur absolue) favorisent la formation de la couche de passivation SiO_xF_y. Si ces deux paramètres sont suffisamment importants, cela induit une augmentation de l'épaisseur de cette couche jusqu'à produire un micro-masquage et des CMS [Mellhaoui 2005]. Ainsi, une augmentation de ces paramètres entraîne une diminution de la profondeur des motifs ainsi que de la vitesse de gravure et favorise le régime de surpassivation au détriment de la souspassivation. Ces deux variables doivent donc être anti-corrélées avec la profondeur, la vitesse de gravure et la variable illustrant le régime de souspassivation. Elles sont corrélées avec la variable illustrant le régime de surpassivation (tableau II.3).

L'augmentation du débit de SF₆, de la puissance et de la tension d'autopolarisation (en valeur absolue) entraînent soit un nombre plus important d'espèces gravantes soit une intensité de bombardement plus élevée. Ainsi plus ces variables vont être importantes (en valeur absolue) moins la couche de passivation sera favorisée et par là même le régime de

surpassivation. Ces trois variables doivent donc être anti-corrélées avec la variable illustrant le régime de surpassivation. Elles sont corrélées avec la profondeur, la vitesse de gravure et la variable illustrant le régime de souspassivation (tableau II.3).

La durée du plasma, quant à elle, influence de façon importante la profondeur du motif gravé. Ces deux variables sont donc corrélées (tableau II.3). Pour les durées de plasma testées, la vitesse de gravure ne varie pas, elles sont donc non-corrélées (tableau II.3). Les défauts de surpassivation telle que les CMS apparaissent très rapidement et ne font qu'augmenter en hauteur avec l'augmentation de la durée du plasma. La variable illustrant le régime de surpassivation est donc non-corrélée avec la durée du plasma (tableau II.3). Pour la variable du régime de souspassivation qui se traduit par des défauts de passivation sous le masque, il apparaît qu'ils s'amplifient au cours du temps voire même qu'ils apparaissent. Ce phénomène peut être dû aux multiples réflexions des ions sur les parois **[Boufnichel 2003]**. En effet, la couche de passivation étant plus fine en haut des motifs cela entraîne l'apparition de ces défauts de souspassivation sous le masque **[Melhaoui 2005]**. Ces deux variables sont donc corrélées (tableau II.3).

Pour conclure, cette analyse ACP permet d'étudier un grand nombre d'échantillons et par là même de paramètres en un temps très rapide. Elle permet donc de tirer des tendances et de cibler l'optimum en un laps de temps très court. Cette étude peut ainsi présenter une alternative très avantageuse à l'analyse menée en partie II.2.1.2..

II.2.1.4. Augmentation du temps de gravure - Conclusion

Le procédé étant optimisé, il est intéressant d'observer l'allure des profils pour des temps de gravure plus importants. En effet, pour des temps de plasma de 1 min 30 s, aucun défaut n'est présent sur les profils de gravure. Il est donc important de voir si des défauts apparaissent. La figure II.18 représente les profils de gravure obtenus pour différents temps de gravure.

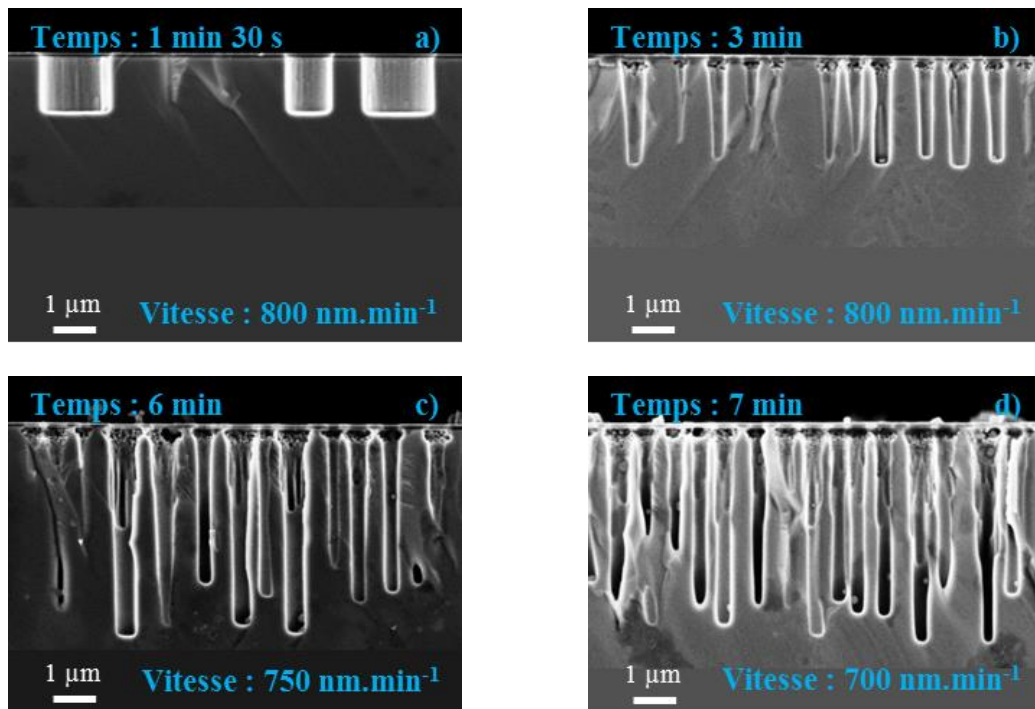


Figure II.18 : Profils de gravure obtenus avec un temps de gravure de (a) 1 min 30 s ; (b) 3 min ; (c) 6 min ; (d) 7 min.

A partir d'un temps de 3 min, des défauts de passivation entraînant un bowing sont présents sous le masque. Ce défaut s'accroît avec l'augmentation de la durée du plasma. Comme le bowing, il est dû à un bombardement par réflexions des ions sous le masque [Boufnichel 2003]. Il apparaît également, avec l'augmentation du temps de plasma, une différence de profondeur entre les motifs. En effet, les motifs de diamètre inférieur sont moins profonds. Ce phénomène est bien connu pour les gravures profondes telles que les vias [Tillocher 2006 a], [Tillocher 2007]. Cet effet est appelé ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching). Il est dû aux difficultés d'acheminement des ions et des neutres dans les motifs [Gottscho 1992], [Jansen 1997]. En effet, plus le rapport d'aspect avec des diamètres constants est important, moins la pénétration des ions et des neutres jusqu'au fond

du motif est probable. De plus, si le diamètre des domaines diminue, la probabilité de pénétration sera d'autant plus faible. La figure II.19 représente la profondeur des motifs en fonction du temps de gravure.

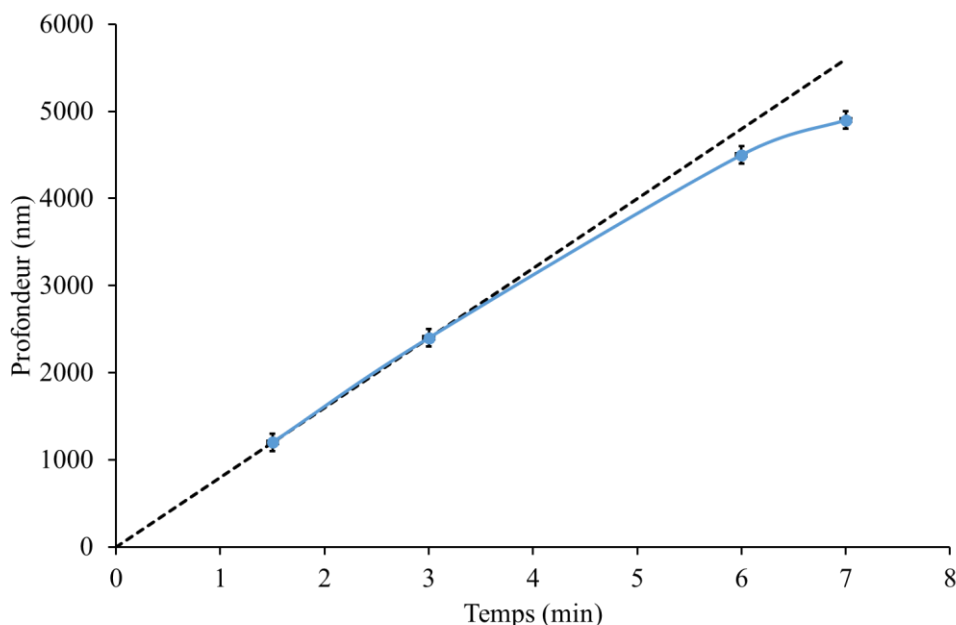


Figure II.19 : Graphique représentant l'évolution de la profondeur des motifs en fonction du temps de gravure.

Comme le montre la figure II.19, avec des temps de gravure plus grands (au-delà de trois minutes), la vitesse de gravure diminue. En effet, pour des profondeurs importantes, l'acheminement des espèces gravantes en fond de motif est plus difficile.

L'optimisation du procédé de gravure cryogénique standard a permis de graver des motifs sans défaut avec un rapport d'aspect de 7 pour des trous de 180 nm de diamètre et une durée de 1 min 30 s. Il est nécessaire de modifier ce procédé pour des temps de gravure plus importants afin d'éliminer les défauts de passivation qui apparaissent. Une voie possible est d'appliquer une rampe sur le débit d'oxygène pour contrer ce défaut [Tillocher 2006 a]. Cependant, le problème d'ARDE ne sera pas réglé. Ce problème est inhérent à la gravure profonde. Le résoudre est un problème très compliqué et sans vraiment de solution précise.

II.2.2. Gravure alternée à basse température

II.2.2.1. Point de procédé

Comme pour la gravure cryogénique standard, une optimisation du procédé est réalisée afin d'obtenir une gravure anisotrope sans défaut. Afin d'avoir une sélectivité du silicium par rapport au masque suffisante, il a été choisi un masque de poly(styrène) marqué au ruthénium. Comme les gravures réalisées précédemment en procédé cryogénique standard, l'étude de la fixation du ruthénium sur ce masque sera détaillée dans la partie II.3.2.2.. Les paramètres plasma choisis pour l'étape de gravure sont les suivants :

- Débit de SF_6 : 50 sccm
- Débit d' O_2 : 15 sccm
- Durée de l'étape : 12 s
- Nombre d'étapes : 6
- Position de la vanne régulant la pression : 50 %
- Puissance de la source : 700 W
- Tension d'autopolarisation : -45 V
- Température du porte-substrat : -103°C

Les débits de SF_6 , d' O_2 , la puissance de la source et la tension d'autopolarisation sont aux mêmes valeurs que les optimums trouvés pour la gravure cryogénique standard. Pour un procédé alterné, le mode d'injection des gaz est pulsé. La position de la vanne régulant la pression reste donc fixe tout au long du plasma. Il en résulte une pression de 1,3 Pa pour cette étape. Ce procédé, grâce à sa conception, est plus stable en température [Tillocher 2008]. De ce fait et pour une facilité de mise en œuvre du procédé, la température a été augmentée à -103°C.

Les paramètres plasma choisis pour l'étape de passivation sont les suivants :

- Débit d' O_2 : 15 sccm
- Débit de SiF_4 : 15 sccm
- Durée de l'étape : 3 s
- Nombre d'étapes : 5
- Position de la vanne régulant la pression : 50 %
- Puissance de la source : 700 W
- Tension d'autopolarisation : -40 V
- Température du porte-substrat : -103°C

Comme pour l'étape de gravure du procédé alterné basse température, le débit d' O_2 , la pression, la puissance de la source et la température du porte-substrat ne sont pas modifiées. Dans un premier temps, le débit de SiF_4 a été choisi identique à celui de l'autre gaz passivant. De plus, la tension d'autopolarisation a été diminuée (en valeur absolue). En effet, cette étape permet de renforcer la couche de passivation SiO_xF_y . Il n'y a donc pas besoin que les ions aient une énergie importante. La pression pendant cette étape avec la position de la vanne fixe est de 1 Pa.

Avec ces paramètres, il est apparu que la vitesse globale de gravure était grandement diminuée. Elle passe de 800 nm.min^{-1} pour le procédé cryogénique standard à seulement 600 nm.min^{-1} . Pour améliorer cette vitesse, une augmentation (en valeur absolue) de la tension d'autopolarisation dans l'étape de gravure à -60 V a été utilisée. Cette modification a permis de relever la vitesse de gravure à 800 nm.min^{-1} . La figure II.20 présente les profils de gravure obtenus avec les deux tensions d'autopolarisation.

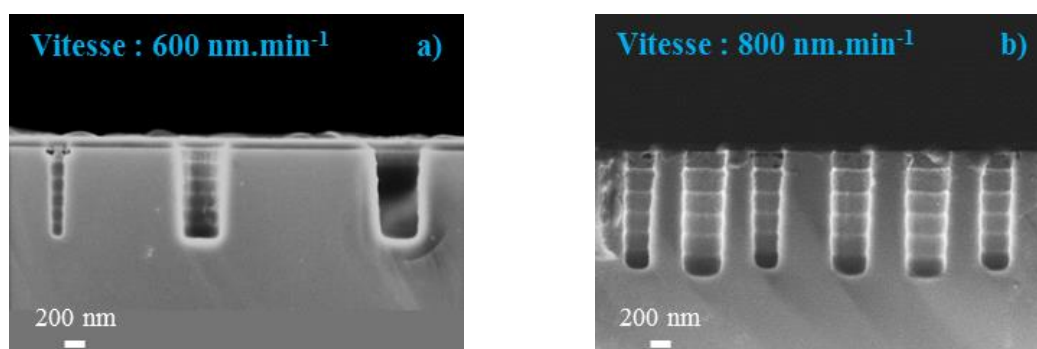


Figure II.20 : Profils de gravure obtenus avec une tension d'autopolarisation de (a) -45 V ; (b) -60 V .

Comme les profils de gravure le montrent, l'augmentation de la tension d'autopolarisation pendant l'étape de gravure n'a pas engendré de nouveaux défauts et les deux profils présentent des défauts de passivation sous le masque. Une optimisation du procédé est donc nécessaire afin d'éliminer ou au moins de tenter de diminuer ce défaut. Pour ce faire, la durée de chaque étape et le débit de SiF_4 ont été modifiés.

II.2.2.2. Optimisation du procédé

Durée de l'étape de gravure :

Les paramètres du plasma sont les mêmes que ceux du point de procédé avec une tension d'autopolarisation pour l'étape de gravure de -60 V. Le nombre d'étapes (compris entre 3 et 12 alternances) est ajusté afin que la durée totale du plasma soit en moyenne de 88 s. La figure II.21 représente les profils de gravure obtenus en fonction de la durée de l'étape de gravure.

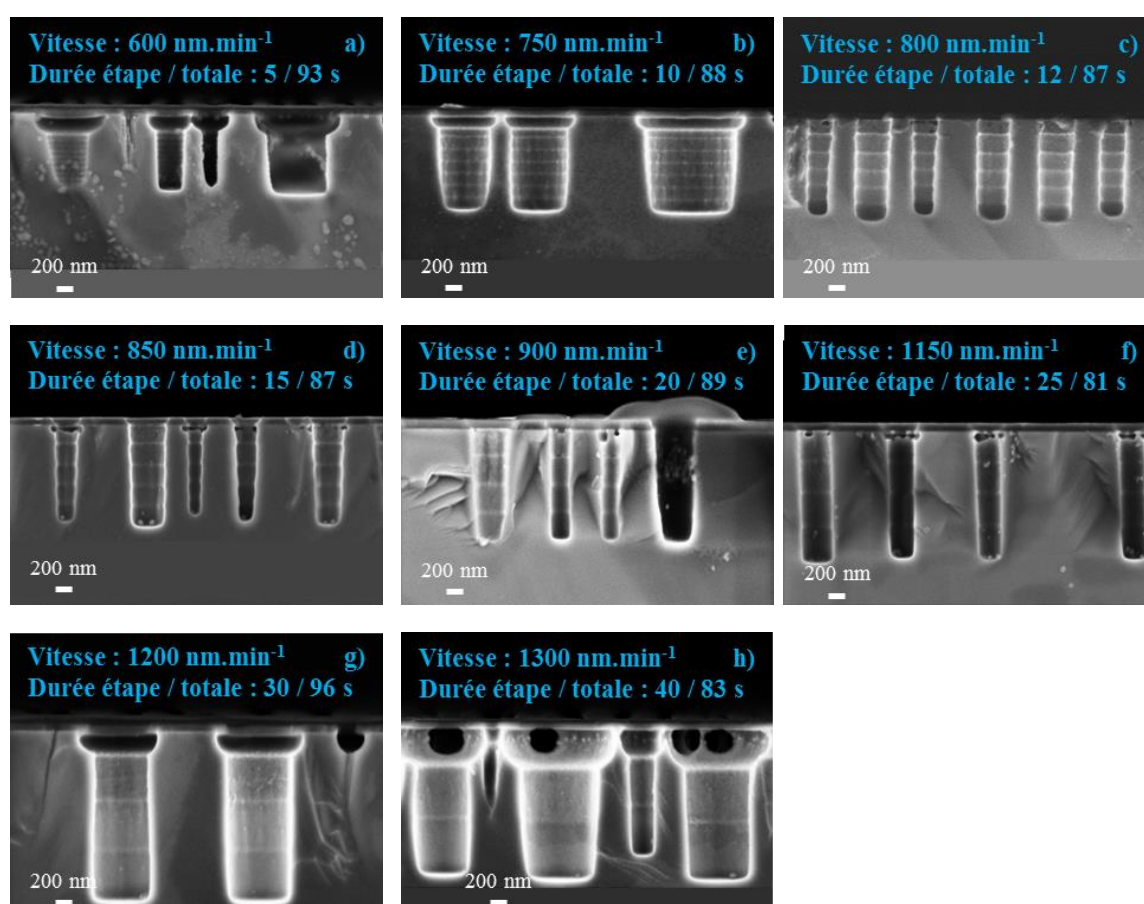


Figure II.21 : Profils de gravure obtenus pour une durée de l'étape de gravure de (a) 5 s ; (b) 10 s ; (c) 12 s ; (d) 15 s ; (e) 20 s ; (f) 25 s ; (g) 30 s ; (h) 40 s.

Pour les faibles durées de l'étape de gravure (5 et 10 s), un élargissement important du motif sur la première alternance est observé. Ce défaut est dû à un régime de surpassivation. En effet, dans ce régime, les radicaux de fluor ne réagissent pas totalement du fait de l'épaisseur importante de la couche de passivation. La concentration la plus importante se situe alors en haut des motifs ce qui va conduire à la rupture de la couche de

passivation à ce niveau **[Mellhaoui 2005]**, **[Coburn 1989]**, **[Kiihamäki 1999]**. Cela entraîne un élargissement du motif sous le masque.

Pour des temps d'étapes de gravure compris entre 12 et 25 s, des défauts de passivation sont présents sous le masque avec une accentuation pour les durées les plus grandes. Comme précédemment, ce défaut peut provenir de l'épaisseur moins importante de la couche de passivation en haut des motifs. Il peut également provenir du bombardement dû aux réflexions des ions qui sont elles-mêmes induites par l'angle du masque **[Boufnichel 2003]**, **[Tillocher 2011]**.

Pour les temps de 30 et 40 s, un élargissement important sous masque apparaît à nouveau. La durée de l'étape de gravure a été allongée tandis que celle de passivation reste la même. Ainsi, la couche de passivation est moins renforcée et se fragilise donc plus rapidement ce qui conduit à cet élargissement. Il augmente encore pour le temps de 40 s et provoque des jonctions de trous.

Ainsi, la durée de l'étape de gravure présentant le moins de défauts est de 12 s. Elle sera donc retenue pour le reste de l'optimisation du procédé.

Durée de l'étape de passivation :

Les paramètres du plasma sont les mêmes que précédemment avec une tension d'autopolarisation de -60 V, une durée de 12 s pour l'étape de gravure et un débit d'O₂ de 15 sccm. La figure II.22 représente les profils de gravure obtenus en fonction de la durée de l'étape de passivation.

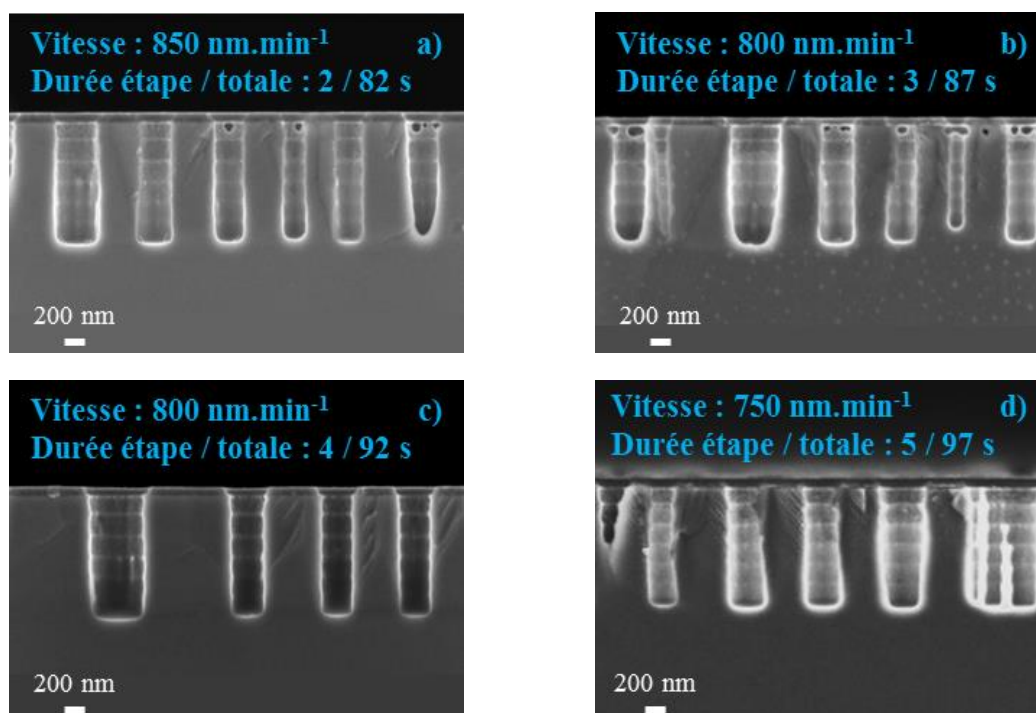


Figure II.22 : Profils de gravure obtenus pour une durée constante de gravure de 12 s et une durée de l'étape de passivation de (a) 2 s ; (b) 3 s ; (c) 4 s ; (d) 5 s.

Pour des durées de 2 et 3 s, des défauts de passivation sous le masque sont présents. Comme précédemment, la couche de passivation est la plus fine en haut des cavités. Ainsi, avec le bombardement dû aux réflexions des ions, les premiers défauts induits par une souspassivation apparaissent en premier sous le masque et se traduisent par ces défauts. Pour une durée de 4 s, aucun défaut n'est visible. Pour une durée de l'étape de passivation de 5 s, des microstructures colonnaires sont visibles dans certains trous. Cela traduit une surpassivation puisque qu'il y a un micro-masquage induit par la couche de passivation.

Par conséquent, la durée de l'étape de passivation permettant de graver de façon optimale les échantillons considérés dans cette étude est de 4 s.

Débit de SiF₄ :

Les paramètres plasma sont identiques à ceux précédemment établis avec une tension d'autopolarisation de -60 V et une durée de 12 s pour l'étape de gravure et un temps de 4 s pour l'étape de passivation. La durée totale du plasma est de 92 s. La figure II.23 représente les profils de gravure obtenus en fonction du débit de SiF₄ utilisé pendant l'étape de passivation.

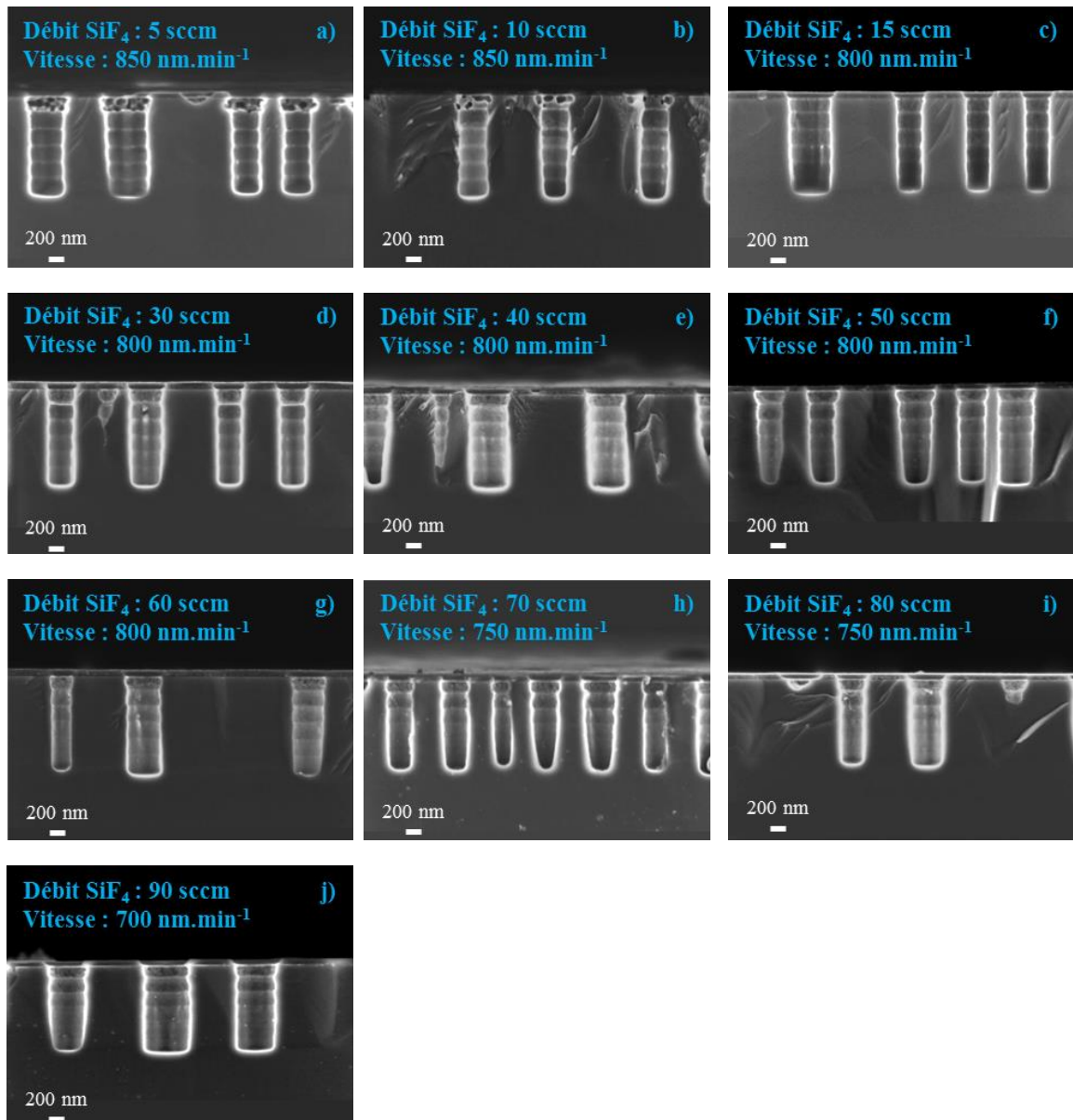


Figure II.23 : Profils de gravure obtenus pour un débit de SiF₄ de (a) 5 sccm ; (b) 10 sccm ; (c) 15 sccm ; (d) 30 sccm ; (e) 40 sccm ; (f) 50 sccm ; (g) 60 sccm ; (h) 70 sccm ; (i) 80 sccm ; (j) 90 sccm.

Pour les faibles débits de SiF_4 , à savoir entre 5 et 10 sccm, des défauts de passivation sont présents sous le masque. Ceci est dû à une souspassivation. En effet, les masques étant toujours les mêmes, leur pente de 45° reste inchangée. La même explication que précédemment avec les réflexions d'ions sous le masque peut être avancée [Boufnichel 2003]. De plus, il a été prouvé que l'épaisseur de passivation est plus faible en haut des cavités [Mellhaoui 2005]. C'est pourquoi les défauts dus à la souspassivation seront visibles en premier sous le masque, ce qui est le cas pour ces deux débits de SiF_4 .

Pour des débits compris entre 15 et 60 sccm, aucun défaut n'est visible pour ce temps de plasma. De plus, la vitesse de gravure n'est que peu influencée par l'augmentation du débit de SiF_4 .

Pour des débits compris entre 70 et 90 sccm, comme précédemment, aucun défaut n'est visible pour ce temps de plasma. Cependant, la vitesse de gravure a diminué passant de 800 à 750 puis 700 nm.min^{-1} . Ce changement de vitesse provient de l'augmentation du débit de SiF_4 qui contribue à la formation de la couche de passivation. Ainsi lors de l'étape de passivation, l'épaisseur de cette couche augmente avec le débit de SiF_4 [Tillocher 2006 a]. Le temps nécessaire pour l'éliminer est donc plus important ce qui ralentit la vitesse de gravure du silicium.

Les débits de SiF_4 permettant d'obtenir une gravure sans défaut sont compris entre 15 et 90 sccm. Le choix se portera sur le débit ne diminuant pas de façon importante la vitesse de gravure et permettant d'obtenir une couche importante de passivation afin de prévenir les défauts. Un débit de 60 sccm est donc retenu.

Pour conclure, les paramètres majeurs à optimiser ont été choisis en fonction des modifications apportées par rapport au procédé cryogénique standard. La principale différence consiste en l'ajout d'une étape de passivation avec du SiF_4 . Les durées des différentes étapes ainsi que le débit de SiF_4 ont donc été optimisés. Ceci a permis l'obtention de profils de gravure sans défaut pendant une durée totale de 92 s. Un test sur l'influence de la durée du plasma permettrait de savoir si des défauts apparaissent avec le temps.

II.2.3. Comparaison entre les procédés cryogénique standard et alterné

Une nouvelle gravure a été réalisée avec les paramètres optimisés pour les deux procédés. Celle-ci a été faite près de 6 mois après l'optimisation afin de connaître la reproductibilité et la stabilité dans le temps de ces procédés. Les profils de gravure obtenus sont représentés en figure II.24.

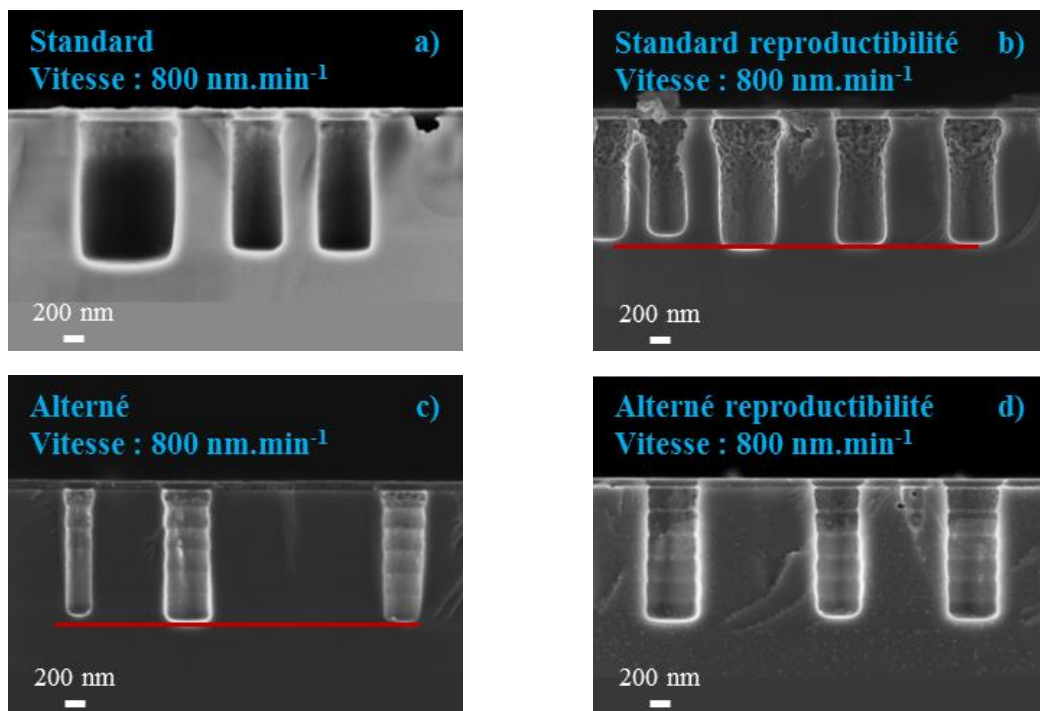


Figure II.24 : Profils de gravure obtenus (a) après optimisation ; (b) après test de reproductibilité pour un procédé cryogénique standard ; (c) après optimisation ; (d) après test de reproductibilité pour un procédé alterné basse température.

Les profils de gravure en figure II.24 a, c sont tout d'abord considérés. Il s'agit des profils obtenus juste après l'optimisation des procédés. Ils ne présentent pas de défaut hormis un léger scalloping pour le procédé alterné. De plus, la même vitesse de gravure est obtenue pour les deux procédés.

Dans un second temps, la reproductibilité et par là-même la stabilité au cours du temps sont ensuite étudiées pour les deux procédés.

Pour le procédé cryogénique standard, avec les mêmes paramètres, une différence de rugosité est présente sur les parois (figure II.24 b). De plus, un bowing est apparu sous le masque. Ces défauts sont représentatifs d'un manque de passivation. En 6 mois, il y a eu une dérive du procédé qui a pu être induite par une pollution dans la chambre ou une dérive du

système. Une modification du procédé serait nécessaire pour retrouver les conditions de gravure obtenues six mois plus tôt. Ce procédé est donc très sensible et nécessiterait de posséder une machine de gravure dédiée.

Pour le procédé alterné, avec les mêmes paramètres, malgré un laps de temps de six mois entre les deux gravures, aucune modification aussi bien sur les profils que sur la vitesse de gravure n'est apparue (figure II.24 d). Ce procédé présente l'avantage de posséder une étape de passivation qui permet de renforcer la couche de passivation SiO_xF_y . Il est donc moins sensible aux dérives éventuelles du réacteur et est donc plus stable dans le temps.

Comme le met en évidence le trait rouge présent sur les profils de la figure II.24 b, c, un phénomène appelé ARDE est présent pour toutes ces gravures mais de façon peu marqué à cause du faible rapport d'aspect. Il se traduit par une différence de profondeur en fonction des diamètres de domaines. Le tableau II.4 donne les profondeurs obtenues pour deux diamètres de trous, pour les deux procédés.

Tableau II.4 : Différences de profondeur et de vitesse de gravure obtenues pour deux diamètres de trous pour les deux procédés.

	Procédé standard		Procédé alterné	
Diamètre (nm)	450	250	440	250
Profondeur (nm)	1220	1100	1280	1220
Vitesse (nm.min ⁻¹)	810	730	800	760

Ces différences de profondeurs sont mises en évidence par le trait rouge sur les images des profils de gravure de la figure II.24. Pour la gravure cryogénique standard, pour un rapport de diamètre de 1,8, la différence de vitesse est de 80 nm.min⁻¹. Tandis que pour le procédé alterné, elle n'est que de 40 nm.min⁻¹ soit deux fois moins que pour le procédé standard. Ainsi, avec le procédé alterné, l'effet de dépendance de la vitesse de gravure avec le rapport d'aspect lié au diamètre des domaines est diminué par deux. Ceci peut être attribué à l'alternance des courtes étapes de gravure et de passivation. En effet, l'ARDE dû à la gravure est en partie compensé par la passivation. Dans ce cas, l'effet de confinement, accentué par la durée du plasma, est diminué, ce qui permet de limiter l'ARDE.

Pour conclure, le procédé alterné présente une meilleure stabilité dans le temps que le procédé standard. En effet, l'étape de passivation permet un véritable renfort de la couche SiO_xF_y et rend donc le procédé beaucoup moins sensible aux variations. De plus, l'effet ARDE est diminué, ce qui permet de graver différents diamètres avec une plus grande homogénéité.

II. 3. Résistance des masques à la gravure

Une gravure profonde ne peut se faire que si le procédé choisi permet d'obtenir des profils sans défaut mais également si la vitesse de gravure du masque est faible devant celle du silicium. Il est donc nécessaire d'étudier la résistance d'un masque en fonction du procédé mais également la résistance de différents masques pour un même procédé.

II.3.1. Influence du procédé sur la résistance des masques

L'étude de l'influence du procédé de gravure a été réalisée sur un masque de poly(styrène) marqué au ruthénium. Pour caractériser la résistance des masques à la gravure, une grandeur appelée sélectivité est toute adaptée. Elle consiste à faire le rapport entre les vitesses de gravure des motifs sur celle du masque. Les deux procédés optimisés, à savoir le cryogénique standard et le STiGer aniso, mais également un procédé Pseudo-Bosch ont été testés. Ce dernier présente l'avantage de se dérouler à température ambiante et de ne pas utiliser d'oxygène. En effet, l'O₂ peut, du fait de la composition des masques en polymère, oxyder et par là même dégrader ces propriétés. De plus, dans la littérature ce procédé est utilisé pour graver des motifs sub-micrométriques [Henry 2009]. Il pourrait donc parfaitement convenir. Les paramètres du procédé Pseudo-Bosch ont été inspirés de la thèse de Henry et sont les suivants [Henry 2010] :

- Durée : 2 min
- Débit de SF₆ : 30 sccm
- Débit de C₄F₈ : 50 sccm
- Pression : 1 Pa
- Puissance de la source : 1000 W
- Tension d'autopolarisation : -85 V

Comme le montre le profil de la figure II.25, en moins de deux minutes le masque a été complètement éliminé avec ce procédé Pseudo-Bosch. La gravure a entraîné une rugosité du masque qui a été transférée au silicium (figure II.25 b). Pour éliminer le dépôt du C₄F₈ au fond des trous, une augmentation du bombardement ionique est nécessaire, ce qui entraîne des impacts plus importants sur le masque. De plus, les conditions choisies ne peuvent pas être beaucoup adoucies puisque la vitesse de gravure n'est que de 400 nm.min⁻¹. Ce procédé n'a donc pas fait l'objet d'une optimisation contrairement aux procédés cryogénique standard et alterné.

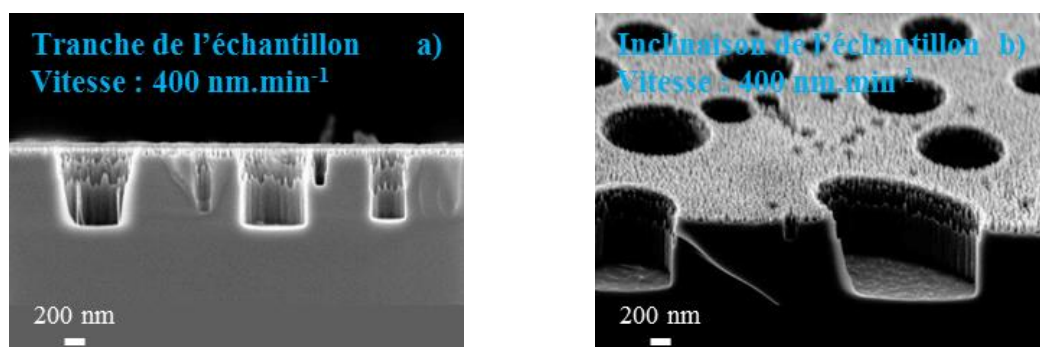


Figure II.25 : Profils de gravure obtenus (a) sur la tranche de l'échantillon ; (b) avec une inclinaison de l'échantillon pour le procédé Pseudo-Bosch.

Le tableau II.5 récapitule différents paramètres afin de discuter sur la résistance du masque en fonction du procédé de gravure.

Tableau II.5 : Récapitulatif de la durée du procédé, de la profondeur et de la vitesse de gravure des motifs, des épaisseurs initiale et finale du masque ainsi que de sa vitesse de gravure et la sélectivité en fonction des procédés Pseudo-Bosch, cryogénique standard et alterné.

Procédés	Pseudo-Bosch	Cryogénique standard	Alterné basse température
Durée du procédé	2 min	1 min 30 s	1 min 32 s
Profondeur des domaines (nm)	800	1210	1220
Vitesse de gravure (nm.min ⁻¹)	400	800	800
Epaisseur du masque initiale (nm)	104	103	102
Epaisseur du masque finale (nm)	0	101	100
Vitesse de gravure du masque (nm.min ⁻¹)	> 52	1,3	1,3
Sélectivité	< 8 : 1	605 : 1	610 : 1

Comme le montrent la figure II.25 et le tableau II.5, le procédé Pseudo-Bosch ne permet pas d'obtenir des profils sans défaut malgré une vitesse de gravure faible puisque le masque ne résiste pas au bombardement ionique. Pour les procédés de gravure cryogénique standard et alterné basse température, le masque résiste à la gravure et permet l'obtention de motifs sans défaut. La sélectivité du masque dans le cas de la gravure cryogénique standard et du plasma alterné sont similaires (respectivement 605 : 1 et 610 : 1). En effet, la chimie de gravure pour les deux procédés est la même, seule la tension d'autopolarisation est plus importante dans le procédé alterné. Le masque se grave donc à la même vitesse pour les deux procédés. Il est important de souligner que la sélectivité du masque de poly(styrène) marqué au ruthénium est celle obtenue pour des durées de procédé d'environ 1 min 30 s. Comme il sera démontré dans la partie II.3.2.2., la sélectivité globale calculée pour une élimination totale du masque est seulement de 70 : 1.

II.3.2. Influence de la nature du masque sur la résistance à la gravure

La partie précédente a permis de mettre en évidence l'influence du procédé sur la résistance du masque à la gravure. Cette étude, quant à elle, va permettre d'identifier l'influence de la nature du masque sur la sélectivité. Dans un premier temps, la différence de sélectivité de masques de polymères par rapport à celui de PS marqué au Ru est analysée. En parallèle, une étude sur la compréhension du mécanisme de fixation du Ru dans le PS est menée. Dans ce but d'augmentation de la sélectivité, une alternative en utilisant les masques de polymères comme template en vue de réaliser des répliques en silice est testée. En effet, d'après la littérature ce type de masque possède une sélectivité supérieure à 100 : 1 [Tillocher 2006 a]. Ces analyses ont été réalisées sur le procédé cryogénique standard. En effet, comme il a été montré précédemment, la sélectivité du masque est la même pour le procédé cryogénique standard et le procédé alterné basse température.

II.3.2.1. Masque de polymère

II.3.2.1.1. Masque de poly(acide lactique)

Le masque de poly(acide lactique) (PLA) est obtenu à partir d'un mélange PLA / PS. Le protocole détaillé d'obtention de ce masque se trouve dans la partie II.1.3.1.. Le silicium masqué est gravé pendant 30 s avec les paramètres optimisés pour le procédé cryogénique standard. Le profil obtenu est représenté en figure II.26.

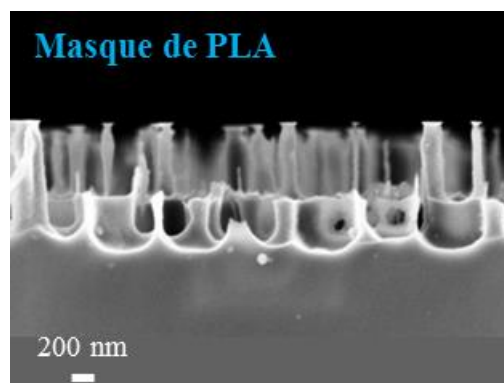


Figure II.26 : Profil de gravure obtenu pour un masque de poly(acide lactique) (PLA).

Comme le montre la figure II.26, le masque de PLA de 80 nm d'épaisseur ne résiste pas à une gravure de 30 s. Ainsi, en considérant la vitesse de gravure des motifs habituellement obtenue, la sélectivité serait inférieure à 5 : 1. Cette sélectivité ne permet pas d'obtenir des gravures profondes du silicium (rapport d'aspect supérieur à 5). Un changement du polymère ou sa modification chimique est nécessaire.

II.3.2.1.2. Masque de poly(styrène)

Le silicium masqué avec du poly(styrène) est maintenant gravé avec les paramètres optimisés du procédé de gravure cryogénique standard. Ce masque est obtenu à partir d'un mélange PS / PLA de 70 / 30 respectivement. Comme pour le masque de PLA, son obtention est détaillée dans la partie II.1.3.1.. Il est gravé pendant 1 min et 1 min 30 s. Les profils obtenus sont en figure II.27.

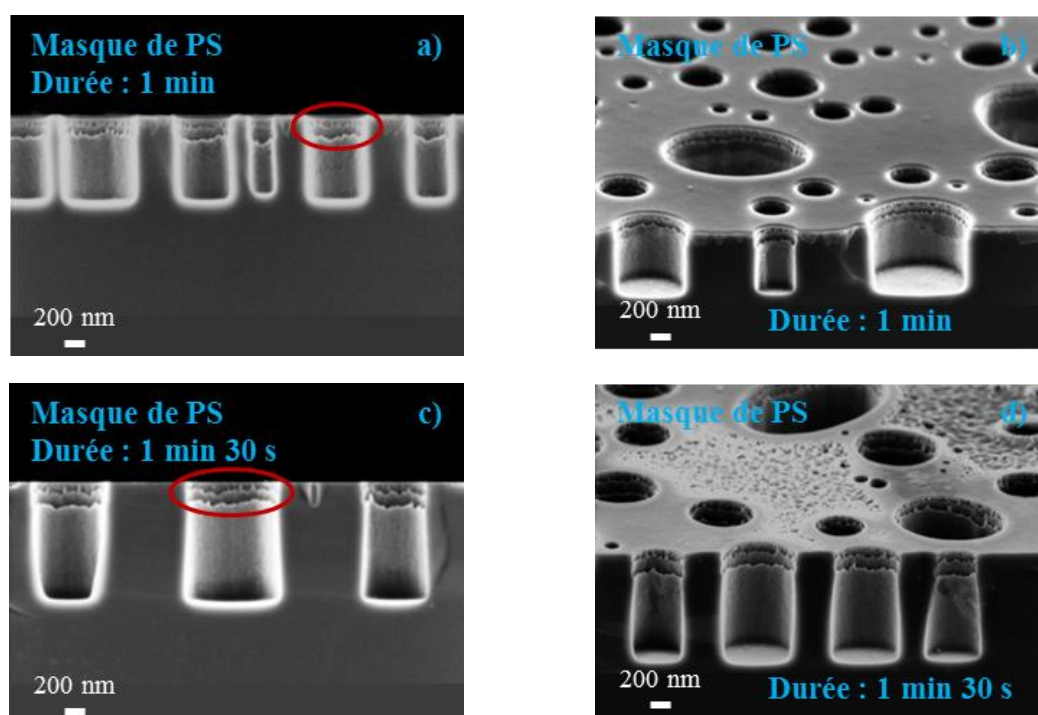


Figure II.27 : Profils de gravure obtenus pour un masque de PS gravé pendant (a), (b) 1 min ; (c), (d) 1 min 30 s.

Comme le mettent en évidence les cercles rouges sur les profils en figure II.27 a, c, des surgravures en haut du masque sont présentes. En effet, l'ouverture des masques de poly(styrène) est de 45°. Ainsi, le bord des trous présente une épaisseur du masque plus faible et s'élimine donc plus rapidement ce qui provoque une gravure différée sur les bords

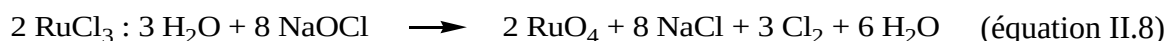
des domaines et donc leur élargissement. L'image MEB inclinée en figure II.27 d montre que le masque de PS a été complètement gravé à certains endroits contrairement à la gravure de 1 min. La sélectivité est calculée à partir d'un temps de 1 min pour un masque de PS d'une épaisseur initiale de 80 nm. Elle est de 10 : 1. Cette sélectivité est donc bien supérieure à celle du masque de PLA. Cependant, elle n'est pas encore suffisante pour obtenir des gravures profondes. En effet, le rapport d'aspect pour un motif de 180 nm de diamètre est seulement de 4.

II.3.2.2. Masque de poly(styrène) marqué au ruthénium

Une étude pour comprendre le mécanisme de fixation du tétr oxyde de ruthénium dans un film mince de poly(styrène) est menée. En effet, dans la partie II.2.1.1., il est apparu que l'ajout de ruthénium entraînait une forte augmentation de la sélectivité. Ainsi, il est intéressant de connaître sur quelle profondeur il pénètre ou encore s'il modifie la rugosité de surface, mais surtout, comment et sous quelle forme il se fixe dans le film. Pour répondre à ces interrogations, plusieurs temps de marquage au ruthénium ont été réalisés et analysés à l'aide de différentes techniques de caractérisation.

II.3.2.2.1. *Obtention du masque*

Le mélange de PS / PLA utilisé est à un pourcentage 70 / 30 respectivement. La solution de tétr oxyde de ruthénium est préparée en mélangeant 20 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ avec 1 mL de solution aqueuse d'hypochlorite de sodium concentrée à 13 % suivant la procédure décrite dans la littérature [Montezinos 1985], [Haubruge 2003]. La réaction entre les deux réactifs produit du tétr oxyde de ruthénium gazeux suivant l'équation II.8.



II.3.2.2.2. *Etude de la fixation du ruthénium dans le polystyrène*

Microscope à Force atomique (AFM) :

Les topographies de surface des films de PS ont été étudiées par AFM. Après des temps d'exposition au RuO_4 de 20 s, 1, 2, 5, 10, 20, 30 et 60 min, aucune modification de topographie de surface n'a été observée. Cela a été confirmé quantitativement par mesure de la rugosité RMS (Roughness Mean Square) déterminée à partir des images AFM. En effet, après marquage, la rugosité RMS reste inchangée. Elle est comprise entre 2 et 4 nm.

Pour chaque étude, les mesures de l'épaisseur du film avant et après le marquage au Ru ont été réalisées. Elles sont comprises entre 80 et 85 nm avant le marquage et entre 100 et 109 nm après. L'augmentation de l'épaisseur due au marquage au Ru a été calculée en faisant le ratio de l'épaisseur finale sur l'épaisseur initiale. Comme le montre la figure II.28,

entre 0 et 10 min de marquage, l'épaisseur du film augmente. Au-delà de 10 min, le ratio est constant et est compris entre 1,25 et 1,30.

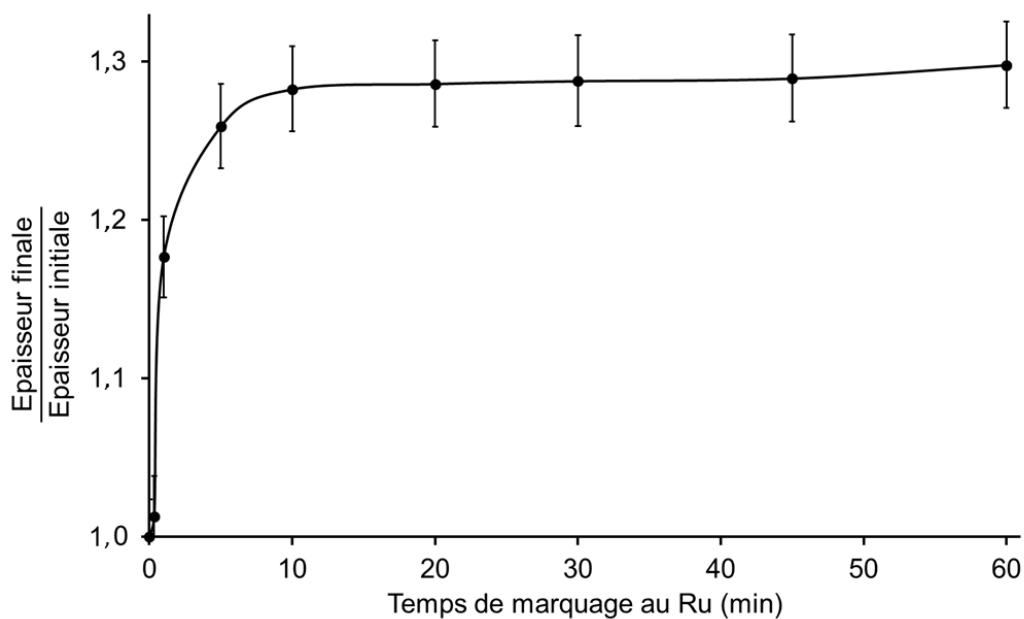


Figure II.28 : Graphique représentant le rapport d'épaisseur des films de PS en fonction du temps de marquage au Ru.

Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) :

Pour connaître la nature des produits de la réaction entre le PS et le RuO₄, une analyse par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) a été réalisée sur des films avant et après marquage au Ru et ce pour différents temps (figure II.29).

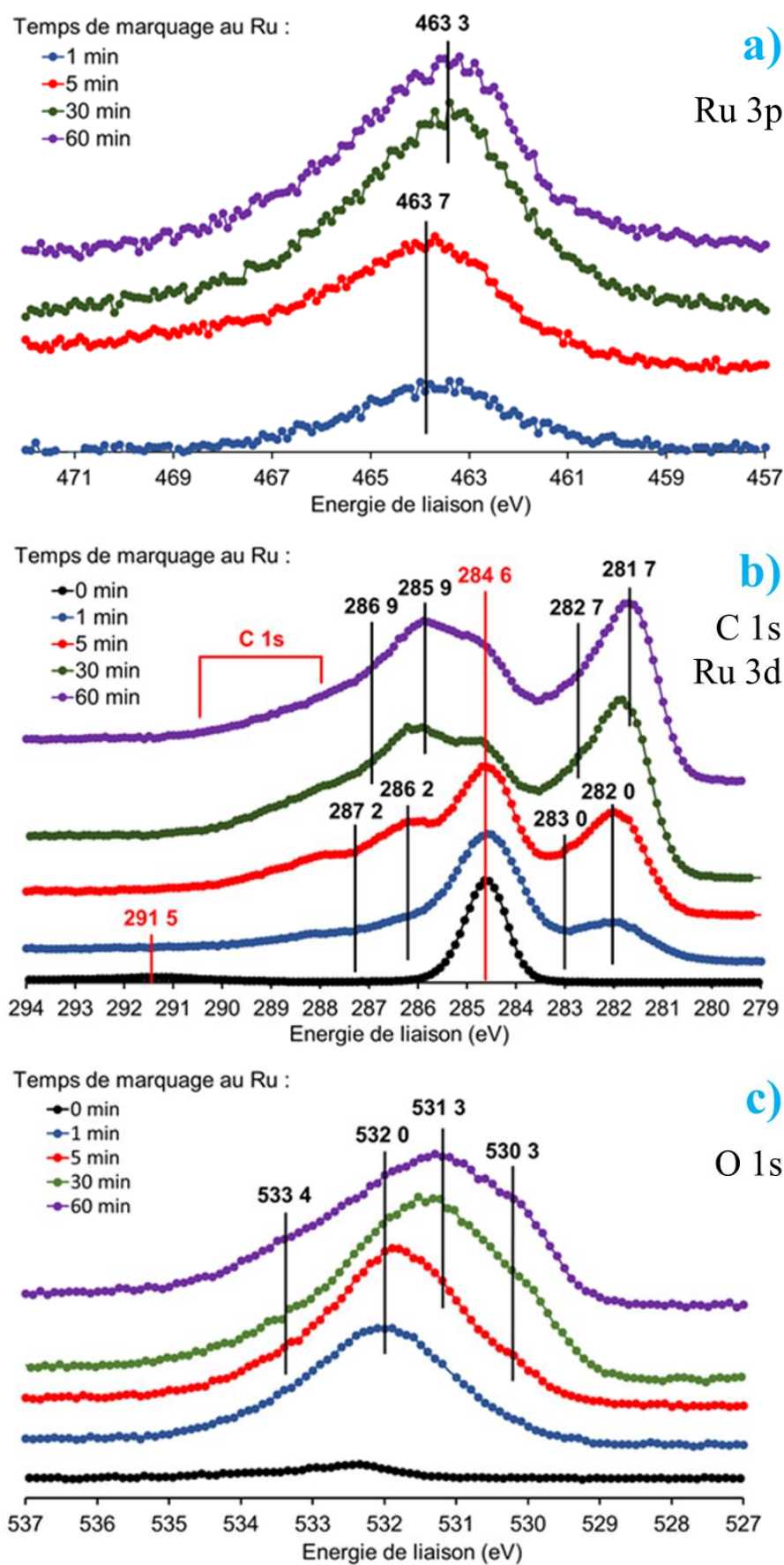


Figure II.29 : Spectres des niveaux de cœur (a) Ru 3p ; (b) C 1s et Ru 3d ; (c) O 1s pour des films de PS avant et après 1, 5, 30 et 60 min de marquage au Ru.

Le niveau de cœur du Ru 3p_{3/2} a tout d'abord été considéré et est montré en figure II.29 a. Pour le film de PS exposé au RuO₄, le signal du Ru 3p_{3/2} présente un unique pic asymétrique centré initialement à 463,7 eV pour 1 et 5 min. Pour des temps de marquage plus importants (30 et 60 min), ce pic se décale à 463,3 eV. D'après les travaux d'Ernst et al. [Ernst 2008] et de Ma et al. [Ma 2014], le niveau de cœur du Ru 3p_{3/2} se situe à une énergie de liaison à environ 461,4, 462,7 et 465 eV pour respectivement Ru (0), Ru (IV) et Ru (VI). De plus, l'asymétrie du pic selon leurs travaux serait due au caractère métallique du ruthénium et de l'oxyde de ruthénium. Dans notre cas, l'énergie de liaison de 463,3 - 463,7 eV correspond à un état d'oxydation intermédiaire entre le Ru (IV) et le Ru (VI) (figure II.29 a). Un décalage vers les énergies de liaison plus basses suggère un changement de structure où les atomes seront moins chargés positivement. L'augmentation de ce décalage avec le temps de marquage peut signifier un état moins oxydé du ruthénium.

La zone du spectre correspondant aux niveaux de cœur du C 1s et du Ru 3d est montrée en figure II.29 b. Il présente une grande modification en fonction du temps de marquage. Cette zone du spectre correspond à une imbrication de différentes contributions des niveaux de cœur du Ru 3d_{5/2}, de Ru 3d_{3/2} et du C 1s. Le niveau de cœur du Ru 3d est caractérisé par une paire de pics asymétriques correspondant aux spin-orbites 5/2 et 3/2 avec une différence d'énergie de 4,2 eV et un rapport d'aire sous le pic fixé à 0,66 [Bianchi 1991]. Le niveau de cœur Ru 3d présente également un pic satellite localisé à une énergie de liaison plus élevée avec un décalage compris entre 1,0 et 2,0 eV [Mun 2007], [Cox 1986], [Kim 2004]. Pour des temps de marquage inférieurs à 5 min, le niveau de cœur Ru 3d_{5/2} donne un pic clairement localisé à 282,0 eV. Pour des temps de marquage plus importants, ce pic se décale à 281,7 eV. L'énergie de liaison pour Ru 3d_{5/2} est comprise entre 279,9 et 280,5 eV pour l'oxyde de Ru (0), entre 280,7 et 281,5 eV pour l'oxyde de Ru (IV) et entre 282,2 et 283,3 eV pour l'oxyde de Ru (VI) [Wang 2007], [Bianchi 1991], [Qadir 2013], [Rocheftort 2003], [Sankar 1999], [Salomnsoon 2006]. Dans notre cas, le niveau de cœur Ru 3d_{5/2} est localisé à 282,0 eV pour des temps de marquage inférieurs à 5 min et se décale à 281,7 eV pour des temps de marquage plus importants (figure II.29 b). Cela indique que le ruthénium se trouve dans un état d'oxydation compris entre IV et VI. Cet état d'oxydation décroît légèrement avec l'augmentation du temps de marquage. L'état d'oxydation VIII du ruthénium (correspondant au RuO₄) n'a pas été observé à la surface (pic entre 283,4 et 284,2 eV) [Bianchi 1991].

Le spectre du niveau de cœur C 1s du film de PS sans marquage est composé de deux pics distincts, le plus intense situé à 284,6 eV et l'autre à 291,5 eV. Les énergies de liaison

du carbone C 1s pour les liaisons C-H et C-C sont comprises entre 284,6 et 285,0 eV [Droulas 1992]. Cette différence d'énergie entre les carbones aromatiques et aliphatiques est très faible. Ainsi, la distinction entre ces deux types de carbones n'est pas possible via la considération du C 1s. Pour le film de poly(styrène) sans marquage, la transition $\pi-\pi^*$ est présente à 291,5 eV. Cette transition indique la présence de carbone aromatique [France 1994]. En exposant le film de PS au Ru à partir d'un temps de 5 min, une disparition complète du pic représentant la transition $\pi-\pi^*$ est observée. En accord avec les travaux de Chou et al. [Chou 2002], cette disparition indique une perte complète de l'aromaticité du poly(styrène) de surface (figure II.29 b).

Un large épaulement est observé à droite de Ru 3d3/2. D'après Droulas et al. [Droulas 1992], les énergies de liaison du carbone C 1s pour les liaisons C-O et C-OH sont comprises entre 286,1 et 286,5 eV. Pour les liaisons C=O ou O-C-O, les énergies de liaisons de carbone C 1s sont comprises entre 287,0 et 289,1 eV. Pour les liaisons Métal-O-C, les énergies du C 1s sont observées à 283,5 eV [Davies 2000], [Zielke 1996], [You 2008]. En accord avec ces valeurs, il est difficile de conclure de façon précise sur l'état chimique du carbone. Il apparaît seulement que le carbone est à l'état oxydé.

Pour le pic du niveau de cœur O 1s, une modification importante est observée avec le marquage au Ru (figure II.29 c). Pour un temps de marquage au Ru inférieur à 5 min, le pic O 1s est centré sur une énergie de 532,0 eV avec un épaulement à 533,4 eV. Après 5 min de marquage, le pic O 1s présente deux nouveaux épaulements à 530,3 et 531,3 eV. L'intensité de ces deux épaulements croît avec l'augmentation du temps de marquage. Pour un temps de marquage de 60 min, le spectre du niveau de cœur O 1s est composé de ces quatre pics dont le plus intense se situe à une énergie de 531,3 eV.

Les énergies des pics pour le niveau de cœur O 1s sont comprises entre 528,0 et 530,5 eV pour l'oxyde de ruthénium, 531,2 et 532,3 eV pour les hydroxydes métalliques et 532,6 et 533,5 eV pour l'eau lié au ruthénium [Mun 2007], [Rochefort 2003]. Pour les composés organiques, les énergies du niveau de cœur O 1s sont comprises entre 531,0 et 531,5 eV pour les liaisons C=O, entre 532,0 et 533,0 eV pour les liaisons C-O et entre 533,0 et 534,0 eV pour les oxygènes dans le groupement carboxyle. Pour les liaisons Métal-O-C, les énergies de liaisons sont comprises entre 532,0 et 532,5 eV [Kim 2004], [Hurley 2004], [Akhter 1989]. Ainsi, le pic O 1s à 532,0 eV correspond à l'énergie de la liaison Ru-O-C ou de la liaison C-O. Ceux à 531,3 et 530,3 eV correspondent aux liaisons C=O et Ru-O respectivement (figure II.29 c).

Il est intéressant de noter que l'analyse en XPS révèle la présence de chlore à la surface (figure II.30). Cette présence de chlore n'est pas surprenante mais à notre connaissance jamais rapportée. En effet, la réaction de RuO_4 est réalisée à partir d'hypochlorite de sodium et un des sous-produits de la réaction est le dichlore.

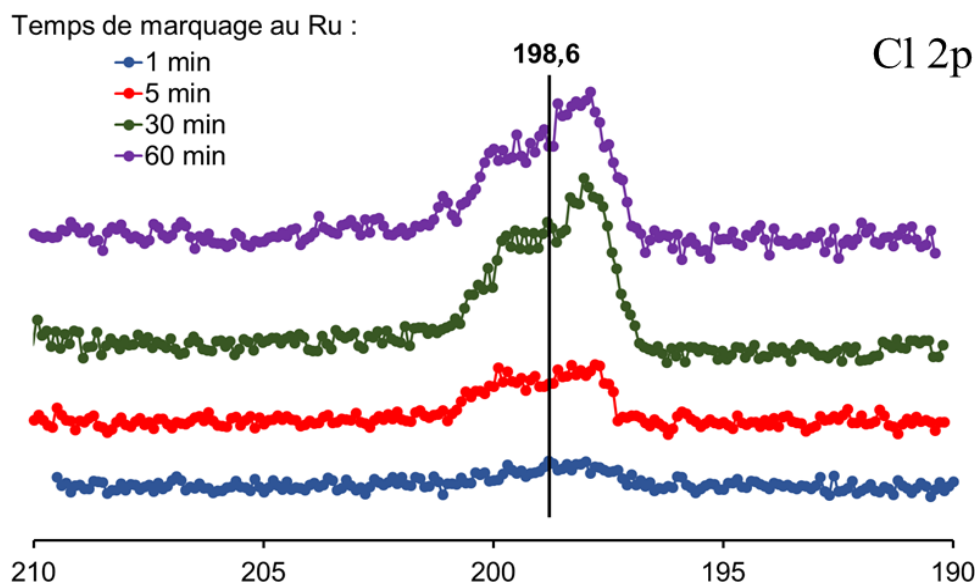


Figure II.30 : Spectres de niveau de cœur Cl 2p pour des films de PS après 1, 5, 30 et 60 min de marquage au Ru.

Le marquage au Ru a provoqué des modifications importantes sur la chimie de surface des films (figure II.29). Ces modifications sont maintenant discutées en termes de concentration atomique des différentes espèces à la surface de l'échantillon. Comme le montre la figure II.31, une évolution importante est observée dans les cinq premières minutes du marquage au Ru. Après ce temps, la composition chimique à la surface n'évolue plus significativement. Pour ces 5 premières minutes de marquage, la concentration totale de carbone décroît rapidement jusqu'à 63 %. Dans le même temps, les concentrations de ruthénium et d'oxygène augmentent à 6 et 28 % respectivement. Le rapport atomique de l'oxygène sur le ruthénium est évalué entre 3,8 et 5,6. Ce rapport est en accord avec le fait que le ruthénium est introduit dans le PS sous forme de RuO_4 [Wang 2007].

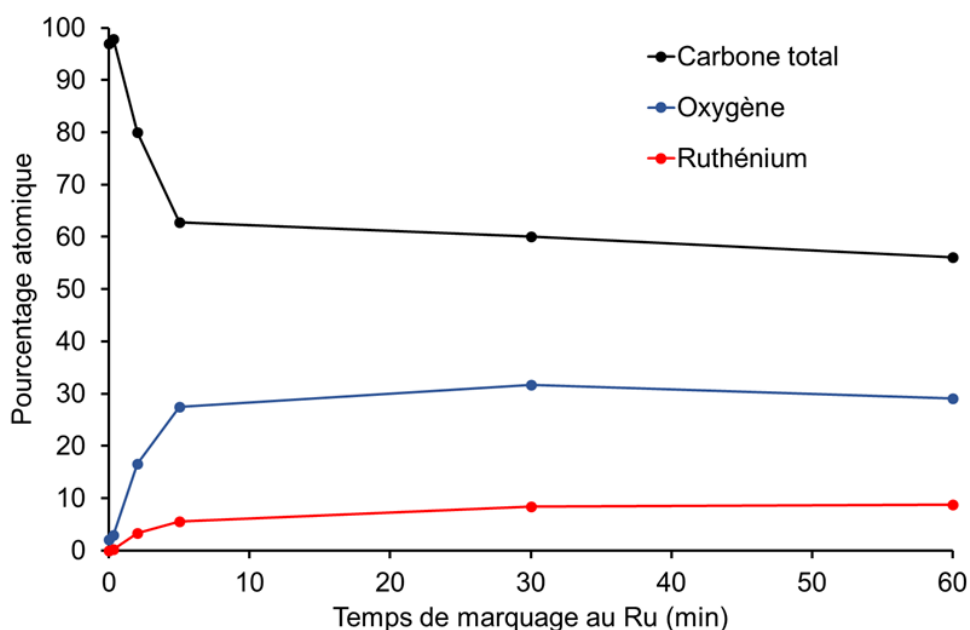


Figure II.31 : Evolution de la composition atomique de surface d'un film de PS en fonction du temps de marquage au Ru.

Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) :

Les films de PS avant et après marquage au Ru sont analysés par ToF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry). Les spectres négatifs et positifs sont enregistrés (figure II.32). Différents pics caractéristiques du PS sont détectés et appelés C_xH_y . Les spectres sont modifiés de façon importante par le marquage au Ru. Dans le mode positif, les films marqués présentent différents pics caractéristiques du ruthénium et de ces isotopes, des oxydes et hydroxydes de ruthénium RuO_xH_y , des organométalliques $RuC_xO_yH_z$, et des composés organiques $C_xH_yO_z$. En mode négatif, les films marqués présentent les pics caractéristiques de l'oxygène O, OH, O_2 , des composés organiques $C_xH_yO_z$, des oxydes et hydroxydes de ruthénium RuO_xH_y .

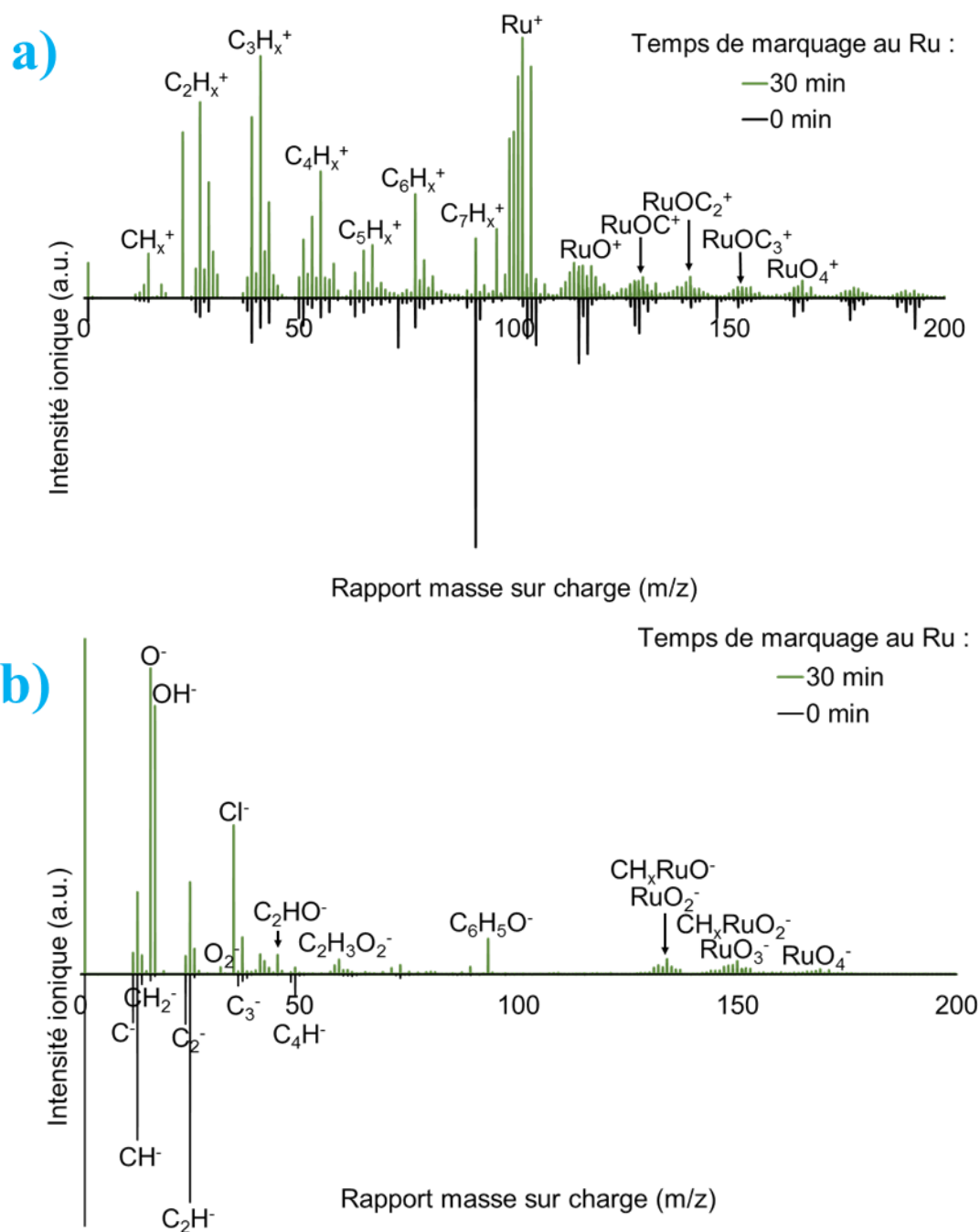


Figure II.32 : Spectres de masses d'ions (a) positifs ; (b) négatifs pour des films de PS avant et après 30 min de marquage.

Les intensités des pics caractéristiques des différentes espèces observées à la surface du film sont additionnées et normalisées sur l'intensité totale des ions pour les modes positif et négatif. Le ruthénium est plus visible dans le mode positif tandis que pour le mode négatif, ce sont les espèces oxydées. Ceci est en accord avec la littérature où les espèces oxydées sont généralement observées en mode négatif [Terlier 2014]. Un temps de marquage supérieur à 5 min induit une augmentation relativement importante des signaux du ruthénium et des espèces oxydées aux dépens des C_xH_y .

Les profils de profondeur sont enregistrés en mode positif pour des films de PS marqués au Ru pendant 5 et 60 min (figure II.33). Il est important de souligner que les intensités d'ions relatives entre les différentes espèces ne sont pas considérées. Seulement l'évolution de l'intensité d'ions en fonction de la profondeur donne des informations. L'apparition du signal du silicium indique le bas de la couche de polymère.

Pour le film de PS marqué au Ru pendant 5 min (figure II.33 a), le signal du Ru augmente jusqu'à une profondeur de 5 nm et devient constant en dessous de cette profondeur. Les signaux des différents fragments $\text{RuO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ et $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ présentent la même évolution sur l'épaisseur du film. Ces deux signaux sont donc sommés. Le signal attribué à RuO_xH_y a la même évolution que la somme des signaux de $\text{RuO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ et $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$. Ils chutent de façon importante sur les 5 premiers nanomètres et décroissent par la suite plus doucement. Les signaux de $\text{RuO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ et $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ sont la signature de l'oxydation du PS et de la fixation du ruthénium dans le polymère.

Pour le film de PS marqué au Ru pendant 60 min (figure II.33 b), l'évolution des signaux conduit à délimiter trois zones. Dans les 10 premiers nanomètres, avec la décroissance des signaux de RuO_xH_y et Ru, la couche semble être composée majoritairement d'oxyde de ruthénium. Dans les 10 nm suivants, le signal du RuO_xH_y est relativement bas. Le signal du Ru quant à lui augmente et la somme des signaux de $\text{RuO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ et $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ est assez importante. Cette couche semble correspondre à l'oxydation de la couche de PS avec la fixation du ruthénium. Dans le reste de la couche, les signaux de $\text{RuO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ et $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$, Ru et RuO_xH_y sont constants.

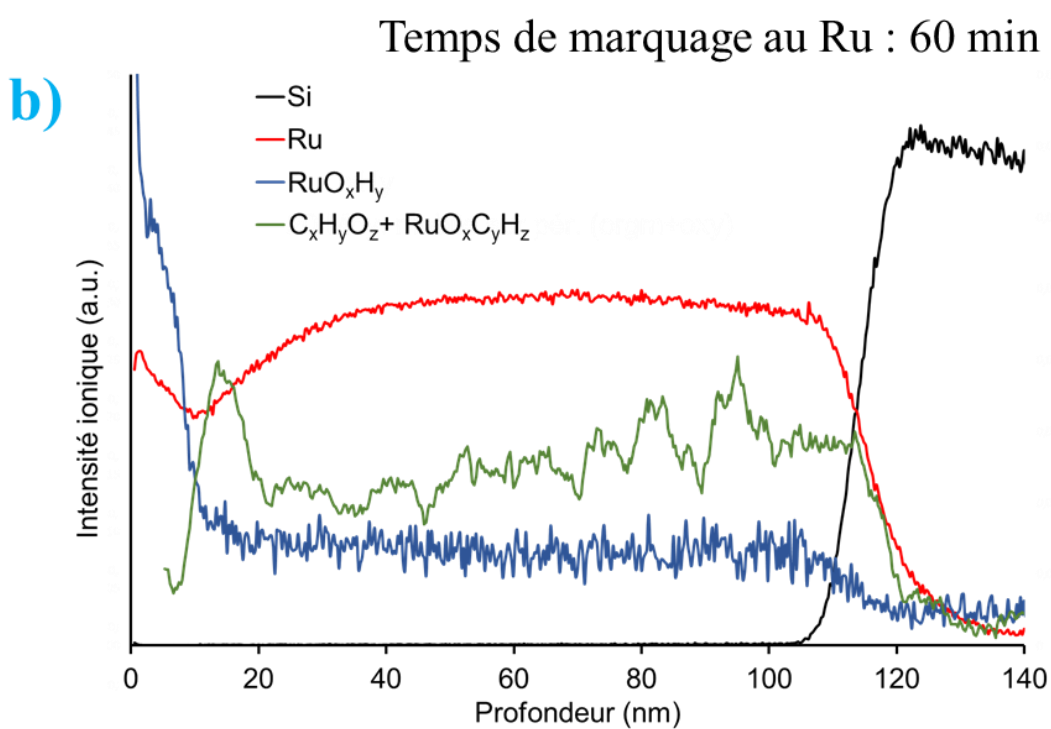
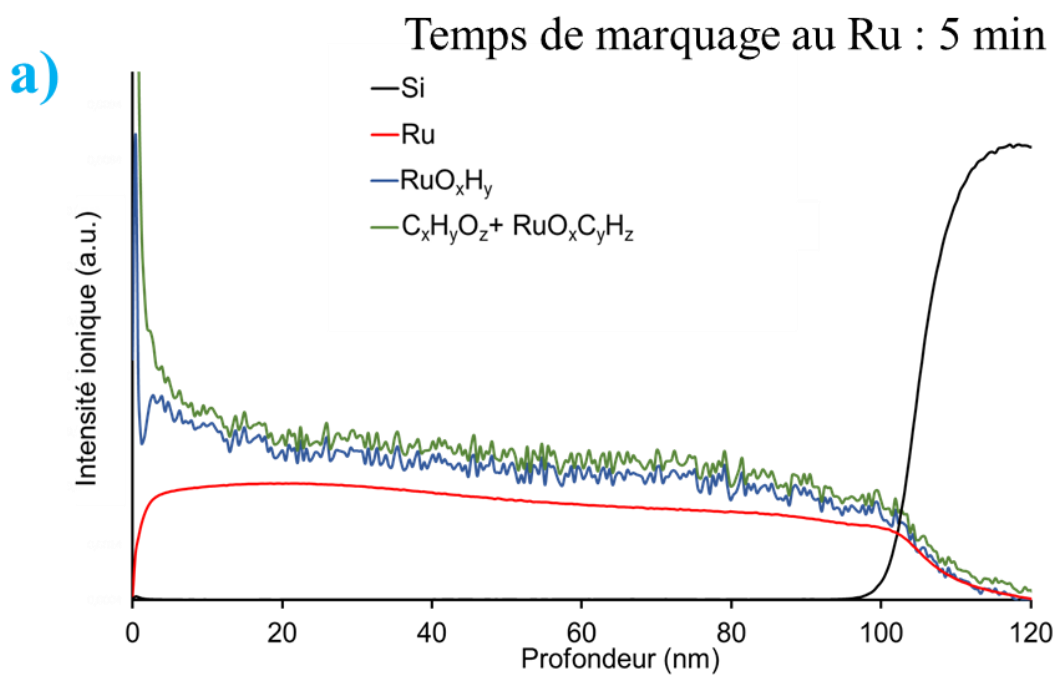


Figure II.33 : Intensités ioniques en fonction de la profondeur de Si, Ru, $\text{RuO}_x\text{C}_y\text{H}_z + \text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ et RuO_xH_y à partir de profils de profondeur ToF-SIMS de films de PS marqués au Ru pendant (a) 5 min ; (b) 60 min.

Ellipsométrie :

Les films de PS avec et sans marquage au Ru sont analysés par ellipsométrie. Les données enregistrées sont modélisées en utilisant trois couches modèles : la première couche est le substrat de silicium semi-infini, la seconde et la troisième nommées respectivement L1 et L2 répondent à l'approximation des milieux effectifs de Bruggemann à deux composantes. En effet, nous considérons que la fonction diélectrique du milieu effectif est obtenue en combinant les fonctions diélectriques des deux constituants [Callard 1996]. Leurs composants sont respectivement des phases de ruthénium et de polymère présents dans les fractions volumiques P1 et (1-P1) ou (1-P2) et P2 selon les couches considérées (L1 ou L2). Les fonctions diélectriques des phases de ruthénium et de polymère sont décrites par des modèles de Drude-Lorentz. Le tableau II.6 liste les meilleures valeurs de modélisation des paramètres non-optiques appelés épaisseur, fraction volumique de la phase de ruthénium pour les couches L1 et L2.

Pour les films de PS avec et sans marquage au Ru, l'épaisseur totale optique obtenue est en accord avec les mesures AFM. Pour les films marqués, la couche L1 contient entre 1,6 et 2,2 % v/v de ruthénium et a une épaisseur comprise entre 92 et 81 nm. La couche L2 contient, quant à elle, entre 13,1 et 19,6 % v/v de ruthénium et a une épaisseur entre 6 et 17 nm.

Tableau II.6 : Résultats obtenus par modélisation des paramètres non-optiques pour des films avant et après marquage au Ru.

Temps de marquage au Ru (min)		0	5	10	20	30	60
Epaisseur totale (nm)		85	98	97	97	97	98
Couche L1	% v/v de Ru	0	1,6	1,7	2,1	2,1	2,2
	Epaisseur (nm)	85	92	86	85	84	81
Couche L2	% v/v de Ru	0	13,1	14,8	17,3	19,2	19,6
	Epaisseur (nm)	0	6	11	12	13	17

II.3.2.2.3. *Résistance à la gravure du masque de poly(styrène) marqué au ruthénium*

Le temps minimum de gravure pour éliminer totalement le film est tout d'abord déterminé en réalisant des gravures avec une durée de plasma différente. Une vitesse de gravure globale est calculée en divisant l'épaisseur initiale du film par le temps déterminé précédemment. La figure II.34 a montre la vitesse de gravure obtenue par cette méthode en fonction du temps de marquage. Pour le film de polymère sans marquage au Ru, la vitesse de gravure est de 73 nm.min^{-1} dans les conditions de gravure choisies. L'augmentation du temps de marquage au Ru entraîne une diminution de la vitesse de gravure jusqu'à une vitesse de 26 nm.min^{-1} . Au-delà de 5 min de marquage, la vitesse de gravure diminue plus lentement. Pour un temps de marquage de 60 min, la vitesse de gravure a diminué d'un facteur 7 comparée au film de PS sans marquage. La sélectivité a pu être estimée. Ainsi, sans aucun marquage au Ru, nous avons vu que la sélectivité est de 10 : 1. Elle augmente jusqu'à 70 : 1 pour un marquage de 60 min au Ru.

La vitesse de gravure, calculée précédemment, est réalisée avec un temps global de gravure. Pour avoir une meilleure connaissance de la cinétique de gravure, l'épaisseur est mesurée en fonction de la durée (figure II.34 b). Pour un film de PS non marqué, l'épaisseur du film gravée croît linéairement avec le temps de gravure. Cela indique que la vitesse de gravure est constante tout au long du procédé et que la gravure commence immédiatement après que le plasma soit initié. Dans le cas des films marqués, l'évolution de l'épaisseur gravée augmente très lentement avec le temps de gravure jusqu'à un temps critique. Ces vitesses de gravure sont comprises entre 3 et $0,6 \text{ nm.min}^{-1}$ pour des temps de marquage de 5 et 60 min respectivement. Au-delà de ce temps critique, l'épaisseur gravée augmente de façon très importante avec une vitesse de gravure proche de celle du film de PS non marqué. Ceci entraîne une élimination du film rapide après ce temps critique, ce qui indique que l'épaisseur du film marqué au Ru a été éliminée.

En vue de tester l'impact de l'épaisseur initiale du film marqué, des films plus fins sont préparés (épaisseur comprise entre 21 et 74 nm) et marqués au ruthénium pendant 30 min (figure II.34 b). Ces films sont gravés pendant 2 min 30 s avec le procédé de gravure cryogénique dans les mêmes conditions que précédemment. Quel que soit l'épaisseur initiale du film, l'épaisseur gravée est la même que pour le masque de 104 nm marqué au Ru pendant 30 min. Par conséquent, l'épaisseur initiale du film n'a pas d'influence sur la vitesse de gravure pour un film marqué au Ru.

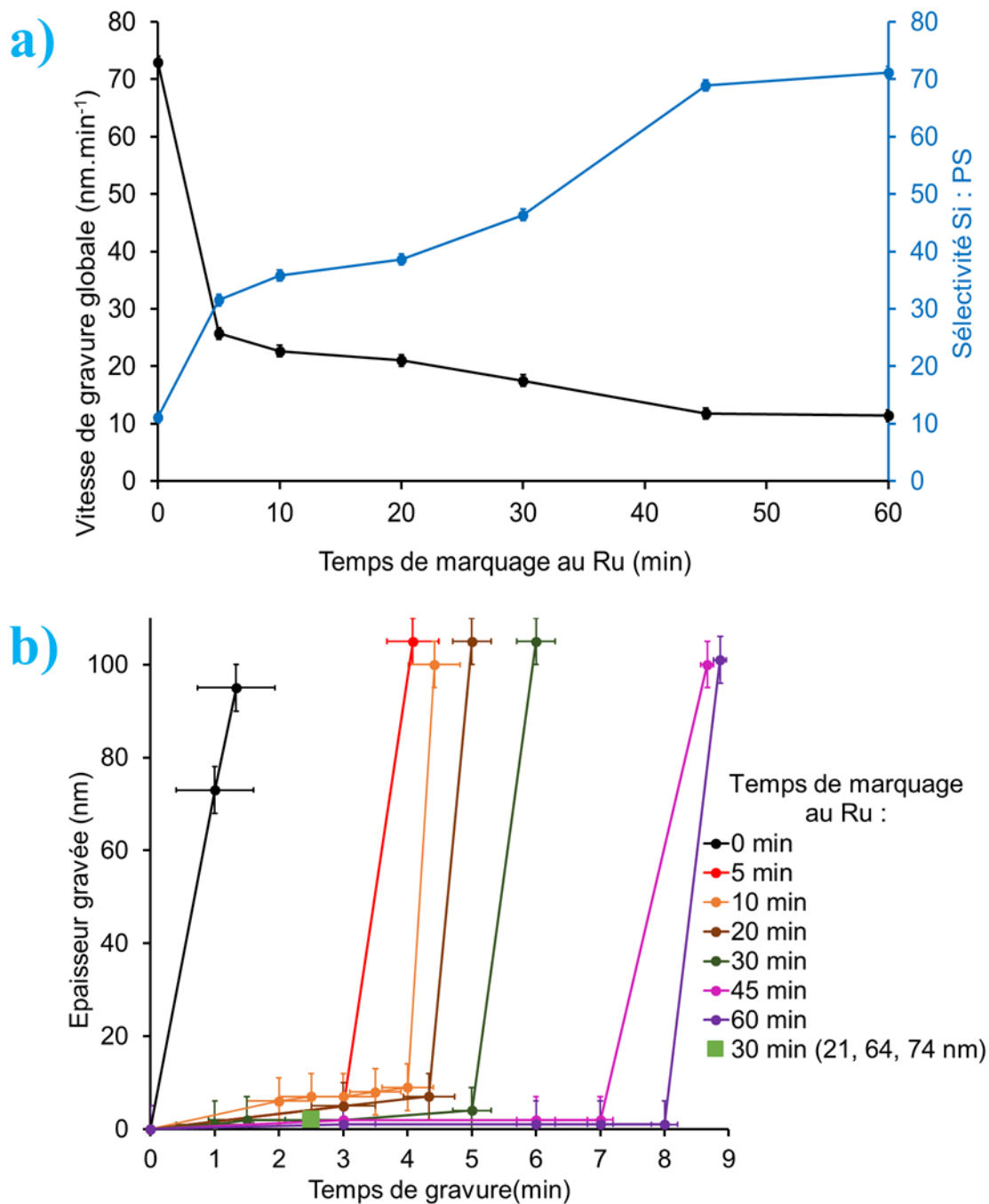


Figure II.34 : (a) Vitesse de gravure et sélectivité Si : PS en fonction du temps de marquage au Ru des films de PS ; (b) Epaisseur gravée en fonction du temps de gravure pour des films de PS d'épaisseur comprise entre 99 et 109 nm marqués au Ru pour des temps entre 0 et 60 min et pour des films de PS marqués pendant 30 min et gravés pendant 2 min 30 s avec des épaisseurs de 21, 64 et 74 nm (carré vert).

II.3.2.2.4. Mécanisme de fixation du ruthénium

L'ensemble des caractérisations par AFM, XPS, ToF-SIMS et ellipsométrie nous permettent de proposer un mécanisme global de fixation du ruthénium dans le film de PS lors de l'exposition du film à des vapeurs de RuO₄.

Premièrement l'AFM indique que, bien qu'il n'y ait pas de modifications topographiques, l'épaisseur d'un film marqué au Ru augmente d'un facteur de 1,3 (figure II.28). Ceci suggère une diffusion du Ru dans le film plutôt qu'un dépôt en surface. Ceci est en bon accord avec l'étude de Park et al. **[Park 2002]** qui, étudiant le marquage de films fins de PS-b-PMMA symétrique avec des lamelles parallèles au plan du substrat, ont proposé que le RuO₄ est capable de plastifier les chaînes de PS ce qui rendrait possible leur expansion pendant le marquage.

Les autres caractérisations suggèrent que le marquage des films résulte d'un procédé d'oxydation hétérogène avec une oxydation plus importante et une localisation du Ru en surface. Cela a d'abord été montré par XPS où le signal provient uniquement des 10 premiers nanomètres ce qui a permis de connaître la composition chimique de surface (RuO_xH_y) (figure II.29). La quantification XPS (figure II.31) indique que l'incorporation d'un atome de ruthénium dans la couche est accompagnée de 4 atomes d'oxygène. Dans cette couche, le ruthénium est présent dans un état oxydé entre IV et VI comme démontré par les énergies de liaison des niveaux de cœur de Ru 3p_{3/2} et Ru 3d_{5/2}. Les énergies de liaison du C 1s indiquent que le carbone de surface après marquage au Ru a été modifié en créant des liaisons O. Le niveau de cœur de l'oxygène O 1s change de façon plus visible avec le marquage au Ru. Pour un marquage avec un temps plus important que 5 min, l'état chimique de l'oxygène est dans un état Ru-O-C identifié à une énergie de 532,0 eV.

L'étude en statique avec le ToF-SIMS corrobore la formation de liaisons Ru-O-C avec la présence des fragments caractéristiques RuO_xC_yH_z. Pour un marquage de 10 min, des états C=O à une énergie de liaison de 531,3 eV et des états oxydes métalliques à 530,3 eV sont observés **[Cox 1986]**, **[Hurley 2004]**, **[Akhter 1989]**. Elle confirme également le fait que le PS est oxydé sous forme C_xO_yH_z et que le ruthénium est également sous forme oxydée tel que RuO_xH_y. Le profil en profondeur du PS marqué pendant 60 min (figure II.33 b) montre l'existence d'oxyde de ruthénium (RuO_xH_y) sur les 10 premiers nanomètres.

Les mesures ellipsométriques ont permis d'estimer la concentration en Ru en volume. Pour pouvoir comparer ces résultats avec l'XPS, une conversion entre le pourcentage v/v de la phase de ruthénium en pourcentage atomique de Ru est nécessaire. Pour ce faire, le volume

de la phase ruthénium est estimé à la même densité que le RuO_4 sous forme solide. L'estimation ellipsométrique donnant un pourcentage de 6 et 9 % at. de ruthénium pour 5 et 60 min de marquage respectivement (tableau II.6), est en bon accord avec les analyses XPS.

La modification entraînée par le marquage au ruthénium dans la zone à partir de 20 nm de profondeur est maintenant discutée grâce aux analyses ellipsométriques et aux profils en profondeur réalisés par ToF-SIMS. Dans cette zone, la concentration en ruthénium déterminée par ellipsométrie est comprise entre 0,6 et 0,9 % at. (tableau II.6). La concentration ne change pas entre les temps de marquage de 5 et 60 min. La présence de ruthénium sur l'ensemble du film est également montrée par les analyses ToF-SIMS. Les signaux caractéristiques Ru, RuO_xH_y et $\text{RuO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ sont présents sur toute l'épaisseur du film. La concentration de ces fragments de Ru est relativement constante à partir de 20 nm de profondeur et jusqu'à la surface du silicium.

En se basant sur toutes ces observations, un mécanisme en deux étapes est proposé pour une oxydation du PS à la surface du film par marquage au ruthénium (figure II.35) avec la formation de deux couches. Jusqu'à 5 min de marquage au Ru, celui-ci conduit majoritairement à la formation du composé Ru-O-C (étape 1) sur une épaisseur de 6 nm. Après ce temps de marquage, le passage à l'étape 2 se réalise. Le Ru continue de pénétrer dans le PS et est présent sous forme Ru-O-C sur 20 nm d'épaisseur. De plus, sur l'extrême surface du film, l'ouverture du cycle aromatique a engendré la formation d'oxyde de ruthénium et de liaison C=O.

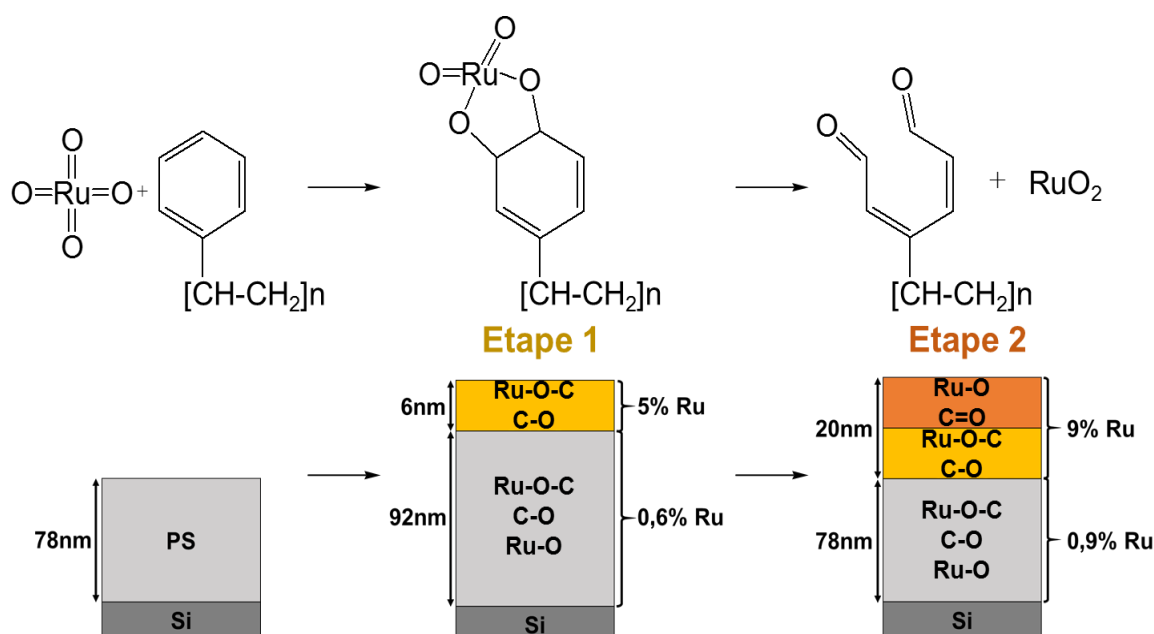


Figure II.35 : Schéma du procédé en deux étapes pour l'oxydation par marquage au ruthénium et modifications des films de PS.

Tous ces résultats sur le marquage de films ont été corrélés avec la résistance à la gravure par plasma. La vitesse de gravure a été diminuée d'un facteur 7 entre un film de PS non marqué et celui marqué pendant 60 min. La sélectivité Si : PS augmente dans le même temps de 10 : 1 à 70 : 1. Ainsi, l'ajout de métal lourd au sein de ce polymère a permis d'augmenter la stabilité mécanique du masque et donc d'acquérir une plus grande sélectivité. De plus, les produits de gravure à base de ruthénium sont beaucoup moins volatils que ceux formés avec du carbone et se redéposent donc plus facilement sur la surface [Pan 1994]. Contrairement aux films de PS, deux régimes de gravure sont observés pour les films marqués en fonction du temps de gravure, un régime avec une vitesse de gravure inférieure à 3 nm.min⁻¹ et l'autre supérieure à 60 nm.min⁻¹ (figure II.34 b). Avec l'augmentation du temps de marquage, le temps de gravure auquel commence le deuxième régime de gravure apparaît plus tardivement. Ces deux régimes sont relatifs aux deux couches observées. Le temps de démarrage du second régime est relatif à l'épaisseur de la couche de surface. Cependant, pour un temps de marquage supérieur à 30 min, la résistance à la gravure n'est pas visiblement améliorée (figure II.34 a). Cela est corrélé avec le fait que le procédé de marquage au Ru sature à 30 min puisque la concentration en ruthénium n'augmente plus. Cela est en accord avec les travaux de Haubruge et al. [Haubruge 2003].

II.3.2.3. Masque de silice

Du fait de sa grande sélectivité, le masque de silice est classiquement utilisé pour la gravure profonde du silicium [Dussart 2014], [Tillocher 2006 a]. Il serait donc intéressant d'obtenir ce masque à partir des films de polymères afin de conserver la même morphologie.

II.3.2.3.1. *Elaboration des répliques par un procédé sol-gel*

Principe des répliques :

Comme démontré dans la partie II.1.3.1., il est possible d'obtenir des masques de polymère de deux catégories soit continus, soit discrets. Après élimination sélective d'un des deux polymères (minoritaire ou majoritaire), le masque est imprégné avec une solution de précurseur de tétraéthyle orthosilicate (TEOS) par spin-coating. Un traitement thermique (450°C, 5 min) permettant simultanément de condenser les précurseurs inorganiques et d'éliminer la phase polymère restante est alors réalisé, formant la réplique inorganique du masque de départ. Deux protocoles ont été utilisés afin de tester différents degrés de remplissage du masque. Le premier consiste à déposer par spin-coating une goutte d'une solution de TEOS à 0,1 mol.L⁻¹ sur le masque de polymère. Le deuxième protocole consiste à réaliser une couche continue de silice à la surface. Pour ce faire, une solution de TEOS concentrée à 0,15 mol.L⁻¹ est utilisée. L'imprégnation du masque par spin-coating est réalisée deux ou trois fois afin d'obtenir cette couche continue de silice. Ces deux concentrations de solutions de TEOS sont obtenues à partir d'une solution mère à laquelle y est ajouté de l'éthanol. Cette solution mère à 0,33 mol.L⁻¹ avec les proportions molaires de 1 : 5,6 : 46 : 0,005 TEOS : H₂O : EtOH : HCl est mélangée pendant 16 h à température ambiante [Roulet 2013].

Répliques des masques continus :

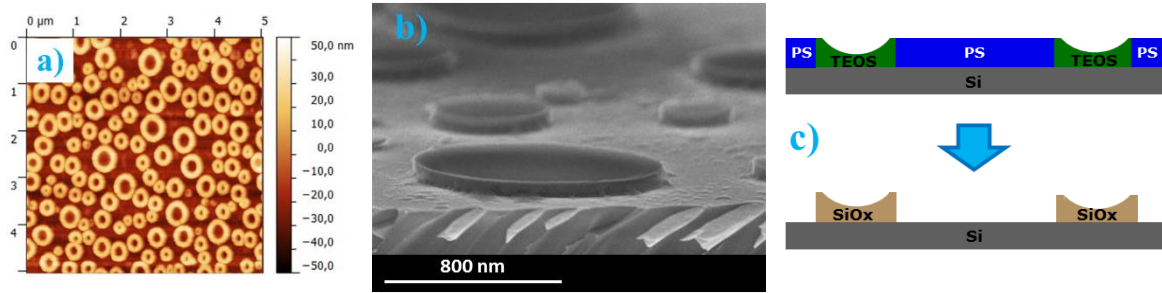
La figure II.36 a-f représente le mélange PS / PLA et la figure II.36 g-l le mélange PLA / PS pour lesquels il ne reste plus que le polymère majoritaire. Les mêmes morphologies sont obtenues pour les deux mélanges. Les images de la figure II.36 a, b, g, h sont des répliques obtenues par calcination de la solution de TEOS de concentration 0,1 mol.L⁻¹. Dans

cette configuration, des domaines de silice sont localisés à la place des perforations du masque. Ces objets ont une forme ronde avec une épaisseur sur le bord similaire à l'épaisseur du masque. Comme le montrent les images AFM et les images inclinées MEB, ces objets ont une épaisseur de 5 nm au centre contre 70 nm sur le bord pour la figure II.36 a, b. Ainsi, ils ont la forme d'un bol avec les bords plus hauts que le centre comme le montre les schémas en figure II.36 c, i. La forme de bols peut être expliquée par les forces capillaires apparaissant pendant le dépôt de la solution de TEOS ce qui provoque un mouillage sur les bords du polymère. Ceci entraîne une accumulation de la matière inorganique sur les bords durant l'évaporation de l'éthanol.

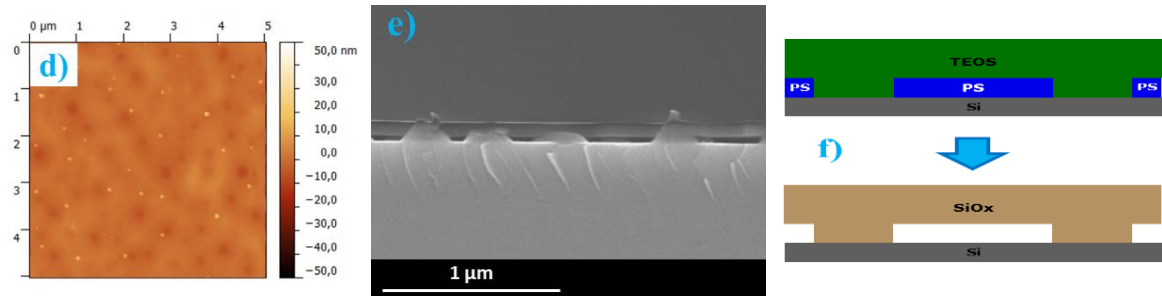
En utilisant le second protocole avec la solution de TEOS à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, une autre structure est obtenue. Les images AFM montrent une surface continue avec de légères dépressions (entre 5 et 10 nm) (figure II.36 d, j). Les images inclinées MEB (figure II.36 e, k) montrent que la réplique de silice est constituée d'une couche dense à la surface supportée par des piliers. Les dépressions résultent d'une petite déformation de la couche dense au-dessus des zones rendues vides par l'élimination du polymère. La hauteur des piliers correspond à l'épaisseur du masque de polymère comme le schématise la figure II.36 f, l. Contrairement aux répliques réalisées avec la plus faible concentration, les perforations sont complètement remplies et l'excédent de solution va se répartir uniformément à la surface et former une couche continue. Ce type de structure est intéressant puisqu'il présente une porosité continue, confinée sous une couche dense de silice dans laquelle un fluide pourrait s'écouler [Faustini 2010], [Abgrall 2007].

PS / PLA avec élimination sélective du PLA

C (TEOS) = 0,1 mol.L⁻¹

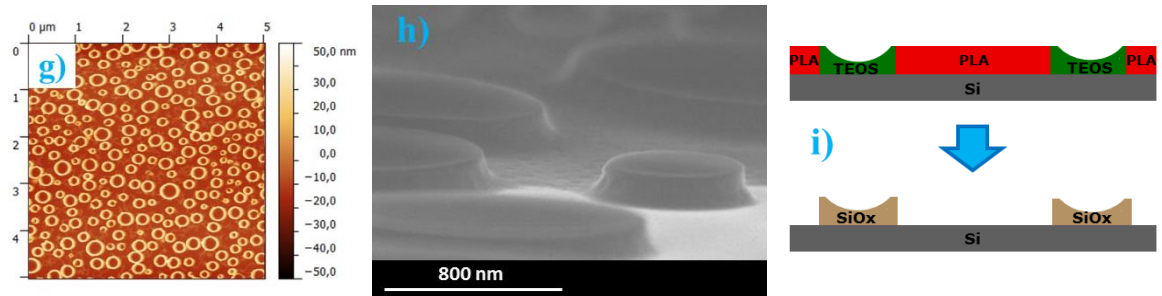


C (TEOS) = 0,15 mol.L⁻¹



PLA / PS avec élimination sélective du PS

C (TEOS) = 0,1 mol.L⁻¹



C (TEOS) = 0,15 mol.L⁻¹

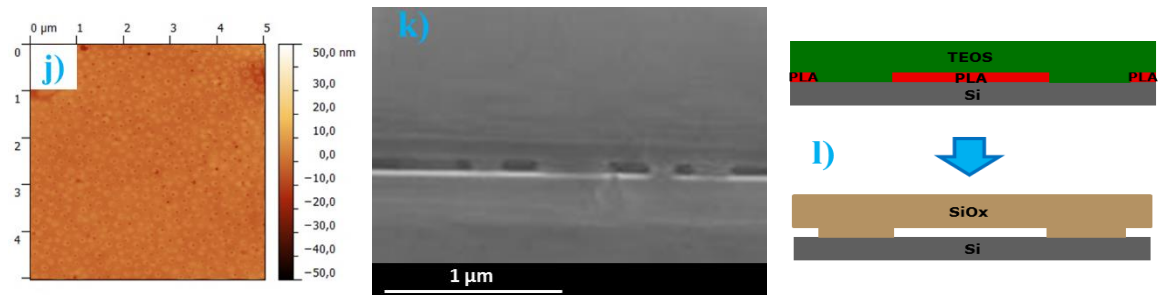


Figure II.36 : (a, d, g, j) images AFM 5 x 5 μm, (b, e, h, k) images inclinées MEB obtenues à partir des répliques du masque (a-f) PS / PLA ; (g-l) PLA / PS après élimination du polymère minoritaire avec une concentration de solution de (a-c, g-i) 0,1 mol.L⁻¹ ; (d-f, j-l) 0,15 mol.L⁻¹ ; (c, f, i, l) schémas des structures de silice avant et après calcination avec le PS en bleu, le PLA en rouge, le TEOS en vert, la silice en marron et le silicium en gris.

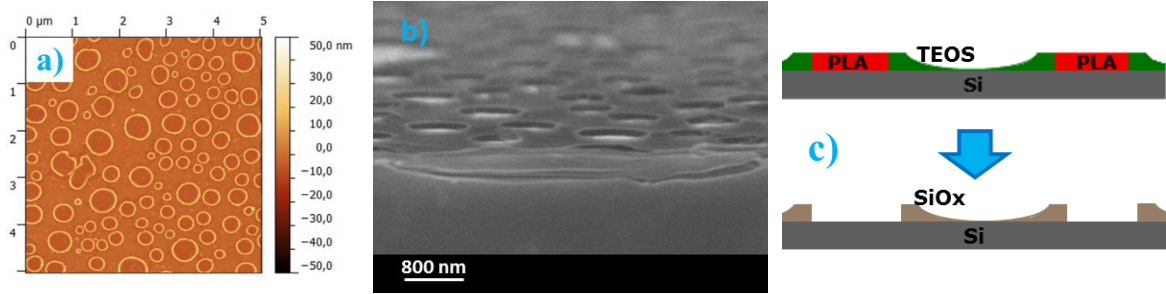
Cette partie a permis de démontrer la faisabilité de deux types de structures obtenues à partir de masque de polymère continu. De plus, la nature du polymère (PS ou PLA) n'a que peu d'importance puisque les mêmes morphologies sont obtenues. Cependant, le masque de polymère impose la taille et la topologie de la réplique de silice. Ainsi, en modifiant les paramètres identifiés dans le chapitre I.4., la hauteur, le diamètre et l'espacement des bols ou des piliers peuvent être modifiés.

Répliques des masques discrets :

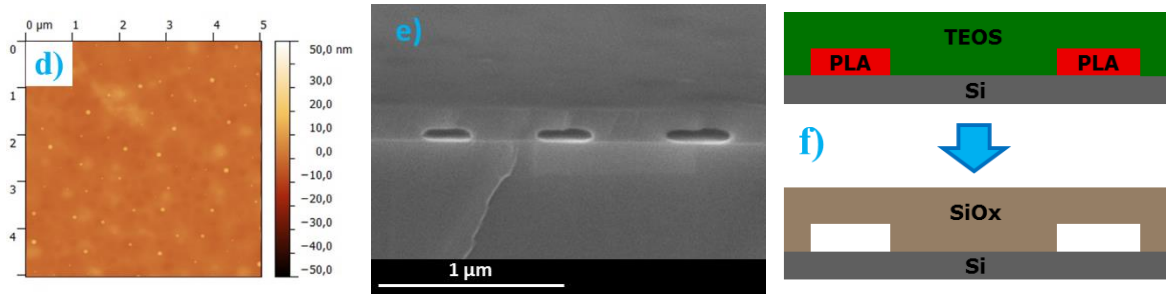
Des masques discrets sont utilisés. Ils sont constitués de domaines cylindriques répartis sur toute la surface. Pour obtenir ces masques, le polymère majoritaire a été sélectivement éliminé. Ainsi, la figure II.37 a-f représente les répliques obtenues à partir du mélange PS / PLA et la figure II.37 g-l du mélange PLA / PS. Comme précédemment, les deux concentrations de solution de TEOS ont été utilisées : 0,1 et 0,15 mol.L⁻¹. La figure II.37 a-c, g-i montre les répliques obtenues pour la plus faible concentration. Comme le montrent les images AFM et les images inclinées MEB, une réplique de silice continue perforée avec des cavités cylindriques à la place des domaines de polymère est obtenue. L'épaisseur de la réplique de silice n'est pas constante. Elle est de 6 nm entre les trous et de 50 nm sur les bords pour le mélange PS / PLA (figure II.37 a-c). De même que pour les bols de silice, une accumulation de la matière organique sur les bords du polymère est observée. Comme précédemment, cela peut être dû aux forces capillaires durant le dépôt. L'utilisation de la solution de TEOS plus concentrée conduit à la formation d'une couche continue de silice de faible rugosité RMS (inférieure à 2 nm) comme représentée dans la figure II.37 d-f, j-l. Les images, inclinées MEB, montrent que des cavités isolées sont présentes sous la couche de surface continue de silice.

PS / PLA avec élimination sélective du PS

$C(\text{TEOS}) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

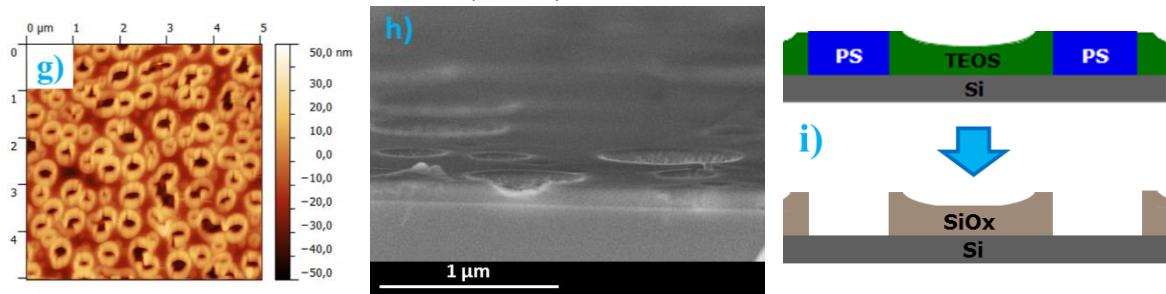


$C(\text{TEOS}) = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$



PLA / PS avec élimination sélective du PLA

$C(\text{TEOS}) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



$C(\text{TEOS}) = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

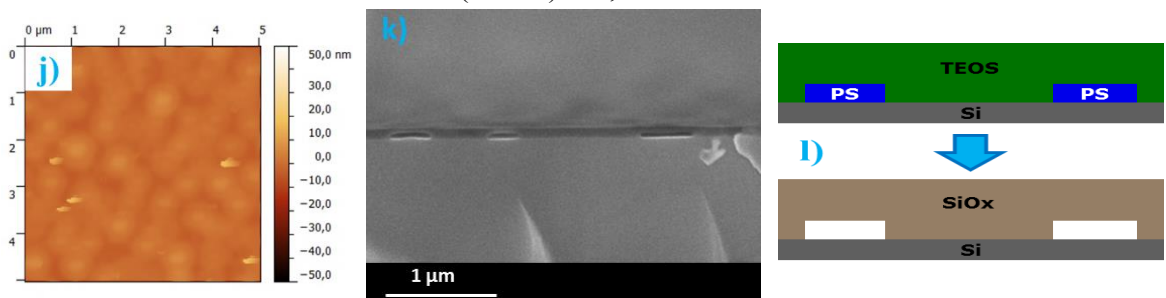


Figure II.37 : (a, d, g, j) images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$, (b, e, h, k) images inclinées MEB obtenues à partir des répliques du masque (a-f) PS / PLA ; (g-l) PLA / PS après élimination du polymère majoritaire avec une concentration de solution de (a-c, g-i) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; (d-f, j-l) $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (c, f, i, l) schémas des structures de silice avant et après calcination avec le PS en bleu, le PLA en rouge, le TEOS en vert, la silice en marron et le silicium en gris.

Ainsi, l'utilisation de masques discrets et continus de polymère a permis d'obtenir quatre types de masque différents :

- Des bols (figure II.36 a-c, g-i)
- Des piliers avec un toit (figure II.36 d-f, j-l)
- Des matrices continues avec des trous (figure II.37 a-c, g-i)
- Des cavités isolées surmontées d'un toit (figure II.37 d-f, j-l)

Afin d'observer les objets sub-micrométriques qui peuvent être obtenus mais surtout pour déterminer la sélectivité de la silice obtenue par ce procédé, ces quatre masques vont ensuite être gravés

II.3.2.3.2. Gravure et sélectivité de ce masque

Gravure à travers différents types de masques :

Ces masques ont été gravés avant l'optimisation fine du procédé cryogénique standard. Les paramètres plasma utilisés sont les suivants :

- Durée : 30 s à 1 min
- Débit de SF₆ : 50 sccm
- Débit d'O₂ : 10 sccm
- Pression : 1 Pa
- Puissance de la source : 1000 W
- Tension d'autopolarisation : -45 V
- Température du porte-substrat : -120°C

Les bols de silice sont tout d'abord gravés (figure II.36 a-c). Les structures obtenues sont présentées en figure II.38 a. Des piliers qui semblent partiellement vides sur leur partie haute sont obtenus. La gravure réalisée par le procédé cryogénique standard a une durée de 45 s. La hauteur des plots obtenue est de 1,4 µm. La vitesse de gravure du silicium autour des bols est donc de 1,9 µm.min⁻¹. La hauteur sur le bord des bols de silice avant gravure faisait 70 nm. Elle ne représente plus que 3 nm après la gravure. La vitesse de gravure de la silice est donc de 90 nm.min⁻¹. La sélectivité du silicium par rapport à la silice est alors de 21 : 1. Une immersion dans une solution d'acide fluorhydrique a permis d'éliminer le masque de silice restant sans pour autant modifier les piliers (figure II.38 b).

Pour le masque de silice avec des piliers surmontés d'un toit (figure II.36 d-f), la gravure cryogénique procède d'abord à l'élimination du toit de silice puis à la formation des piliers d'une hauteur de 380 nm par gravure du silicium entourant les disques de silice (figure II.38 d). Contrairement aux structures précédemment obtenues, ces piliers sont pleins. L'élimination de la silice par l'acide fluorhydrique permet de mettre en évidence la

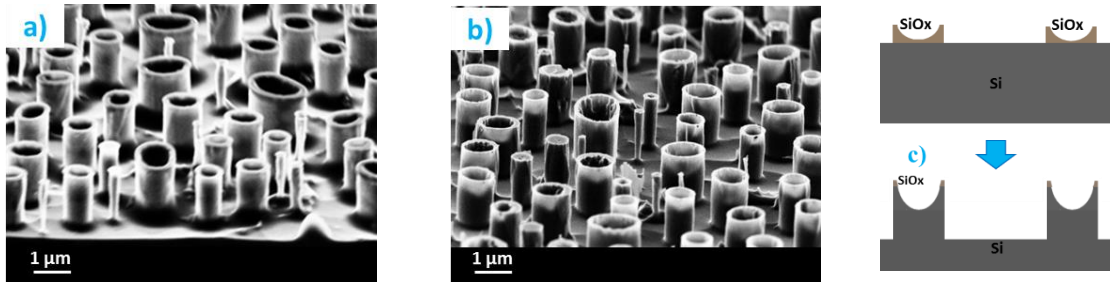
présence d'un disque de silice en haut des piliers qui est d'un diamètre un peu plus important (figure II.38 e). Pour obtenir ces structures, une gravure de 30 s a été nécessaire. La vitesse de gravure du toit de silice et du silicium est donc de 760 nm.min^{-1} . La hauteur initiale des piliers de silice était de 100 nm et seulement de 55 nm après gravure. La vitesse de gravure de la silice est donc de 90 nm.min^{-1} . L'épaisseur du toit de silice était de 27 nm. Il a donc fallu 18 s pour graver ce toit. Le silicium présent sous le toit éliminé est donc gravé pendant 12 s. La vitesse de gravure du silicium est alors de $1,9 \text{ }\mu\text{m.min}^{-1}$. La sélectivité du silicium par rapport à la silice est donc la même que précédemment soit de 21 : 1.

La matrice perforée est gravée (figure II.37 a-c). Cela conduit à des piliers vides sur leur partie haute (figure II.38 g). Ces structures ne contiennent plus de silice sauf éventuellement sur le haut des piliers. Elles sont similaires à celles obtenues avec les bols de silice (figure II.38 a) à l'exception du fond entre les piliers qui n'est pas plan. Cette non-planéité entre les piliers est due à la gravure de la silice entre les piliers qui n'est pas plane (figure II.37 a-c). Après 30 s de gravure, la hauteur des piliers est de 820 nm avec leurs intérieurs creusés de 400 nm. La vitesse de gravure du silicium dans les piliers est donc de 800 nm.min^{-1} . La vitesse de gravure de la silice suivie du silicium est de $1,6 \text{ }\mu\text{m.min}^{-1}$. L'épaisseur de silice sur les bords des motifs était initialement de 50 nm et de 5 nm après gravure. La vitesse de gravure de la silice est donc de 90 nm.min^{-1} . Au milieu des motifs, la silice a une épaisseur initiale de 6 nm. Il a donc fallu 4 s pour éliminer la silice. Le silicium présent en dessous a donc été gravé pendant 26 s. La vitesse de gravure du silicium entre les piliers est donc de $1,9 \text{ }\mu\text{m.min}^{-1}$.

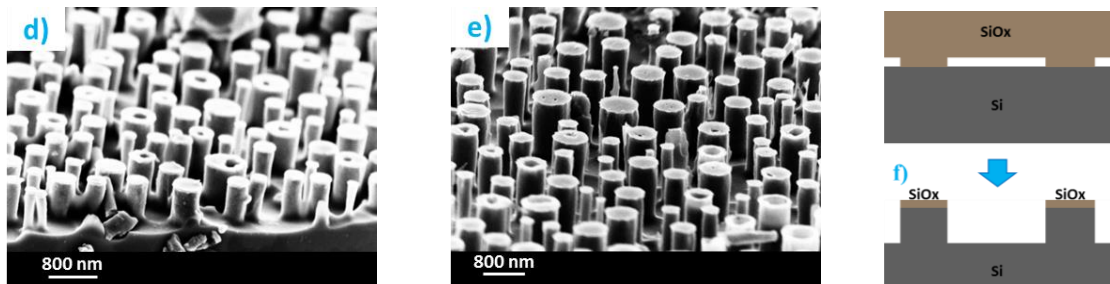
La dernière configuration correspond à des cavités surmontées d'un toit (figure II.37 d-f). Comme le montre la figure II.38 j, ces structures, une fois gravées pendant 1 min, donnent des trous. Ils sont logiquement à la place des domaines discrets présents dans la silice. Les trous obtenus ont une profondeur moyenne de 360 nm. La vitesse de gravure de la silice au-dessus des cavités et du silicium en-dessous est donc de 360 nm.min^{-1} . La hauteur globale de silice initiale était de 120 nm et après 1 min de gravure seulement de 30 nm. La vitesse de gravure de la silice est donc de 90 nm.min^{-1} . L'épaisseur du toit de silice au-dessus des cavités était initialement de 50 nm. Il a donc fallu 33 s de gravure pour l'éliminer complètement. Le silicium présent en dessous est donc gravé pendant 27 s. La vitesse de gravure du silicium est donc de 800 nm.min^{-1} . La figure II.38 k représente la structure obtenue après l'élimination du masque de silice restant. Les profils de gravure présentent des parois verticales avec un léger undercut. Ce défaut a fait l'objet d'une étude approfondie de la part de Boufnichel et al.. Ils ont montré que l'undercut apparaît dès les

premiers instants de la gravure [Boufnichel 2005], [Boufnichel 2002]. La gravure chimique aura eu lieu avant la formation de la couche de passivation. Une autre piste pour expliquer ce défaut est la diffusion des espèces sous le masque [Boufnichel 2005].

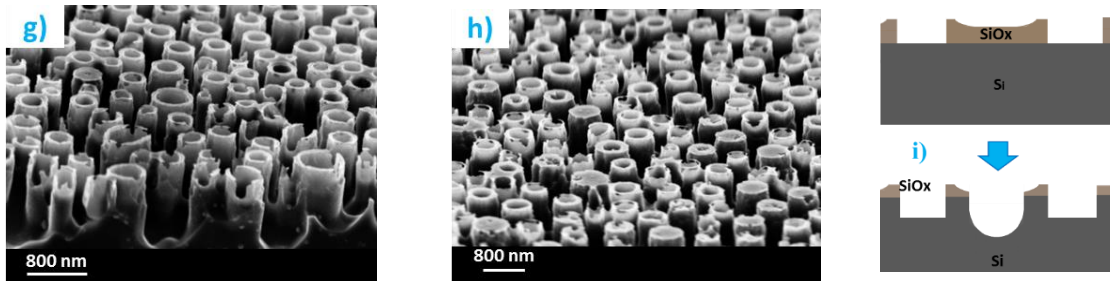
Graure avec un masque de silice en forme de bols



Graure avec un masque de silice en forme de piliers avec un toit



Graure avec un masque continu de silice avec des trous



Graure avec un masque de silice avec des cavités isolées surmontées d'un toit

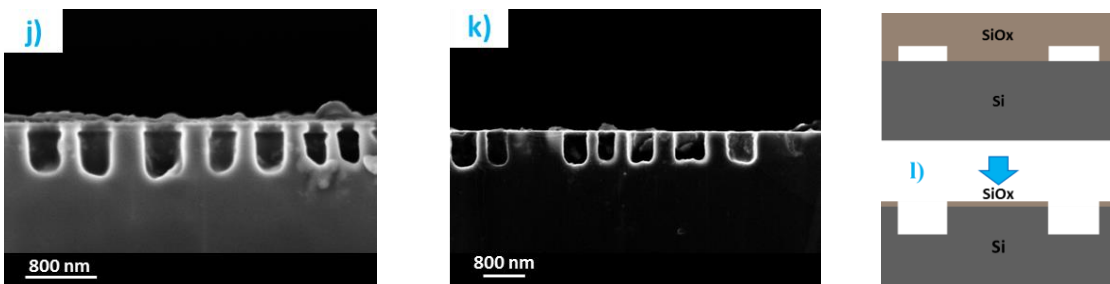


Figure II.38 : Images inclinées MEB des échantillons (a, d, g, j) après gravure cryogénique ; (b, e, h, k) suivie d'une élimination du masque de silice ; (c, f, i, l) schémas des masques avant et après gravure cryogénique utilisant un masque de silice (a-c) en forme de bols ; (d-f) avec des piliers recouverts d'un toit ; (g-i) en matrice avec des trous ; (j-l) avec des cavités surmontées d'un toit. Pour les schémas, la silice en marron et le silicium en gris.

Toutes ces structures obtenues résultent de la sélectivité entre la silice et le silicium dans des environnements confinés ou non. Avec les paramètres de plasma utilisés, la vitesse de gravure de la silice est de 90 nm.min^{-1} . Celle pour le silicium à l'intérieur de motifs avec des diamètres compris entre 300 et 1000 nm est de 800 nm.min^{-1} tandis que, pour le silicium non confiné, elle est de $1,9 \text{ }\mu\text{m.min}^{-1}$.

Pour la gravure des bols (figure II.36 a, b, j, k), le silicium présent autour des bols est gravé beaucoup plus rapidement que la silice. Cela conduit, dans un premier temps, à la formation de piliers verticaux. Ensuite, le fond des bols qui est moins épais que le bord est perforé, ce qui induit le début de gravure à l'intérieur des piliers. Cela donne donc des piliers vides sur leur partie haute (figure II.38 a, b). Un schéma du masque avant et après gravure est donné en figure II.38 c.

Pour le masque de silice formant des piliers recouverts d'un toit (figure II.37 d, e, j, k), la couche continue de silice est tout d'abord gravée. Quand cette épaisseur est éliminée, le silicium entre les piliers de silice est alors gravé. En conséquence, tant que les piliers de silice ne sont pas gravés, cela donne lieu à des piliers de silicium pleins (figure II.38 d, e). Cette gravure est schématisée en figure II.38 f.

Pour la matrice de silice perforée (figure II.37 a, b, g, h), l'épaisseur du masque n'est pas constante. Elle est très fine entre les trous et l'endroit le plus épais se situe autour des trous. Ainsi, au début de la gravure, le silicium dans les perforations est gravé, ce qui donne des trous. Dans le même temps, le masque de silice se fait graver et perforer là où il est le plus fin. Cela provoque de grandes zones de silicium non protégées qui vont donc être gravées à une vitesse beaucoup plus importante que dans les trous. Seule la zone autour des trous va rester protégée par le masque de silice. Ceci explique l'obtention de piliers vides à leur sommet mais surtout le fait que la zone entre les piliers ne soit pas plane (figure II.38 g, h). Cette gravure est schématisée en figure II.38 i.

La dernière configuration concerne les cavités isolées surmontées d'un toit (figure II.37 d, e, j, k). La couche continue de silice va tout d'abord être gravée. Cela va permettre de déboucher les cavités où le silicium pourra être gravé. Tant que la silice est présente sur l'échantillon, seules ces cavités seront gravées. Cela conduit à la formation de trous (figure II.38 j, k). Un schéma avant et après gravure est représenté en figure II.38 l.

En conclusion, des structures de silice telles que des bols, des piliers avec ou sans toit, une matrice de silice avec des trous et des cavités surmontées avec des toits sont préparées. Elles sont gravées par procédé cryogénique standard. Elles conduisent à

l'obtention de piliers de silicium pleins ou vides sur leur partie haute et des trous cylindriques. La sélectivité entre le silicium et la silice dans les conditions de gravure choisies est de 21 : 1.

Répliques des masques permettant l'obtention de trous aux conditions optimisées :

Des masques de silice avec des cavités isolées surmontées d'un toit sont gravés par le procédé de gravure cryogénique avec les paramètres optimisés. Les profils obtenus sont présentés en figure II.39.

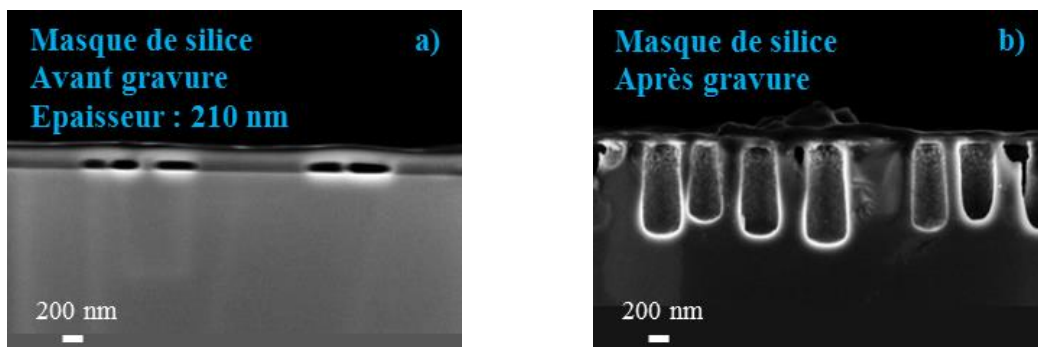


Figure II.39 : Images MEB (a) avant gravure ; (b) après gravure avec le procédé cryogénique standard d'un masque de silice possédant des cavités isolées surmontées d'un toit.

Le masque de silice a une épaisseur totale de 210 nm avec un toit de 110 nm. La vitesse de gravure du masque avec ces nouveaux paramètres est de 30 nm.min⁻¹. Celle du silicium est toujours de 800 nm.min⁻¹. Ainsi sur la durée du plasma de 4 min 40 s, il a fallu 3 min 40 s pour graver le toit de silice et 1 min pour obtenir les trous de 800 nm de profondeur. Comme avec les paramètres non-optimisés, un léger undercut et une faible pente négative sont observés sur les profils obtenus. Une faible rugosité sur les parois, pouvant provenir du débouchage des cavités, est obtenue. La sélectivité de la silice par rapport au silicium est donc de 27 : 1. Grâce à l'optimisation des paramètres et surtout à la diminution de la densité des espèces, la sélectivité a été augmentée.

II.3.2.4. Conclusion

Un récapitulatif des sélectivités du masque par rapport au silicium est établi pour tous les matériaux testés. Il est présenté en tableau II.7.

Tableau II.7 : Sélectivité des masques par rapport au silicium pour des masques de PLA, PS, PS-Ru et silice.

Masques	PLA	PS	PS-Ru	Silice
Sélectivité Masque : Si	< 5 : 1	10 : 1	70 : 1	27 : 1

Il apparaît clairement que les sélectivités en fonction des masques sont drastiquement différentes. Les masques de polymères possèdent une faible sélectivité vis-à-vis de la gravure. L'ajout de métal lourd au sein de ces polymères a permis d'augmenter la stabilité mécanique du masque et donc d'acquérir une plus grande sélectivité. Pour les masques de silice, la sélectivité obtenue est largement inférieure à celle trouvée dans la littérature **[Dussart 2014]**. Cette différence peut être expliquée par la méthode d'obtention du masque. En effet, dans la littérature, les masques de silice sont généralement obtenus par oxydation thermique tandis que la méthode mise en place est un procédé sol-gel. Une optimisation de la calcination aussi bien de la température que de la durée pourrait améliorer cette sélectivité.

II. 4. Conclusion

Au début de ce chapitre, trois procédés de gravure pour des motifs sub-micrométriques ont été utilisés :

- Procédé Pseudo-Bosch
- Procédé cryogénique standard
- Procédé alterné basse température

Le procédé Pseudo-Bosch, malgré une faible vitesse de gravure (400 nm.min^{-1}), provoque la destruction très rapide des masques. En effet, l'élimination du dépôt de C_4F_8 au fond des motifs nécessite un bombardement ionique important. Cela entraîne une augmentation des impacts sur le masque et une forte diminution de la sélectivité. En conséquence, ce procédé n'a pas pu être utilisé pour obtenir des gravures profondes et sans défaut.

Les procédés cryogénique standard et alterné basse température ont, quant à eux, fait l'objet d'une optimisation des paramètres.

Pour le procédé cryogénique standard, les paramètres optimisés ont été les débits de SF_6 et d' O_2 , la température et la tension d'autopolarisation. A la suite de cette amélioration, une analyse en composantes principales a été réalisée. Cette analyse a permis de corrélérer les paramètres résultant de la gravure avec ceux du plasma. Elle a également permis de vérifier de façon analytique et très rapidement si les conditions précédemment trouvées correspondaient à l'optimum. Ces études (optimisation et ACP) ont permis d'obtenir une gravure sans défaut jusqu'à un temps de 1 min 30 s avec une vitesse de gravure de 800 nm.min^{-1} . Cependant lorsque la durée du plasma est augmentée, des défauts apparaissent sous le masque liés à un manque de passivation.

Pour le procédé alterné à basse température, les paramètres optimisés ont été le débit de SiF_4 ainsi que les durées des étapes de gravure et de passivation. Une gravure sans défaut a été obtenue pour une durée de 1 min 32 s avec une vitesse de gravure de 800 nm.min^{-1} . Une optimisation des autres paramètres du plasma serait nécessaire afin d'obtenir les conditions optimales pour ce procédé. De plus, une augmentation de la durée du plasma permettrait d'augmenter le rapport d'aspect.

Un test de reproductibilité sur ces deux procédés a été mené afin de connaître leur stabilité dans le temps. Il est apparu une dérive du procédé cryogénique standard contrairement à celui alterné à basse température. Il permet ainsi une meilleure stabilité dans

le temps. En effet, l'étape de passivation permet un véritable renfort de la couche SiO_xF_y et rend donc le procédé beaucoup moins sensible aux variations. De plus, l'effet ARDE est diminué ce qui permet de graver différents diamètres avec une plus grande homogénéité. Par conséquent, le procédé alterné à basse température semble être le plus adapté pour graver des motifs sub-micrométriques

Une étude a ensuite été menée sur la résistance des masques à la gravure. Pour le masque de PS-Ru gravé dans les conditions optimisées des deux procédés, la même sélectivité a été obtenue. En effet, la même chimie de gravure est employée dans ces recettes. De plus, pour le procédé cryogénique standard avec les paramètres optimisés, différents types de masques ont été testés afin de connaître leur sélectivité. Une sélectivité très faible a été obtenue pour les masques de polymères. Elle a été grandement améliorée par l'ajout du ruthénium dans le masque de polymère jusqu'à une valeur de 70 : 1. Les masques de silice obtenus par procédé sol-gel ont une sélectivité plus faible.

La fixation du ruthénium dans un film de poly(styrène) se réalise en deux étapes. La première étape, se déroulant dans les cinq premières minutes de marquage, conduit à la formation majoritairement du composé Ru-O-C sur une épaisseur de 6 nm. Au-delà de ce temps, la deuxième étape commence. Elle consiste en la formation d'oxyde de ruthénium et de liaison C=O sur une couche d'épaisseur d'environ 20 nm.

La procédure de réplique pour obtenir les masques de silice a permis l'obtention d'une grande variété de motifs avant gravure comme des bols, des piliers recouverts ou non d'un toit, d'une matrice perforée, des cavités isolées surmontées d'un toit. Tous ces motifs, une fois gravés, ont conduit à la formation de piliers pleins ou vides sur leur partie haute, ou de trous cylindriques.

Des trous de 200 nm de diamètres avec des parois sans défaut et une profondeur maximale de 1220 nm avec le procédé STiGer aniso ont été obtenus. De plus, la sélectivité avec le masque de PS marqué au Ru est de 70 : 1. Ainsi, en augmentant le temps de gravure, des rapports d'aspect supérieurs à 30 pourraient être obtenus (en considérant un masque de 100 nm d'épaisseur). Ces motifs pourraient donc remplacer avantageusement les structures employées dans les électrodes des supercondensateurs. Afin d'obtenir des rapports d'aspect plus importants, une sélectivité du silicium vis-à-vis du masque pourrait être améliorée. Une perspective pourrait être l'emploi du masque d'alumine qui possède une sélectivité supérieure à 1000 : 1 [Henry 2009]. Une possibilité de réalisation de ce masque serait l'emploi du principe développé pour les répliques de silice.

II. 5. Bibliographie

- Aachboun 1999 Aachboun, S.; Ranson, P. Deep Anisotropic Etching Of Silicon. J. Appl. Phys. 1999, 4, 2270–2273.
- Aachboun 2000 Aachboun, S.; Ranson, P.; Hilbert, C.; Boufnichel, M. Cryogenic Etching Of Deep Narrow Trenches In Silicon. J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2000, 4, 1848–1852.
- Abgrall 2007 Abgrall, P.; Gué, A.-M. Lab-On-Chip Technologies: Making A Microfluidic Network And Coupling It Into A Complete Microsystem-A Review. J. Micromechanics Microengineering 2007, 17, R15–R49.
- Akhter 1989 Akhter, S.; Zhou, X.-L.; White, J. M. XPS Study Of Polymer / Organometallic Interaction: Trimethyl Aluminum On Polyvinyl Alcohol Polymer. Applied Surface Science, 1989, 37, 201-216.
- Alam 2010 Alam, M.; Lee, Y.; Kim, J.; Jung, W. Fabrication Of Nanopatterns Using Block Copolymer And Controlling Surface Morphology. J. Colloid Interface Sci. 2010, 348, 206–210.
- Bartha 1995 Bartha, J. W.; Greschner, J.; Puech, M.; Maquin, M. Low Temperature Etching Of Si In High Density Plasma Using SF₆ / O₂. Microelectron. J. 1995, 43, 453.
- Berkowitz 1958 Berkowitz, L. M.; Kylander, P. N. Use Of Ruthenium Tetroxide As A Multi-Purpose Oxidant. J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 6682–6684.
- Bianchi 1991 Bianchi, C. L. An XPS Study On Ruthenium Compounds. Material Chemistry And Physics, 1991, 29, 297-306.
- Boufnichel 2002 Boufnichel M. Gravure profonde cryogénique du silicium dans un réacteur ICP utilisant une chimie SF₆ / O₂ - Application pour la mise au point d'un procédé d'isolation électrique sur plaquette SOI. Thèse 2002.
- Boufnichel 2003 Boufnichel, M.; Aachboun, S. Profile Control Of High Aspect Ratio Trenches Of Silicon. II. Study Of The Mechanisms Responsible For Local Bowing Formation And Elimination Of This Effect. J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2003, 21, 267–273.
- Boufnichel 2005 Boufnichel, M.; Lefauchaux, P.; Aachboun, S.; Dussart, R.; Ranson, P. Origin, Control and Elimination of Undercut in Silicon Deep Plasma Etching in the Cryogenic Process. Microelectron. Eng. 2005, 77, 327–336.
- Bouroche 1980 Bouroche, J. M.; Saporta, G. L'analyse Des Données, PUF, Col. « Que Sais-Je » 1980, 23–35.

- Callard 1996 Callard, A.-S. Elaboration Et Caractérisation De Couches Diélectriques Pour L'optique. Thèse 1996.
- Campo 1995 Campo, A.; Cardinaud, C.; Turban, G. Investigation Of Si And Ge Etching Mechanisms In Radiofrequency SF₄ / O₂ Plasma Based On Surface Chemistries. *Plasmas Sources Sci. Technol.* 1995, 4, 398.
- Cardinaud 2000 Cardinaud, C.; Peignon, M.; Tessier, P. Plasma Etching : Principles, Mechanisms, Application To Micro- And Nano-Technologies. *Appl. Surf. Sci.* 2000, 164, 72–83.
- Chou 2002 Chou, T. M.; Prayoonthong, P.; Aitouchen, A.; Libera, M. Nanoscale Artifacts In RuO₄ - Stained Poly(Styrene). *Polymer*. 2002, 43, 2085–2088.
- Coburn 1989 Coburn, J. W.; Winters, H. F. Conductance Considerations In The Reactive Ion Etching Of High Aspect Ratio Features. *Appl. Phys. Lett.* 1989, 55, 2730–2732.
- Cox 1986 Cox, P. A.; Goodenough, J. B.; Tavener, P. J.; Telles, D.; Egdell, R. G. The Electronic Structure of Bi_{2-x}Gd_xRu₂O₇ and RuO₂ : A Study By Electron Spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 1986, 62, 360–370.
- Davies 2000 Davies, J.; Nunnerley, C. S.; Brisley, A. C.; Sunderland, R. F.; Edwards, J. C.; Krüger, P.; Knes, R.; Paul, A. J.; Hibbert, S. Argon Plasma Treatment Of Polystyrene Microtiter Wells: Chemical And Physical Characterization By Contact Angle. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 2000, 174, 287-295.
- De Boer 2002 De Boer, M.J.; Gardeniers, J. G. E.; Jansen, H. V.; Smulders, E.; Gilde, M. J.; Roelofs, G.; Sasserath, J. N.; Elwenspoek, M. Guidelines For Etching Silicon MEMS Structures Using Fluorine High-Density Plasmas At Cryogenic Temperatures. *J. Microelec. Syst.* 2002, 11, 385.
- Droulas 1992 Droulas, J. L.; Jugnet, Y.; Duc, T. M. "In Situ" XPS Investigation Of Polymers Metallized By Evaporation. *Metallized Plastics 3: Fundamental And Applied Aspects*, K.L. Mittal, Plenum Press. New York, Book 3, 123, 1992.
- Duby 2006 Duby, C.; Robin, S. *Analyse En Composantes Principales* 2006, 1–53.
- Dussart 2004 Dussart, R.; Boufnichel, M.; Marcos, G.; Lefauchaux, P.; Basillais, A.; Benoit, R.; Tillocher, T.; Mellhaoui, X.; Ranson, P. Passivation Mechanisms In Cryogenic SF₆ / O₂ Etching Process. *J. Micromechanics Microengineering* 2004, 14, 190–196.
- Dussart 2007 Dussart, R.; Mellhaoui, X.; Tillocher, T.; Lefauchaux, P.; Boufnichel, M.; Ranson, P. The Passivation Layer Formation In The Cryo-Etching Plasma Process. *Microelectron. Eng.* 2007, 84, 1128–1131.

- Dussart 2014 Dussart, R.; Tillocher, T.; Lefaucheux, P.; Boufnichel, M. Plasma Cryogenic Etching Of Silicon : From The Early Days To Today 'S Advanced. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2014, 47, 1–27.
- Ernst 2008 Ernst, M. A.; Sloof, W. G. Unraveling The Oxidation Of Ru Using XPS. *Surface And Interface Analysis*, 2008, 40, 334-337.
- Faustini 2010 Faustini, M.; Vayer, M.; Marmioli, B.; Hillmyer, M.; Amenitsch, H.; Sinturel, C.; Grosso, D. Bottom-Up Approach Toward Titanosilicate Mesoporous Pillared Planar Nanochannels For Nanofluidic Applications. *Chem. Mater.* 2010, 22, 5687–5694.
- France 1994 France, R. M.; Short, R. D. Plasma Treatment Of Polymers: Effects Of Energy Transfer From An Argon Plasma And Post-Plasma Storage On The Surface Chemistry Of Polystyrene. *Polymer Degradation And Stability*, 1994, 45, 339-346.
- Franklin 1995 Franklin, S. B.; Gibson, D. J.; Robertson, P. A.; Pohlmann, J. T.; Fralish, J. S. Parallel Analysis: A Method For Determining Significant Principal Components. *J. Veg. Sci.* 1995, 6, 99–106.
- Froehling 1987 Froehling, P. E.; Pijpers, A. J. Ruthenium Tetroxide As A Staining Agent For Transmission Electron Microscopy Of Polyamide-Polyether Blends And Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1987, 25, 947–952.
- Garcia 2015 Garcia, H. Filzmoser, P. Multivariate Statistical Analysis Using The R Package Chemometrics 2015, 1–71.
- Girardot 2014 Girardot, C.; Böhme, S.; Archambault, S.; Salau, M.; Latu-romain, E.; Cunge, G.; Joubert, O.; Zelsmann, M. Pulsed Transfer Etching Of PS–PDMS Block Copolymers Self-Assembled In 193 nm Lithography Stacks. *Appl. Mater. Sci.* **2014**, 6, 16276–16282.
- Gomez 2005 Gomez, S.; Belen, R. J.; Kiehlbauch, M.; Aydil, E. S. Etching Of High Aspect Ratio Features In Si Using SF₆ / O₂ / HBr And SF₆ / O₂ / Cl₂ Plasma. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 2005, 23, 1592.
- Gore 1983 Gore, E. S. Ruthenium Catalysed Oxidations Of Organic Compounds. *Platinum Met. Rev.* 1983, 27, 111–125.
- Gottscho 1992 Gottscho, R. A.; Jurgensen, C. W.; Vitkavage, D. J. Microscopic Uniformity In Plasma Etching. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 1992, 10, 2133–2147.
- Gracium 2002 Gracium, G.; Blauw, M. A.; Van Der Drift, E.; Sarro, P. M.; French, P. J. Temperature Influence On Etching Deep Holes With SF₆ / O₂ Cryogenic Plasma. *J. Micromech. Microeng.* 2002, 12, 390.

- Grossman 1991 Grossman, G. D.; Nickerson, D. M.; Freeman, M. C. Principal Component Analyses Of Assemblage Structure Data : Utility Of Tests Based On Eigenvalues. *Ecology* 1991, 72, 341–347.
- Haddad 2014 Haddad, J. El. Chimimétrie Appliquée À La Spectroscopie De Plasma Induit Par Laser (LIBS) Et À La Spectroscopie Terahertz, Thèse 2014.
- Haubruge 2003 Haubruge, H. G.; Jonas, A. M.; Legras, R. Staining Of Poly(Ethylene Terephthalate) By Ruthenium Tetroxide. *Polymer*, 2003, 44, 3229-3234.
- Henry 2009 Henry, M. D.; Walavalkar, S.; Homyk, A.; Scherer, A. Alumina Etch Masks For Fabrication Of High-Aspect-Ratio Silicon Micropillars And Nanopillars. *Nanotechnology* 2009, 20, 255305.
- Henry 2010 Henry, M. D. ICP Etching Of Silicon For Micro And Nanoscale Devices. Thèse 2010.
- Hobbs 1982 Hobbs, S. Y.; Watkins, V. H. The Use of Chemical Contrast in the SEM Analysis of Polymer Blends. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1982, 20, 651–658.
- Hurley 2004 Hurley, B. L.; Mccreery, R. L. Covalent Bonding Of Organic Molecules To Cu And Al Alloy 2024 T3 Surfaces Via Diazonium Ion Reduction. *Journal Of Electrochemical Society*, 2004, 151, B252-B259.
- Jackson 1993 Jackson, D. A. Stopping Rules In Principal Components Analysis: A Comparison Of Heuristical And Statistical Approaches. *Ecology* 1993, 74, 2204–2214.
- Jansen 1995 Jansen, H.; Boer, M. De; Legtenberg, R.; Elwenspoek, M. The Black Silicon Method : A Universal Method For Determining The Parameter Setting Of A Fluorine-Based Reactive Ion Etcher In Deep Silicon Trench Etching With Profile Control. *J. Micromechanics Microengineering* 1995, 5, 115–120.
- Jansen 1997 Jansen, H.; Boer, M. De; Wiegerink, R.; Tas, N.; Smulders, E.; Neagu, C.; Elwenspoek, M. Rie Lag In High Aspect Ratio Trench Etching Of Silicon. *Microelectron. Eng.* 1997, 35, 45–50.
- Jansen 2001 Jansen, H.; Boer, M. De; Wensink, H.; Kloeck, B.; Elwenspoek, M. The Black Silicon Method. VIII. A Study Of The Performance Of Etching Silicon Using SF₆ / O₂ -Based Chemistry With Cryogenical Wafer Cooling And A High Density ICP Source. *Microelectronics J.* 2001, 32, 769–777.
- Kiihamäki 1999 Kiihamäki, J.; Franssila, S. Pattern Shape Effects And Artefacts In Deep Silicon Etching. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 1999, 17, 2280–2285.

- Kim 2004 Kim, H. D.; Noh, H. J.; Kim, K. H.; Oh, S. J. Core-Level X-Ray Photoemission Satellites In Ruthenates: A New Mechanism Revealing The Mott Transition. *Physical Review Letter*, 2004, 93, 10-13.
- Laermer 1999 Laermer, F.; Schilp, A.; Funk, K.; Offenber, M. Bosh Deep Silicon Etching: Improving Uniformity And Etch Rate For MEMS Applications. 12th IEEE International Conference, 1999, 211.
- Lärmer 1996 Lärmer, F.; Schilp, A. US Patent No 5498312, 1996.
- Liebermann 1994 Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J. Principles Of Plasma Discharges And Materials Processing. Wiley-Interscience, 1994.
- Ma 2014 Ma, X.; Lin, R.; Beuerle, C.; Jackson, J. E.; Obare, S. O.; Ofoli, R. Y. Effects Of Surface Activation On The Structural And Catalytic Properties Of Ruthenium Nanoparticles Supported On Mesoporous Silica. *Nanotechnology*, 2014, 25, 045701.
- Marty 2005 Marty, F.; Rousseau, L.; Saadany, B.; Mercier, B.; Français, O.; Mita, Y.; Bourouina, T. Advanced Etching Of Silicon Based On Deep Reactive Ion Etching For Silicon High Aspect Ratio Microstructures And Three-Dimensional Micro- And Nanostructures. *Microelectronics J.* 2005, 36, 673–677.
- McAuley 2001 McAuley, S. A.; Ashraf, H.; Atabo, L.; Chambers, A.; Hall, S.; Hopkins, J.; Nicholls, G. Silicon Micromachining Using A High-Density Plasma Source. *J. Phys. D*, 2001, 34, 2769.
- Mellhaoui 2005 Mellhaoui, X.; Dussart, R.; Tillocher, T.; Lefauchaux, P.; Ranson, P.; Boufnichel, M.; Overzet, L. J. SiOxFy Passivation Layer In Silicon Cryoetching. *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 104901.
- Montezinos 1985 Montezinos, D.; Wells, B. G.; Burns, J. L. The Use Of Ruthenium In Hypochlorite As A Stain For Polymeric Materials. *J. Polym. Sci.* 1985, 23, 421–425.
- Mun 2007 Mun, C.; Ehrhardt, J. J.; Lambert, J.; Madic, C. XPS Investigations Of Ruthenium Deposited Onto Representative Inner Surfaces Of Nuclear Reactor Containment Buildings. *Applied Surface Science*, 2007, 253, 7613-7621.
- Ninomiya 1985 Ninomiya, K.; Suzuki, K.; Nishimatsu, S.; Okada, O. Reaction Of Atomic Fluorine With Silicon. *J. Appl. Phys.* 1985, 58, 1177–1182.
- Pan 1994 Pan, W.; Desu, S. B. Reactive Ion Etching Of RuO₂ Thin Films Using The Gas Mixture O₂ / CF₃CFH₂. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **1994**, 12, 3208–3213.

- Park 2002 Park, S.-M.; Yun, S.-H.; Sohn, B.-H. Variations Of The Lamellar Period In Thin Films Of Diblock Copolymers By Selective Staining Agents. *Macromolecular Chemistry And Physics*, 2002, 203 (14), 2069-2074.
- Peres-Neto 2005 Peres-Neto, P. R.; Jackson, D. A.; Somers, K. M. How Many Principal Components? Stopping Rules For Determining The Number Of Non-Trivial Axes Revisited. *Comput. Stat. Data Anal.* 2005, 49, 974-997.
- Plummer 2000 Plummer, J. D.; Deal, M. D.; Griffin, P. B. *Silicon VLSI Technology*. Prentice Hall. 2000.
- Qadir 2013 Qadir, K.; Kim, S. M.; Seo, H.; Mun, B. S.; Akgul, F. A.; Liu, Z. Deactivation Of Ru Catalysts Under Catalytic CO Oxidation By Formation Of Bulk Ru Oxide Probed With Ambient Pressure XPS. *Journal Of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 13108-13113.
- Rangelow 2001 Rangelow, I. W. Dry Etching-Based Silicon Micro-Machining For MEMS. *Vacuum* 2001, 62, 279-291.
- Rasband 2012 Rasband, W. S. *Image J*: U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 2012.
- Rocheftort 2003 Rocheftort, D.; Dabo, P.; Guay, D.; Sherwood, P. M. A. XPS Investigations Of Thermally Prepared RuO₂ Electrodes In Reductive Conditions. *Electrochimica Acta*, 2003, 48, 4245-4252.
- Roulet 2013 Roulet, M.; Vayer, M.; Sinturel, C. A Simple Route to Ordered Metal Oxide Nanoparticle Arrays Using Block Copolymer Thin Films. *Eur. Polym. J.* 2013, 49, 3897-3903.
- Salomnsoon 2006 Salomonsson, A.; Petoral Jr., R. M.; Uvdal, K.; Aulin, C.; Käll, P.-O.; Ojamäe, L.; Strand, M.; Sanati, M.; Spetz, A. L. Nanocrystalline Ruthenium Oxide And Ruthenium In Sensing Applications - An Experimental And Theoretical Study. *Journal Nanoparticle Research*, 2006, 8, 899-910.
- Sankar 1999 Sankar, J.; Sham, T. K.; Puddephatt, R. J. Low Temperature Chemical Vapor Deposition Of Ruthenium And Ruthenium Dioxide On Polymer Surfaces. *Journal Of Materials Chemistry*, 1999, 2439-2444.
- Sinturel 2007 Sinturel, C.; Vayer, M.; Erre, R.; Amenitsch, H. Nanostructured Polymers Obtained From Polyethylene-Block-Poly (Ethylene Oxide) Block Copolymer In Unsaturated Polyester. *Macromolecules* 2007, 40, 2532-2538.
- Tachi 1988 Tachi, S.; Tsujimoto, K.; Okudaira, S. Low-Temperature Reactive Ion Etching And Microwave Plasma Etching Of Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 1988, 52, 616-618.

- Terlier, T.; Tiron, R.; Gharbi, A.; Chevalier, X.; Veillerot, M.; Martinez, E.; Barnes, J.-P. Investigation Of Block Depth Distribution In PS-B-PMMA Block Copolymer Using Ultra-Low-Energy Cesium Sputtering In ToF-SIMS. *Surface And Interface Analysis*, 2014, 46, 83-91.
- Tillocher 2006 a Tillocher, T. Gravure Profonde Du Silicium Par Le Procédé Cryogénique, Application À La Réalisation De Trous Traversants, Optimisation Du Procédé, Mécanismes Réactionnels En Phase Gazeuse Et Interaction Plasma / Silicium. Thèse 2006.
- Tillocher 2006 b Tillocher, T.; Dussart, R.; Mellhaoui, X.; Lefauchaux, P.; Maaza, N. M.; Ranson, P.; Boufnichel, M.; Overzet, L. J. Oxidation Threshold In Silicon Etching At Cryogenic Temperatures. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 2006, 24, 1073–1082.
- Tillocher 2007 Tillocher, T. Silicon Cryo-Etching Of Deep Holes. *Microelectron. Eng.* 2007, 84, 1120–1123.
- Tillocher 2008 Tillocher, T.; Dussart, R.; Overzet, L. J.; Mellhaoui, X.; Lefauchaux, P.; Boufnichel, M.; Ranson, P. Two Cryogenic Processes Involving SF₆, O₂, And SiF₄ For Silicon Deep Etching. *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155, 187–191.
- Tillocher 2011 Tillocher, T.; Kafrouni, W.; Ladroue, J.; Lefauchaux, P.; Boufnichel, M. Optimization Of Submicron Deep Trench Profiles With The StiGer Cryoetching Process : Reduction Of Defects. *J. Micromechanics Microengineering* 2011, 21 (085005), 1–9.
- Trent 1983 Trent, J. S.; Scheinbeim, J. I.; Couchman, P. R. Ruthenium Tetraoxide Staining Of Polymers For Electron Microscopy. *Macromolecules* 1983, 16, 589–598.
- Vayer 2014 Vayer, M.; Nguyen, T. H.; Sinturel, C. Ruthenium Staining For Morphological Assessment And Patterns Formation In Block Copolymer Films. *Polymer*. 2014, 55, 1048–1054.
- Walker 2001 Walker, M. J. Comparison Of Bosch And Cryogenic Processes For Patterning High Aspect Ratio Features In Silicon. *Proc. SPIE*, 2001, 4407, 89.
- Wang 2007 Wang, Y.; Coombs, N.; Turak, A.; Lu, Z.-H.; Manners, I.; Winnik, M. A. Interfacial Staining Of A Phase-Separated Block Copolymer With Ruthenium Tetroxide. *Macromolecules*, 2007, 40, 1594-1597.
- Welch 2006 Welch, C. C.; Goodyear, A. L.; Wahlbrink, T.; Lemme, M. C.; Mollenhauer, T. Silicon Etch Process Options For Micro- And Nanotechnology Using Inductively Coupled Plasmas. *Microelectron. Eng.* 2006, 83, 1170–1173.

- You 2008 You, J.; Shi, T.; Liao, Y.; Li, X.; Su, Z.; An, L. Temperature Dependence Of Surface Composition And Morphology In Polymer Blend Film. *Polymer*, 2008, 49, 4456-4461.
- Zhang 2004 Zhang, J.; Fisher, E. R. Creation Of SiOF Films With SiF₄ / O₂ Plasmas: From Gas-Surface Interactions To Film Formation. *J. Appl. Phys.* 2004, 96, 1094.
- Zielke 1996 Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P. Surface-Oxidized Carbon Fibers: I. Surface Structure And Chemistry. *Carbon N. Y.*, 1996, 34, 983-998.
- Zschech 2007 Zschech, D.; Kim, D. H.; Milenin, A. P.; Scholz, R.; Hillebrand, R.; Hawker, C. J.; Russell, T. P.; Steinhart, M.; Gosele, U. Ordered Arrays Of <100>-Oriented Silicon Nanorods By CMOS-Compatible Block Copolymer Lithography. *Nano Lett.* 2007, 7, 1516–1520.

Conclusion générale

Les objectifs de cette thèse consistaient en premier lieu en la réalisation de masques d'homopolymère dont les motifs doivent être cylindriques et traversants. La dispersion de la taille de ces motifs doit, quant à elle, être minimisée. Ces masques, une fois obtenus, sont gravés par plasma afin d'obtenir une structuration dans le silicium présentant une grande surface spécifique en vue de fabriquer des supercondensateurs. Ces objectifs ont été atteints.

Le chapitre I a permis de déterminer les conditions afin d'obtenir ces masques d'homopolymère et surtout de comprendre les mécanismes d'obtention des morphologies. Pour cela, une étude a été menée sur les solvants qu'ils soient de dépôt ou d'exposition aux vapeurs. Elle a permis, par la mise en place de tests expérimentaux qualitatif ou quantitatif, de déterminer l'appartenance des solvants aux groupes des non-solvants, des solvants d'un des deux polymères et des solvants des deux polymères. Elle a également donné un classement au sein de chacun des groupes ainsi que la détermination de trois catégories au sein du groupe des solvants des deux polymères. En fonction de la catégorie à laquelle appartient le solvant, les morphologies obtenues après dépôt et après exposition aux vapeurs diffèrent. Elles ont pu être expliquées en considérant la superposition de différents phénomènes tels que le procédé de la séparation de phase, le démouillage et la vitrification. Dans l'obtention de ces morphologies, les affinités du polymère avec le solvant et les interfaces sont également prépondérantes. En effet, pour les solvants faisant peu gonfler les deux polymères et ceux faisant gonfler beaucoup plus le PLA que le PS, les morphologies finales pour le mélange PS / PLA sont des domaines cylindriques de PS de plusieurs micromètres inclus dans une matrice continue de PLA. Elles sont obtenues à partir de la rupture et d'un démouillage de la couche de PS. Le THF, quant à lui, appartient à la catégorie des solvants faisant gonfler de façon importante les deux polymères. Grâce à la grande affinité du THF avec les deux polymères, aucune couche de mouillage n'est favorisée et la minimisation de l'énergie de contact entre les polymères n'est pas prépondérante grâce à leur compatibilisation. La fragmentation de la couche de PS permet donc la localisation des polymères aux deux interfaces et ainsi l'obtention de domaines cylindriques traversants de taille sub-micrométrique et avec une faible dispersion. Seule l'exposition aux vapeurs de THF a permis l'obtention de domaines cylindriques traversants de taille sub-micrométrique pour le mélange PS / PLA.

Une fois la morphologie souhaitée obtenue, une étude en vue de réduire le diamètre et, par la même, la dispersion en taille a été menée. Pour cela, les paramètres qui sont la concentration de la solution, l'épaisseur, les masses molaires des polymères et la composition en pourcentage du mélange ont été étudiés. Il est apparu qu'une augmentation de la concentration et, ou des masses molaires des polymères entraîne une épaisseur du film obtenu après spin-coating plus importante. Ceci peut être dû à l'augmentation de la viscosité de la solution. Une étude de la taille des domaines en fonction de l'épaisseur du film et des masses molaires a été conduite. Une augmentation de l'épaisseur du film entraîne une élévation de l'épaisseur des couches de polymères. Ainsi, plus l'épaisseur de cette couche sera grande, moins elle se fragmentera et donnera des domaines de taille plus importante. De même, une plus faible masse molaire entraînera une plus grande mobilité de chaînes et un fractionnement plus important de cette couche. De plus petits domaines seront donc obtenus. Une étude sur la taille et la distance centre à centre des domaines en fonction de la composition du mélange en polymère a été menée. Un faible pourcentage entraîne des domaines plus petits et plus nombreux. L'obtention de ces tailles a été expliquée par la facilité ou non du démouillage d'une couche de polymère sur l'autre. Ainsi, afin d'obtenir des domaines de taille sub-micrométrique avec une dispersion minimale, une faible concentration avec des masses molaires petites et une composition du type 90 / 10 sont à privilégier.

A la fin de ce premier chapitre, une autre technique de dépôt a été testée, à savoir le dip-coating. Elle a permis d'obtenir différentes morphologies à partir d'une solution donnée de polymères ce qui apporte un réel avantage par rapport au spin-coating. De plus, en variant les solvants, les vitesses de retrait ainsi que la configuration du réservoir, une grande variété de morphologies a pu être obtenue. Comme précédemment, elles ont pu être expliquées grâce aux phénomènes de séparation de phase, de démouillage et de vitrification ainsi que par l'affinité du polymère avec le solvant et les interfaces. De plus, quel que soit le solvant, le film de polymères ne présente aucune strie contrairement au spin-coating. Le dip-coating représente donc une alternative avantageuse au spin-coating et à l'exposition aux vapeurs de solvant puisqu'il permet l'obtention de différentes morphologies, telles que des domaines cylindriques traversants de taille sub-micrométrique, en une seule étape.

Une fois la morphologie désirée obtenue, avec la bonne dimension pour la taille des domaines, une extraction sélective du polymère minoritaire permet l'obtention de masques poreux au travers desquels le silicium peut être gravé (chapitre II).

Une étude sur le procédé de gravure a tout d'abord été menée. Deux procédés qui sont le cryogénique standard et le STiGer aniso ont fait l'objet d'une adaptation et d'une optimisation afin de réaliser des gravures profondes sans défaut. En effet, une modification même légère d'un paramètre a une influence considérable sur la gravure de tels motifs. Avec le premier procédé, il a été possible de graver sans défaut jusqu'à 1 min 30 s avec une vitesse de gravure de 800 nm.min^{-1} . Pour le second, la même vitesse de gravure a été obtenue pour une durée de 1 min 32 s. Un test de reproductibilité sur ces deux procédés a été mené afin de connaître leur stabilité dans le temps. Il est apparu une dérive du procédé cryogénique standard contrairement à celui alterné à basse température. Ce dernier permet ainsi une meilleure stabilité dans le temps. En effet, l'étape de passivation permet un véritable renfort de la couche SiO_xF_y et rend donc le procédé beaucoup moins sensible aux variations. De plus, l'effet ARDE est diminué ce qui permet de graver différents diamètres avec une plus grande homogénéité. Par conséquent, le procédé alterné à basse température semble être le plus adapté pour graver des motifs sub-micrométriques.

Une étude sur l'amélioration de la sélectivité du masque par rapport au silicium a été ensuite menée. Une sélectivité très faible a été obtenue pour les masques de polymères. Elle a été grandement améliorée par l'ajout du ruthénium dans le masque de polymère jusqu'à une valeur de 70 : 1. Les masques de silice obtenus par procédé sol-gel ont une sélectivité plus faible mais ont permis de démontrer le concept des répliques. Le masque de PS marqué au ruthénium présente la sélectivité la plus élevée. La fixation du ruthénium dans un film de PS se réalise en deux étapes. La première étape, se déroulant dans les cinq premières minutes de marquage, conduit à la formation majoritairement du composé Ru-O-C sur une épaisseur de 6 nm. Au-delà de ce temps, la deuxième étape commence. Elle consiste en la formation d'oxyde de ruthénium et de liaison C=O sur une couche d'épaisseur d'environ 20 nm.

Pour conclure, des trous de 200 nm de diamètres avec des parois sans défaut et une profondeur maximale de 1220 nm avec le procédé STiGer aniso et un masque de PS-Ru ont été obtenus. En augmentant le temps de gravure, des rapports d'aspect supérieurs à 30 pourraient être obtenus (en considérant un masque de 100 nm d'épaisseur).

Comme il a été montré dans le chapitre I, une diminution de la dispersion de la taille peut être obtenue. Cependant, pour certaines applications en microélectronique, la position des domaines et leurs tailles doivent être parfaitement définies. Pour pallier cette difficulté, une grapho-épitaxie DSA est envisageable. En effet, une preuve de concept est illustrée dans la littérature démontrant la possibilité de localiser le mélange d'homopolymères dans des

cavités et ainsi d'obtenir une séparation de phase au sein de ces motifs permettant ainsi de diminuer la taille des pores. Une gravure à travers de ces masques permettrait ainsi d'obtenir des trous de la même dimension que celle obtenue pour les mélanges d'homopolymères seuls mais à des endroits précis à la surface du silicium.

Une autre perspective dans l'objectif de gravure profonde du silicium est d'augmenter la sélectivité. Dans la littérature, un des masques possédant la plus grande sélectivité par rapport au silicium est constitué d'alumine. Ainsi, la réalisation de ces masques en utilisant le principe de réplique pourrait permettre d'obtenir une grande sélectivité (supérieure à 5000 : 1) et par conséquent une gravure profonde du silicium. Ce concept n'est pas présent dans la littérature, à notre connaissance.

Annexe

A I. Caractérisation de la morphologie et de l'épaisseur

A I.1. Microscope à balayage

Les échantillons gravés sont observés au microscope électronique à balayage (MEB) Zeiss SUPRA 40 (figure A.2). La tension d'accélération des électrons est de 3 keV avec un analyseur 'in-lens'.

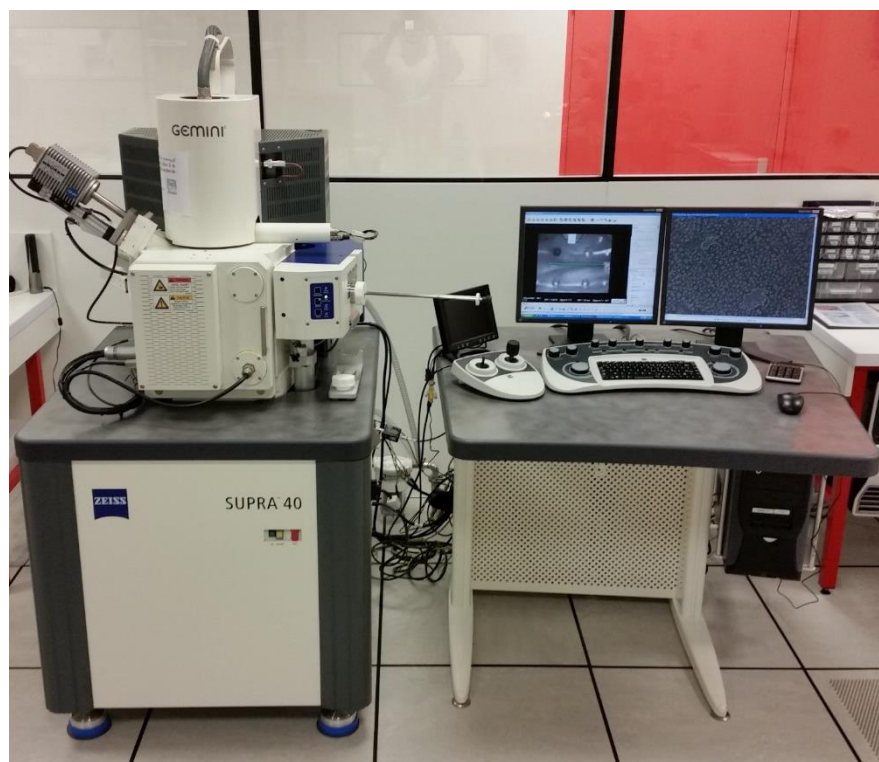


Figure A.1 : Photographie du MEB Zeiss SUPRA 40.

A I.2. Microscope à force atomique

Les microscopes à force atomique (AFM) utilisés sont un Molecular Imaging Pico + et un Nanoscope IIIA de Bruker en mode tapping (figure A.1). Dans cette thèse, seules les images en hauteur sont présentées. Les pointes en silicium possèdent une fréquence nominale d'environ 300 kHz.

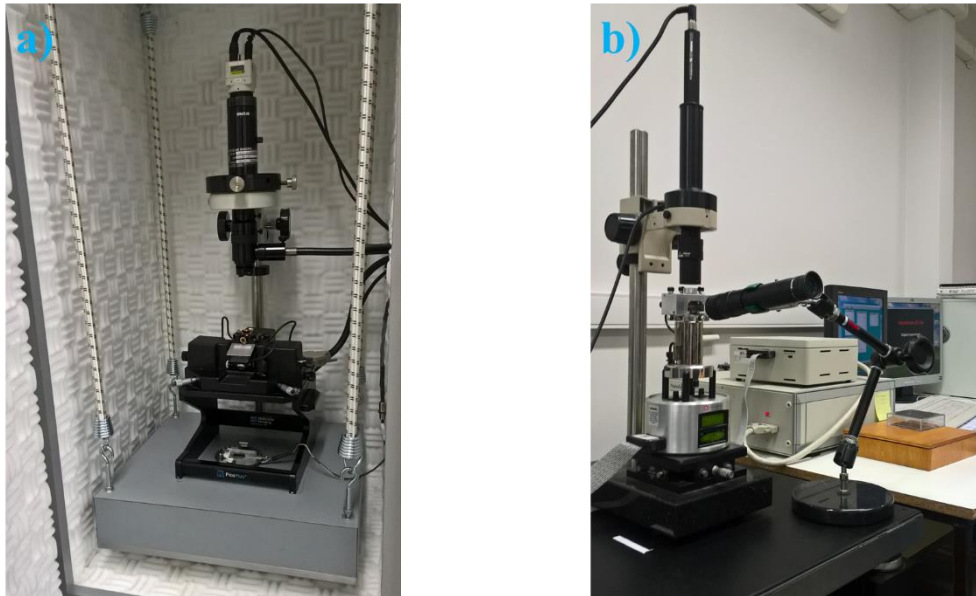


Figure A.2 : Photographies (a) de l'AFM Molecular Imaging Pico + ; (b) de l'AFM Nanoscope IIIA de Bruker.

Pour déterminer le diamètre ainsi que la distance centre à centre, les images AFM sont seuillées afin d'obtenir des images binaires. Tous les domaines sont modélisés par des ellipses. Le diamètre des domaines est déterminé en prenant la moyenne entre les longueurs des axes majeur et mineur.

Afin de déterminer l'épaisseur du film, une rayure est effectuée. Une image AFM est réalisée sur cette zone et un profil de la coupe est obtenu. Il est utilisé pour déterminer l'épaisseur du film.

A I.3. Réflectométrie spectrale

Les mesures de réflectométrie spectrale sont réalisées à l'aide d'un F20 de Filmetrics (figure A.3 a). La réflectance est mesurée pour des longueurs d'onde comprises entre 380 et 800 nm. Une courbe de la réflectance en fonction de la longueur d'onde est ainsi obtenue (figure A.3 b). Un modèle de Cauchy transparent est utilisé comme courbe modèle. En faisant se superposer le modèle avec la courbe expérimentale, l'épaisseur est déterminée.

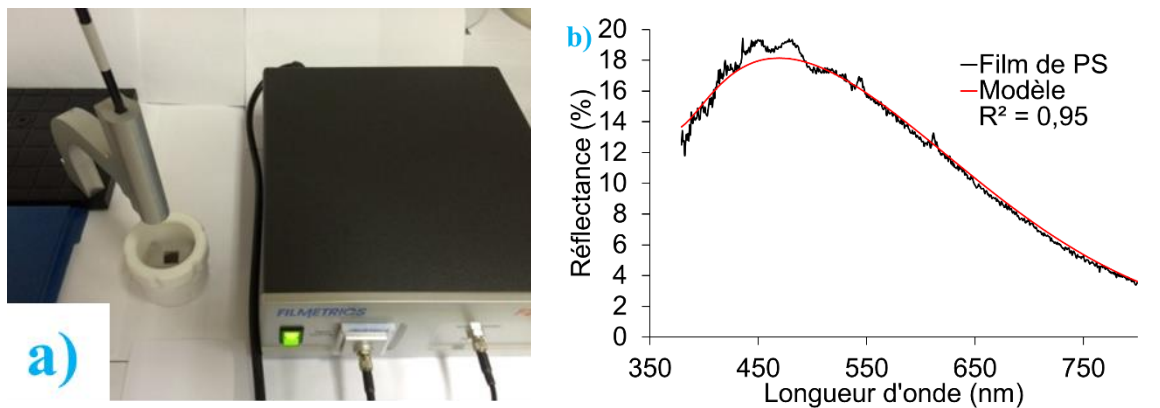


Figure A.3 : a) Photographie du réflectomètre spectral F20 ; b) Graphique de la réflectance d'un film de PS (courbe noire) en fonction de la longueur d'onde ; celle en rouge représente la courbe obtenue avec le modèle de Cauchy transparent.

A I.4. Ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie sont réalisées à l'aide d'un Uvisel Horiba Spectroscopic Ellipsometer dans une gamme de longueur d'ondes comprises entre 200 et 800 nm et avec un angle incident de 67° (figure A.4). Les données sont modélisées à l'aide du logiciel DeltaPsi 2 de Horiba.



Figure A.4 : Photographie de l'ellipsomètre Uvisel Horiba.

A II. Caractérisation chimique

A II.1. Spectroscopie de Photoélectrons X

La composition de surface des films de poly(styrène) marqué au ruthénium est étudiée par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS). Les mesures sont réalisées grâce à un système Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 avec une source monochromatique $\text{Al K}\alpha$ X-Ray opérant à 100 W (figure A.5). Pour compenser les charges de surface, un canon à électrons de faible énergie est utilisé. Un spectre large est enregistré pour chaque échantillon à une énergie moyenne de 20 eV. Le background est soustrait en utilisant une fonction Shirley calculée à partir d'une méthode itérative numérique. La calibration spectrale est effectuée en prenant le pic C1s à 284,6 eV. Les fractions atomiques des éléments sont calculées en prenant les intensités des pics et les profils Scofield.

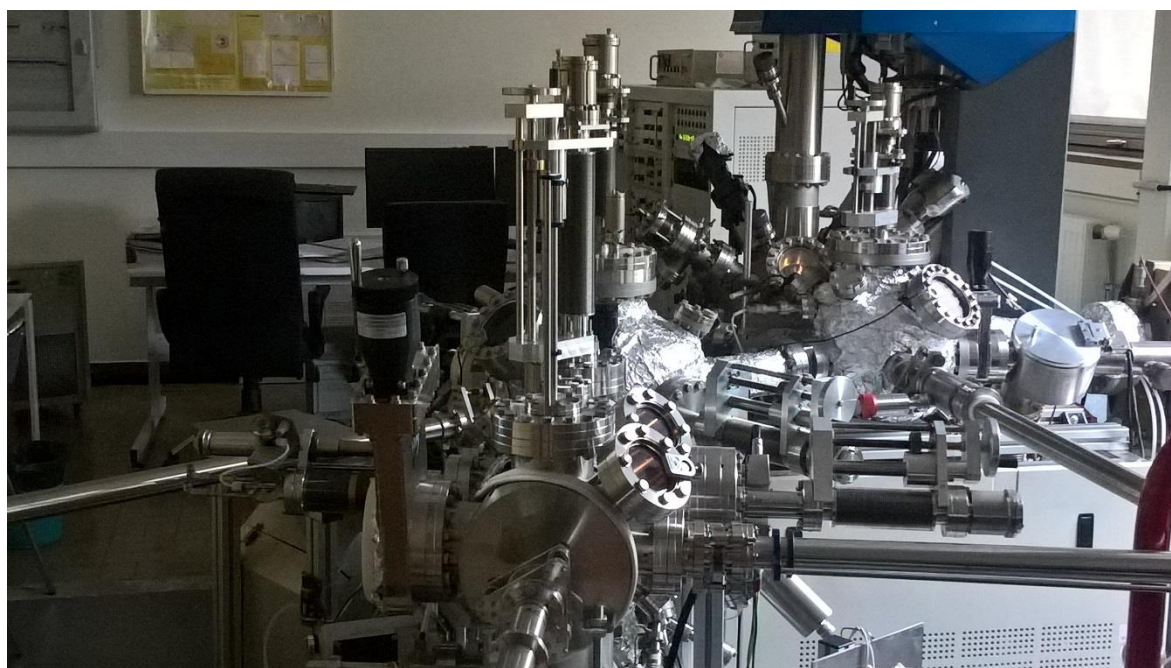


Figure A.5 : Photographie de l'XPS Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250.

A II.2. Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry

Le Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) utilisé est un TOF.SIMS 5 d'IonTof GmbH (figure A.6). Il est équipé d'une source bismuth de 250 keV. Les spectres positif et négatif sont à la fois collectés. Une source d'O₂ à 500 eV avec un angle incident de 45° est utilisée pour réaliser les profils en profondeur. Le rendement de pulvérisation est supposé constant pour ces profils. Un canon à flux d'électrons de faible énergie est utilisé pour la compensation de charge.

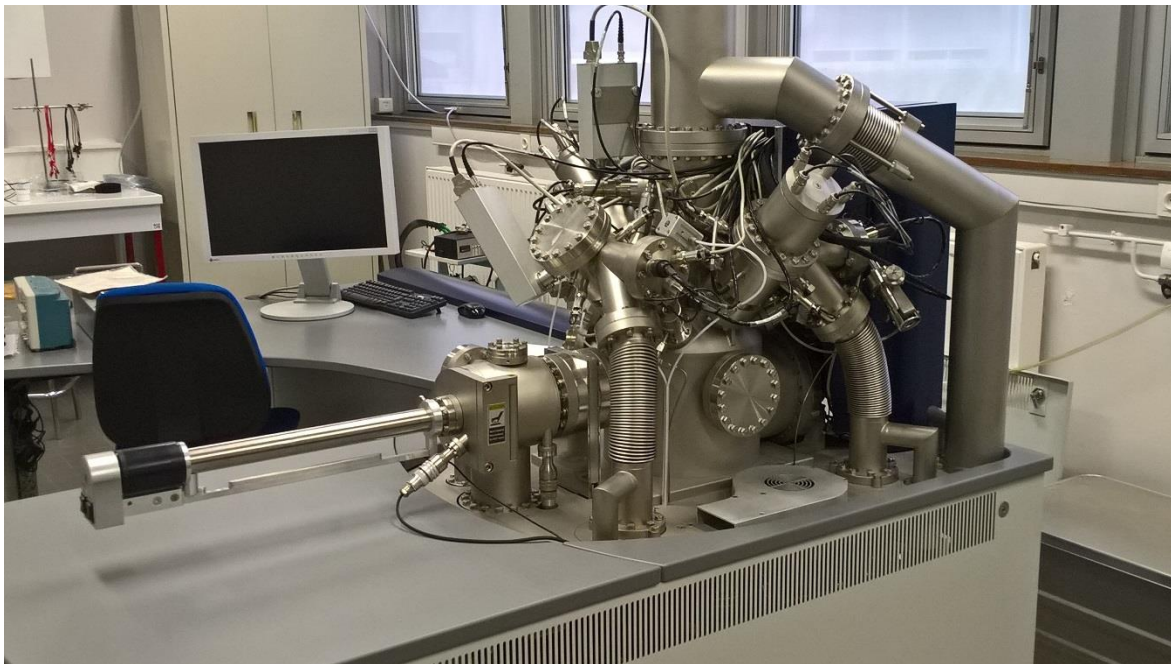


Figure A.6 : Photographie du ToF-SIMS de modèle TOF.SIMS 5 d'IonTof GmbH.

Alexane VITAL

Élaboration de masques nano poreux de polymères et gravure profonde du silicium

Résumé :

En microélectronique, les techniques actuelles de fabrication des supercondensateurs requièrent le développement de motifs nanostructurés de surface spécifique élevée. Nous nous intéressons à une alternative émergente aux techniques classiques 'top-down' de fabrication des masques de gravure : les mélanges d'homopolymères. En effet, deux polymères avec des chimies différentes sous forme de films minces peuvent conduire à une séparation de phase avec des domaines cylindriques de taille sub-micrométrique. Une gravure cryogénique au travers de ces masques produit une nanostructuration avec une importante surface spécifique.

Les travaux de cette thèse ont porté sur la réalisation des films minces et sur la compréhension des mécanismes d'obtention de la morphologie finale. Une étude a été menée sur les solvants de dépôt et d'exposition pour déterminer leur influence sur les morphologies. Les paramètres influençant la taille des motifs sont ensuite étudiés. Des domaines de moins de 100 nm ont été obtenus. Finalement, l'étude d'une méthode alternative de dépôt par dip-coating a permis l'obtention d'une grande variété de morphologies en une seule étape et pour une même solution.

Ces travaux se sont ensuite orientés sur la réalisation des motifs en gravant par plasma le silicium au travers de ces masques. Deux procédés ont été retenus, adaptés et optimisés afin de réaliser des gravures profondes sans défaut. Le procédé STiGer aniso permet de les obtenir et ce, avec la meilleure répétabilité. Un autre axe, portant sur l'optimisation de la sélectivité en modifiant la nature du masque, a été développé. Une sélectivité de 70 : 1 est obtenue pour un masque de poly(styrène) marqué au Ru.

Mots-clés : microélectronique, film mince, homopolymères, gravure anisotrope par plasma cryogénique, couche de passivation, structuration sub-micrométrique.

Elaboration of nano porous polymers masks and silicon deep etching

Abstract:

In microelectronics, current techniques for supercapacitors manufacturing requires the development of nanostructured patterns with high specific surface. We are interested in an emerging alternative approach to conventional 'top-down' fabrication techniques based on blends of homopolymers. Indeed, two polymers with different chemistries in thin films can lead to phase separation with cylindrical domains of sub-micrometer size. A cryogenic plasma through these masks can produce nanostructuration with a high specific surface.

The work of this thesis focused on the realization of thin films and on the understanding of the mechanisms to obtain the final morphology. A study on solvent deposition and exposure was led to determine their influence on the morphologies. The parameters influencing the size of the domains are then studied. Domains of less than 100 nm were obtained. Finally, the study of an alternative method of deposition by dip-coating enabled to obtain a variety of morphologies in one step and for the same solution.

This work was then directed towards the realization of structured surfaces by plasma etching of the silicon through this masks. Two methods were used, adapted and optimized to achieve deep etched without default. The process STiGer aniso allows to obtain this and with better repeatability. Another axis is developed. It is focused on the optimization of the selectivity by modifying the nature of the mask. We succeed in obtaining a selectivity of 70: 1 with a mask of poly(styrene) stained by Ru.

Keywords: microelectronics, thin film, homopolymers, anisotropic etching by cryogenic plasma, passivation layer, sub-micrometric structuration.



**Interfaces, Confinement, Matériaux Et
Nanostructures**
1b rue de la Férollerie
CS 40059
45071 Orléans Cedex 2

**Groupe de Recherches sur l'Energétique
des Milieux Ionisés**
14, rue d'Issoudun
BP 6744
45067 Orléans Cedex 2

