

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

**ÉCOLE DOCTORALE Energie-Matériaux-Sciences de la Terre et de l'Univers
EMSTU**

Interfaces Confinement Matériaux et Nanostructures – ICMN UMR 7374

**Groupe de Recherche en Matériaux Microélectronique Acoustique et
Nanotechnologie – GREMAN UMR 7347**

THÈSE présentée par :

Lisa MONNIER

soutenue le : 10 décembre 2024

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

Discipline/ Spécialité : Chimie

Elaboration de masques polymère pour la localisation du silicium poreux

THÈSE dirigée par :

Mr SINTUREL Christophe

Mr GAUTIER Gaël

Mr DEFFORGE Thomas (co-encadrant)

Professeur, ICMN, Université d'Orléans

Professeur, GREMAN, INSA CVL, Blois

Maitre de conférences, INSA CVL, Blois

RAPPORTEURS :

Mme TIRON Raluca

Mr COFFINIER Yannick

Directrice de recherche, CEA-LETI, Grenoble

Directeur de recherche, IEMN, Lille

JURY :

Mr COFFINIER Yannick

Mr DEFFORGE Thomas

Mr GAUTIER Gaël

Mr SINTUREL Christophe

Mr SOPPERA Olivier (président du jury)

Mme TIRON Raluca

Directeur de recherche, IEMN, Lille

Maitre de conférences, GREMAN, INSA CVL, Blois

Professeur, GREMAN, INSA CVL, Blois

Professeur, ICMN, Université d'Orléans

Directeur de recherche, IS2M, Mulhouse

Directrice de recherche, CEA-LETI, Grenoble

Lis tes ratures.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Mr Coffinier et Mme Tiron pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie de même Mr Soppera de présider le jury. Je remercie la Région Centre Val de Loire pour le financement de ce projet via l'ARD CERTeM 5.0.

Mes remerciements vont ensuite à l'équipe encadrante de ma thèse dirigée par Christophe Sinturel et Gaël Gautier et encadrée par Thomas Defforge et Marylène Vayer.

Merci à Christophe de m'avoir aidée à venir à bout du chapitre 4. Je suis sincèrement reconnaissante envers Gaël et Thomas qui m'ont encouragée tout le long de cette thèse y compris dans les moments les plus compliqués. Grâce à eux j'ai dépassé ma timidité via MT180 et dépassé mes records de course à pied ! J'ai appris bien plus que l'art du silicium poreux et les en remercie.

Je remercie évidemment l'ensemble de l'équipe poreux pour les bons conseils : Brice, Irène, Douglas, Sylvain, Romain, Bachar, Kauchik, Matteo et Vanessa.

Je remercie la superbe équipe d'ingénieurs et techniciens travaillant sur la plateforme CERTeM Damien, Virginie, Clara, Micka, Flavien, Phillipe, Laurent, Thierry P. et Thierry H. qui volent à notre secours quand un équipement tombe en rade.

Je remercie sincèrement Que Lân de m'avoir fait aimer partager et vulgariser la science, notamment auprès des plus jeunes.

Je remercie Justine qui m'a fait passer du côté des maîtres de stage et qui s'est creusé la tête avec moi pendant quelques mois de cette thèse. Très belle continuation à toi.

Je remercie les équipes administratives, Magali, Jérôme, David, Nathan, Géraldine et Laura sans qui la vie au laboratoire serait impossible.

Je remercie les doctorants, post-doctorants, stagiaires... pour pauses les cafés et petits verres en terrasse qui changent les idées. Une pensée spéciale revient à Juline, meilleure binôme d'organisation de JDD et à Paul le chairman en chef. Merci à Joachim pour le partage de l'AFM et pour le partage de références musicales pendant les scans de 50 min.

Je pense aux doctorants qui commencent peut-être leur thèse en lisant la mienne, bon courage !

Merci enfin à ma famille : mes parents, mon frère, mes cousins, oncles et tantes qui m'ont toujours encouragée et soutenue quoique je puisse entreprendre. Je remercie Félix qui m'encourage et m'épaula depuis 2 ans que ce soit avec les répépritions de MT180 ou à travers la danse. A nos futurs pas ensemble.

Avec vous, l'avenir ne peut être que radieux.

Résumé

Ces travaux portent sur la localisation de la gravure du silicium au moyen de masques polymères résistants à l'acide fluorhydrique, indispensable à la formation du silicium poreux par gravure électrochimique ou par gravure chimique catalysée par métal (MaCE). Pour ce faire, nous avons exploré une méthode d'élaboration des masques « tout-chimie » : la séparation de phases induite par évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de polymères déposé par spin-coating suivie d'une extraction sélective. L'objectif est de réaliser des masques de gravure du silicium sans avoir recours à une étape plasma et présentant des ouvertures sub-micrométriques.

Cette méthode bien que rapide et facile à mettre en œuvre, met en compétition des phénomènes thermodynamiques et cinétiques complexes déterminant la morphologie finale (i.e. après séchage) des films polymères. La compréhension des mécanismes mis en jeu et le choix judicieux des paramètres expérimentaux ont permis de réaliser des matrices polymères perforées régulièrement mais également des domaines discrets avec des dimensions sub-micrométriques.

Des gravures électrochimiques du silicium ont été réalisées à travers ces masques en optimisant la densité de courant et la composition de l'électrolyte. Le caractère protecteur des masques a été évalué et a mis en évidence le fait que la séparation de phases secondaire inhérente à la méthode de structuration des masques, peut créer des chemins de percolation que peut emprunter l'électrolyte et le courant électrique et réduire l'imperméabilité du masque. Bien que le caractère protecteur des masques soit limité pour la gravure électrochimique, ils se révèlent prometteurs pour la formation de silicium poreux par MaCE. Ce procédé a été mis en œuvre par argent et par or au travers des masques et a permis de structurer des micro-colonnes et des micro-piliers ouvrant la méthode SPIES à de nouvelles applications.

Mots clés : chimie des matériaux, polymère, film mince, gravure électrochimique du silicium, gravure chimique du silicium catalysée par métal

Résumé en anglais

This work deals with the localisation of silicon etching by using polymer masks resistant to hydrofluoric acid, which is indispensable for the formation of porous silicon by electrochemical etching or metal-assisted chemical etching (MaCE). For this purpose, we explored for producing “all-chemical” masks: solvent evaporation-induced phases separation (SEIPS) in a spin-coated polymer blend followed by selective extraction. The main objective is to produce silicon etching masks without the need for a plasma step with sub-micrometre apertures.

Although this method is quick and easy to implement, it involves complex thermodynamic and kinetic phenomena in competition that determine the final morphology (i.e. after drying) of the polymer films. By understanding the mechanisms involved and choosing the right experimental parameters, we were able to produce regularly perforated polymer matrices as well as discrete domains with sub-micrometric dimensions.

Electrochemical etchings of silicon were performed through these masks by optimising current density and electrolyte composition. The protective property was assessed, highlighting the fact that the secondary phase separation, inherent in the mask structuring method, can create percolation paths. The electrolyte and the electric current can flow through those percolation paths, reducing the impermeability of the mask. Although the protective property of the masks is limited for electrochemical etching, they are promising for the formation of porous silicon by MaCE. The process has been implemented using silver and gold through the masks and enables micro-columns and micro-pillars to be structured, opening up the SPIES method new applications.

Keywords: materials chemistry, polymer, thin film, electrochemical silicon etching, metal-assisted chemical etching of silicon

Table des matières

Résumé	1
Résumé en anglais	2
Table des matières	3
Liste des Figures	7
Liste des Tableaux	15
Liste des Abréviations et Sigles	16
Introduction générale	17
CHAPITRE I :	21
Etat de l'art sur la gravure localisée du silicium poreux.....	21
Introduction.....	23
I - Fondamentaux sur le silicium poreux	24
I-a Préambule historique : de la découverte du matériau aux applications majeures	24
I-b Formation du silicium poreux	25
I-c Différentes morphologies accessibles	29
I-d Influence des paramètres expérimentaux	31
I-e Dispositifs de gravure	34
I-f Gravure assistée par métal (MaCE).....	35
Conclusion de la partie I	38
II – Méthodes de gravure localisée	39
II-a Gravure préférentielle et exploitation	39
II-b Méthodes de masquage du substrat	41
Conclusion de la partie II	51
Conclusion	52
Bibliographie.....	53
CHAPITRE II :	59
Etat de l'art sur l'élaboration de masques polymères par séparation de phases induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymère pour la gravure humide du silicium	59
Introduction du chapitre	61
I-Etat de l'art sur les méthodes de structuration de polymère(s) pour des applications de masquage	63
I-a Nano-impression	63
I-b Copolymères à blocs	64
I-c Structuration de film polymère par l'ajout d'un non-solvant	66

I-d Séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères (SPIES)	68
Conclusion de la partie I	70
II- Aspects thermodynamiques de la séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères	71
II-a Aspects thermodynamiques généraux d'un mélange : théorie de Flory-Huggins	71
II-b Paramètres de solubilité et estimation de l'affinité polymère-polymère	76
II-c Mécanismes généraux de séparation de phase	78
II-d Diagramme de phase ternaire	79
Conclusion de la partie II	80
III- Compréhension des mécanismes de séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères déposé par spin-coating	81
III-a Spécificités du dépôt par spin-coating	81
III-b Modèles du phénomène de séparation de phases pour des mélanges ternaires composés de deux polymères dans un solvant déposé par spin-coating	84
III-c Effet de la concentration et de la masse molaire des polymères : effet cinétique	88
III-d Séparation de phases secondaires	90
Conclusion de la partie III	92
Conclusion	95
Bibliographie	96
CHAPITRE III :	101
Matériel et méthodes	101
Introduction du chapitre	103
I- Matériaux	104
II- Préparation des solutions de polymères	106
III- Dépôt des solutions et post-traitements	107
III-a Préparation des échantillons	107
III-b Méthode de dépôt	107
III-c Post-traitements des échantillons	108
IV- Gravures des échantillons	109
IV-a Dispositif de gravure électrochimique	109
IV-b Dispositif de gravure MaCE (Metal assisted Chemical Etching)	110
IV-c Gravure alcaline : initiation de macropores et révélation des zones poreuses	111
V- Caractérisation	112
V-a Mesures des épaisseurs de films d'homopolymères	112
V-b Imagerie	114
V-c Mesure d'énergie de surface par angle de goutte	116

Conclusion	119
Bibliographie.....	120
CHAPITRE IV :	121
Elaboration de masques par séparation de phases induite par évaporation de solvant dans des mélanges de polymères	121
Introduction.....	123
I – Sélection des polymères protecteurs et extractibles	124
I-a Sélection du polymère protecteur : tests préliminaires.....	124
I-b Sélection des polymères extractibles.....	137
Conclusion de la partie I	141
II- Étude de mélanges de polymères	142
II-a Étude des mélanges de PS-PVAc	143
Conclusion de la partie II-a : mélanges PS 70% /PVAc 30%	165
II-b Étude du système PS/PLA	166
Conclusions de la partie II-b : mélanges de PS 70%/PLA 30%.....	186
Conclusion	188
Bibliographie.....	191
CHAPITRE V :	193
Evaluation et utilisation de masques polymères pour la formation locale de silicium poreux	193
Introduction du chapitre	195
I- Gravures électrochimiques du silicium à travers des masques polymère.....	196
I-a Essais de gravure sur un masque de polystyrène ouvert par photolithographie standard ...	196
I-b Essai de gravure du silicium à travers des films de polystyrène démouillé	200
I-c Gravures électrochimiques à travers des matrices perforées élaborées par SPIES	202
I-d Gravures électrochimiques à travers des domaines discrets	214
II- Gravures du silicium par MaCE (gravure chimique assistée par métal).....	217
II-a MaCE par argent.....	217
II-b MaCE par or.....	219
III- Autre utilisation des masques polymères.....	222
Conclusion	223
Bibliographie.....	226
Conclusion générale	229
Annexes	235
I- Descriptions détaillées des films de PS/PLA.....	236
II- Variation de la vitesse de rotation du spin-coater sur la morphologie pour le mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone 30 mg/mL.....	241

III- Variation des proportions et de la concentration sur la morphologie pour le mélange PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone	243
IV- Variation des proportions et de la concentration sur la morphologie pour le mélange PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle	246
V- Essais de gravures électrochimiques à travers le masque de PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone.....	248
Références des annexes	251

Liste des Figures

Figure n°I-1 : Courbe voltampérométrique caractéristique de la gravure électrochimique d'un substrat de silicium de type p ($\rho = 40 \Omega \cdot \text{cm}$) orienté <100> dans un électrolyte à base de HF 5% massique et de chlorure de céthyltriméthylammonium (CTAC) à 600 ppm dans une cellule électrochimique en double cuve. Issue de Defforge 2012.....	26
Figure n°I-2 Représentation schématique de l'influence de la densité de courant sur la gravure électrochimique du silicium : a) faible densité de courant : gravure favorisée au fond des pores, b) densité de courant intermédiaire : élargissement des pores, c) forte densité de courant $> J_{ps}$: régime d'électropolissage. Issue de Populaire 2005.....	26
Figure n°I-3 : Mécanisme de formation du silicium poreux en régime de dissolution divalente ($J < J_{ps}$). Issu de Sailor 2012.....	28
Figure n°I-4 : Caractéristiques morphologiques du silicium poreux. Issue de Coudron 2011.....	30
Figure n°I-5 : Résumé des différents phénomènes physiques. Basée sur Lehmann et al. 2000.....	31
Figure n°I-6 : Influence de la concentration massique de HF (en %) sur la densité de courant critique J_{ps} (en mA/cm^2) séparant le régime de formation des pores du régime d'électropolissage, d'après l'équation n°I-9 à température ambiante. Issue de Lehmann 2002.....	32
Figure n°I-7 : Influence du dopage et de la résistivité du substrat sur le type de porosité obtenue. Pour un dopage de type N, l'éclairement est indiqué par le symbole $\odot$. Issue de Capelle 2013.....	33
Figure n°I-8 : Représentation d'une cellule électrochimique traditionnellement utilisée au laboratoire. Elle comporte un contact électrique en face arrière assuré par une plaque de cuivre et une contre-électrode plongée dans l'électrolyte, faite d'un fil de platine. Le substrat est au contact de l'électrolyte via une ouverture de cuve surmontée d'un joint. Le système est maintenu par 3 vis et est relié à un générateur de courant via des fils terminés par des pinces crocodiles.....	34
Figure n°I-9 : Représentation d'une cellule à double réservoir et réactions électrochimiques associées à chaque électrode.....	35
Figure n°I-10 : Représentation des réactions chimiques se produisant durant la gravure assistée par métal (MaCE) a) réduction de l'oxydant (peroxyde d'hydrogène) générant une injection de trous à l'interface métal/silicium, b) dissolution divalente du silicium à faible $[\text{H}_2\text{O}_2]$ produisant $\text{H}_{2(\text{gaz})}$, c) dissolution tétravalente du silicium à haute $[\text{H}_2\text{O}_2]$ conduisant à l'érosion du silicium sans production de $\text{H}_{2(\text{gaz})}$. Issue de Alhmoud et al. 2021.....	36
Figure n°I-11 : Images MEB transversales (a, c) et en vue du dessus inclinée (b) d'exemples de silicium poreux formés par MaCE : a) nanofils. Issu de Jung et al. 2010, b) nanopiliers poreux. Issu de Chiappini et al. 2010 et c) nanobâtonnets en « zigzag ». Issue de J. Kim et al. 2011.....	38
Figure n°I-12 : a) Gravure localisée par implantation ionique de phosphore dans une plaquette de silicium de type p représenté en pointillés blancs présentant une sur-gravure sous masque de 75%, b) cavité après dissolution sélective de la couche poreuse par une solution KOH, de la couche de silicium poreux, surmonté d'une partie du puit d'implantation qui n'a pas été gravé. Issue de Splinter et al. 2001.....	40
Figure n°I-13 : Images MEB a) d'un caisson de macropores localisé par implantation ionique de type n dans un substrat de type p, b) présentant une très faible surgravure, Issue de Pagonis et al. 2007.....	40
Figure n°I-14 : Image MEB de tranchées élaborées par gravure préférentielle de sillons de silicium de type p+ après TGZM dans un substrat de silicium type n, puis retrait du silicium poreux par une solution	

de KOH. Issue de Gautier et al. 2006.....	41
Figure n°I-15 : Image a) optique en vue de dessus et b) image MEB transversale, d'un caisson de silicium poreux de 39 μm de profondeur, localisé avec une résine photosensible avec une gravure sous masque en « bec d'oiseau » de 90 μm . Issue de Hourdakakis et al. 2014.....	42
Figure n°I-16 : Image MEB transversale de la surgravure en périphérie d'un masque de polysilicium sur dioxyde de silicium. Issue de Desplobain 2009.....	44
Figure n°I-17 : a) Vitesse d'attaque chimique du revêtement nitrure de silicium déposé par PECVD en fonction du rapport stœchiométrique Si/N, b) Image MEB transversale d'un bord de masque de nitrure de silicium non-stœchiométrique Si/N=4 après une gravure électrochimique de 4h dans un électrolyte composé de HF : éthanol : eau (1 : 2 : 7). Issue de Gautier 2010.....	45
Figure n°I-18 : Images MEB transversales inclinées de périphérie de masque a) d'or, b) de platine et c) de tungstène, après gravure électrochimique d'un substrat silicium de type n 40 $\Omega\cdot\text{cm}$ à 3V pendant 1h dans un électrolyte HF : éthanol : eau (1 : 2 : 7). Issue de Coudron 2011.....	46
Figure n°I-19 : Image MEB transversale inclinée d'une matrice de macropores contraints par un masque plasma-fluoropolymère déposé sur un substrat de silicium type n 30 $\Omega\cdot\text{cm}$, gravés dans un électrolyte composé de 2,4% HF, 500 ppm Triton X-100® pendant 3h avec un potentiel appliqué de 3,5V et un éclairage en face arrière de 140 W. Issue de Defforge et al. 2012.....	47
Figure n°II-1 : Nano-impression a) thermique, b) par UV avec un moule transparent à température ambiante. Issu de Chen 2006.....	63
Figure n°II-2 : Images MEB transversales a) après nano-impression thermique de la résine, b) après gravure du SiO_2 par un plasma CF_4 et retrait de la résine avec un plasma d' O_2 et c) après gravure électrochimique du substrat silicium de type n avec des macropores initiés par une gravure alcaline. Issu de Laffite et al. 2011.....	64
Figure n°II-3 : Images MEB vues de dessus de films minces de copolymères à blocs de PS-b-PMMA a) en cylindre de PMMA et b) en lamelles, échelle 200 nm déposés sur une couche de copolymères statistiques de P(S-r-MMA-GMA). Issu de Han et al. 2010.....	65
Figure n°II-4 : Image MEB vue de dessus d'un film issu d'une solution visqueuse de PVDF-HFP acétone avec ajout d'un non-solvant (de l'eau) puis séchage, issu de Jeong et al. 2010.....	66
Figure n°II-5 : a) Schéma de principe de la méthode des Breath Figures et images MEB en vue transversales après séchage de l'échantillon b) au bord de l'échantillon, c) entre le bord et le lieu de dépôt de la solution polymère et d) au centre de l'échantillon, lieu de dépôt de la solution, issu de Dong et al. 2011.....	67
Figure n°II-6 : Image MEB d'une gravure du silicium par un plasma de O_2/SF_6 au travers d'un masque de polystyrène renforcé au ruthénium de 130 nm d'épaisseur, élaboré par SPIES dans un mélange de polymère déposés par spin-coating puis traité par une exposition aux vapeurs de tétrahydrofurane, ouverture du masque fait par solubilisation sélective des domaines de PLA à l'acide acétique, issu de Kulsreshath et al. 2018.....	68
Figure n°I-7 : Image AFM de la surface des tampons élaborés par SPIES à partir d'un mélange de PS/Ormocast®/cyclohexanone déposé sur un substrat de verre. Issu de Donie et al. 2022.....	69
Figure n°II-8 : Schéma résumant la stratégie d'élaboration de masques polymères pour la gravure électrochimique locale du silicium.....	70
Figure n°II-9 : Représentation du réseau selon le modèle de Flory-Huggins d'un polymère solubilisé dans un solvant. Issu de Lodge and Hiemenz 2020.....	72

Figure n°II-10 : évolution de l'enthalpie libre de mélange d'une solution binaire du type solvant-polymère en fonction de la fraction volumique du polymère dans deux conditions : a) haute température et b) basse température. Issu de Bouyer et al. 2011 ; Mulder 1996.....	74
Figure n°II-11 : Diagramme de phases pour un système binaire en fonction de la température. Issu de Bouyer et al. 2011 ; Mulder 1996.....	75
Figure n°II-12 : Evolution de l'énergie libre de mélange pour différentes valeurs du paramètre d'interaction de Flory-Huggins en fonction de la fraction volumique de polymère dans le système binaire solvant-polymère. Issu de Vital 2017.....	77
Figure n°II-13 : Représentation de diagramme ternaire pour un système polymère 1/polymère 2/solvant a) diagramme ternaire tridimensionnelle en fonction de la température adapté de Bouyer et al. 2011 b) diagramme ternaire isotherme.....	80
Figure n°II-14 : Schéma de principe du spin-coater divisé en quatre étapes a) le dépôt d'une goutte de solution sur le substrat immobile, b) mise en rotation du support et étalement de la solution jusqu'aux bords du substrat par force centrifuge, c) éjection de l'excès de solution et d) amincissement du film par évaporation du solvant. Issu de Aguilar and López 2011.....	81
Figure n°II-15 : Photographies optiques d'un substrat après dépôt pas spin-coating présentant des défauts de type a) stries radiales sur le wafer et b) cellules polygonales sur une vue agrandie du centre du wafer issu de Kistler and Schweizer 1997.....	83
Figure n°II-16 : Représentation des conditions expérimentales : vitesse de rotation du support en rpm en fonction de la viscosité de la solution déposée en Pa.s, conduisant à des stries et des cellules polygonales au centre de l'échantillon durant un dépôt par spin-coating. Issu de Kistler and Schweizer 1997.....	83
Figure n°II-17 : Images AFM d'un film de PS-PMMA en proportions 50 : 50 (a, d, g) après dépôt par spin-coating, (b, e, h) après extraction sélective du PS et (c, f, i) coupe du film avec le PS en noir et le PMMA en gris clair ; polymères solubilisés initialement dans trois solvant différents : (a, b, c) toluène, (d, e, f) THF et (g, h, i) butan-2-one. Issu de Walheim et al. 1997.....	84
Figure n°II-18 : Schéma de formation d'un film après SPIES à partir d'un mélange de PS (noir) PMMA (gris) : a) dépôt du mélange par spin-coating, b) séparation liquide-liquide d'une phase riche en PS et d'une autre riche en PMMA toutes deux gonflées par le solvant avec un film d'épaisseur relativement homogène en raison des faibles différences de tensions de surface des deux phases, c) état final d'un film dans le cas où le solvant est un meilleur solvant pour le PS et d) état final d'un film dans le cas où le solvant est un meilleur solvant pour le PMMA. issu de Walheim et al. 1997.....	85
Figure n°II-19 : Images AFM d'un film de PS (noir)-PMMA (gris) en proportions 50 : 50 solubilisés dans du THF à 3% massique déposés par spin-coating sur une surface organique hydrophobe a) après le dépôt, b) après extraction sélective du PS et c) coupe du film. Issu de Walheim et al. 1997.....	86
Figure n°II-20 : Représentation du modèle de formation de film de polymères par SPIES d'un mélange de polymères déposé par spin-coating : i) dépôt de la solution, ii) mise en rotation du spin-coater et étalement de la solution jusqu'aux rebords de l'échantillon et éjection de l'excédent par force centrifuge, iii) séparation verticale de deux couches liquides et amincissement du film par évaporation du solvant, iv) déstabilisation au niveau de l'interface entre les deux couches, v) séparation latérale des phases et iv) état final du film une fois la totalité du solvant évaporé. Issu de Heriot and Jones 2005.....	87
Figure n°II-21 : a) Epaisseur de film de mélanges de PS-PLA en proportions 70/30 % dissout dans du 1,2-dichloroéthane en fonction de la concentration de la solution initiale pour trois masses molaires de PS 10, 60 et 350 kg/mol et pour trois masses molaires de PLA : 10, 20 et 95 kg/mol b) Diamètres moyens de domaines de PLA après séparation de phase induite par évaporation du	

solvant d'un mélange de PS PLA à concentration identique ; pour deux masses molaires de PS 60 et 350 kg/mol et pour trois masses molaires de PLA : 10, 20 et 95 kg/mol. Issu de Vital 2017.....	89
Figure n°II-22 : Les différents régimes dilué, semi-dilué et enchevêtré en fonction de la masse molaire et la concentration en échelle logarithmique, d'une solution de polystyrène avec un bon solvant. Issu de Ferry 1980.....	90
Figure n°III-1 : Photographie du spin-coater utilisé.....	107
Figure n°III-2 : Représentation du dispositif d'exposition aux vapeurs de solvant (l'enceinte est présentée en coupe).....	108
Figure n°III-3 : Représentation du dispositif de gravure électrochimique (cellule à réservoir unique présentée en coupe).....	109
Figure n°III-4 : Photographie de l'évaporateur MBE550S Plassys®.....	110
Figure n°III-5 : Vitesse de gravure du silicium par une solution de KOH en fonction de la concentration de la solution et en fonction de l'orientation cristalline du substrat. Issu de Zhang 2001.....	111
Figure n°III-6 : Photographie du dispositif de mesure de gonflement par réflectométrie avec a) le support de la fibre optique focalisé sur la boîte avec un hublot en verre contenant l'échantillon soumis à des vapeurs de solvant, b) l'ordinateur avec le logiciel d'acquisition et c) la source.....	112
Figure n°III-7 : Photographie d'une exposition de vapeur de PS au THF avec un gonflement du film non-mesurable en raison de la condensation du solvant sur le hublot.....	113
Figure n°III-8 : Photographie de l'ellipsomètre SE-2000 SEMILAB®.....	113
Figure n°III-9 : Photographie du microscope optique.....	114
Figure n°III-10 : Photographie du microscope à force atomique (AFM).....	115
Figure n°III-11 : Photographie a) du microscope électronique à balayage de table et b) du microscope électronique haute résolution.....	116
Figure n°III-12 : Dispositif de mesure d'angle de goutte.....	117
Figure n° IV-I-1 : Figure n° IV-I-1 : Images AFM 5 x 20 µm d'un film de PVDF-HFP obtenu par dépôt spin-coating d'une solution de PVDF-HFP-acétone 30 mg/mL rayée en partie droite et coupe associée, échelle de hauteur 500 nm.....	129
Figure n° IV-I-2 : Images AFM 5 x 50 µm de films minces de THV 30 mg/mL solubilisé dans a) de l'acétone, b) de l'acétate d'éthyle et c) de la butan-2-one et images optiques associées échelle 10 µm, échelle de hauteur image AFM : 600 nm (a), 200 nm (b et c).....	130
Figure n° IV-I-3 : Image AFM 20 x 50 µm de la surface d'un film après le dépôt d'une solution de PVC-cyclohexanone à 30 mg/mL, échelle de hauteur 20 nm.....	131
Figure n° IV-I-4 : Images AFM 20 x 50 µm de la surface d'un film après le dépôt d'une solution de PS-acétate d'éthyle à 30 mg/mL, échelle de hauteur 20 nm.....	131
Figure n° IV-I-5 : Images optiques des films minces de polymères avant (a, b, c, d) et après (a', b', c', d') le test de résistance chimique en bain statique contenant 5 % HF et 6,25 % AA pendant 30min, échelle 10 µm.....	132
Figure n° IV-I-6 : Figure n° IV-I-6 : Images AFM 20 x 20 µm avant (a, b, c, d) et après (a', b', c', d') le test de résistance chimique dans un électrolyte faiblement concentré sur un film de : a) PVDF-HFP (échelle de hauteur 500 nm), b) THV (échelle de hauteur 220 nm), c) PVC (échelle de hauteur 20 nm) et d) PS (échelle de hauteur 20 nm), épaisseur et rugosité associées.....	133

Figure n° IV-I-7 : Images optiques des films minces de polymères avant (a, b) et après (a', b') le test de résistance chimique en bain statique contenant 30 % HF et 25 % AA pendant 13h, échelle 10 μm	135
Figure n° IV-I-8 : Image AFM 10 μm x 50 μm avant et après test de résistance chimique à l'électrolyte concentré en bain statique d'un film de PS, échelle de hauteur 500 nm, épaisseur et rugosité associée.....	136
Figure n° IV-I-9 : Gonflement en % de film de PS 35k, PLA 30k et PVAc 100k à des vapeurs d'acide acétique...	138
Figure n° IV-I-10 : Gonflement en % de films de PS 35k, 192k et 350k en présence de vapeurs de chlorobenzène et d'acide acétique.....	138
Figure n° IV-IIa-1 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 5 x 50 μm et coupe associée, échelle de hauteur 150 nm (a, b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA (') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec la cyclohexanone.....	145
Figure n° IV-IIa-2 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 5 x 50 μm et coupe associée, échelle de hauteur 150 nm (a, b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA (') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec le chlorobenzène.....	147
Figure n° IV-IIa-3 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 8 x 20 μm et coupe associée, échelle de hauteur 600 nm (a, b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA (') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec le THF.....	149
Figure n° IV-IIa-4 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 4 x 20 μm et coupe associée, échelle de hauteur 350 nm (a) et 20 x 50 μm , échelle de hauteur 700 nm (b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA (') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec l'acétate d'éthyle.....	151
Figure n° IV-IIa-5 : Image MEB après extraction en vue transversale inclinée d'un film de PS 35k/PVAc/acétate d'éthyle après extraction à l'AA.....	152
Figure n° IV-IIa-6 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 5 x 20 μm et coupe associée, échelle de hauteur 350 nm (a) et 20 x 50 μm , échelle de hauteur 800 nm (b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA (') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec la butan-2-one.....	153
Figure n° IV-IIa-7 : Image MEB après extraction en vue transversale inclinée d'un film de PS 35k/PVAc/butan-2-one après extraction à l'AA.....	154
Figure n° IV-IIa-8 : écart (en %) entre le %vol de PVAc incorporé au mélange et le %vol extrait par l'AA en fonction du solvant et de la masse molaire de PS. Un écart positif(négatif) indique que le volume extrait est inférieur(supérieur) au volume extractible.....	156
Figure n° IV-IIa-9 : Diagramme de phases ternaire avec la représentation de la courbe spinodale pour le mélange PS 35k(pol1)/PVAc(pol2)/cyclohexanone(solv) et agrandissement entre 85 et 100%vol de solvant.....	157
Figure n° IV-IIa-10 : a) part résiduelle (%) de PS dans la phase riche en PVAc et b) part résiduelle (%) de PVAc dans la phase riche en PS, relevées à partir des diagrammes ternaires pour un taux de solvant fixé arbitrairement à 85%, en fonction du solvant et de la masse molaire de PS en mélange.....	157
Figure n° IV-IIa-11 : Taux (%vol) de solvant au point critique en fonction de la masse molaire de PS et du solvant en mélange.....	158
Figure n° IV-IIa-12 : Energie de surface mesurée sur des films de PS, PVAc et PLA par angle de contact.....	159
Figure n° IV-IIb-1 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 200 nm de films de PS/PLA/cyclohexanone avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA.....	169

Figure n°IV-IIb-2 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 200 nm de films de PS/PLA/chlorobenzène avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA.....	170
Figure n°IV-IIb-3 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 600 nm de films de PS/PLA/THF avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA.....	171
Figure n°IV-IIb-4 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 500 nm de films de PS/PLA/acétate d'éthyle avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA.....	172
Figure n°IV-IIb-5 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 500 nm de films de PS/PLA/butan-2-one avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA.....	173
Figure n°IV-IIb-6 : écart (en %) entre le volume de PLA incorporé au mélange et le volume extrait par l'AA en fonction du solvant et de la masse molaire de PS et de PLA. Un écart positif(négatif) indique que le volume extrait est inférieur(supérieur) au volume extractible.....	176
Figure n° VI-IIb-7 : Images MEB après extraction sélective du PLA des films issus des mélanges PS 35k/ a) PLA 10k, b) PLA 30k, c) PLA 90k /THF, échelle 500 nm.....	181
Figure n° VI-IIb-8 : Images AFM avant et après extraction du PLA à l'AA pour les systèmes PS 35k – (a et b) PLA 10k (c et d) PLA 30k (e et f) PLA 90k – (a, c, e) acétate d'éthyle (b, d, f) butanone échelle de hauteur [-50 – 250 nm], et images MEB associées prises après extraction, échelle 2 μm	184
Figure n°IV-IIb-9 : a Diamètre moyen (nm) et b écart type relatif (%) des domaines discrets issus des mélanges de PS 35k/PLA pour les trois masses molaires de PLA avec l'acétate d'éthyle et la butan-2-one.....	185
Figure n°V-1 : Image MEB en vue transversale inclinée d'un dépôt de résine positive sur un film de polystyrène après insolation aux UV et développement.....	197
Figure n°V-2 : Photographies optiques en vue de dessus de substrat de silicium après le dépôt d'une solution de polystyrène a) 192k et b) 350k et chlorobenzène 30 mg/mL suivie d'un procédé de photolithographie standard avec dépôt d'une résine positive, insolation aux UV et développement.....	197
Figure n°V-3 : Images MEB transversales de substrats de silicium après le dépôt par spin-coating d'une solution de PS 35k/butan-2-one 30 mg/mL suivi du dépôt d'une résine positive photosensible OIR 906 12® insolée et développée, puis de : a) la gravure électrochimique avec un électrolyte HF 30% AA 25% à une densité de courante de 65 mA/cm ² pendant 20 min, suivi de b) la dissolution du silicium poreux par une solution de KOH 5%.....	198
Figure n°V-4 : Images MEB transversales inclinées d'un film (en partie gauche des images) issu d'une solution de 50% en masse de résine positive OIR 906 12® et de 50% en masse d'une solution de PS a) 35k, b) 192k et c) 350k, chlorobenzène 30 mg/mL, après gravure électrochimique avec un électrolyte composé de HF 30% AA 25% en appliquant une densité de courant de 65 mA/cm ² pendant 10 min.....	199
Figure n°V-5 : Images optiques en vue de dessus du film de : a) PS 35k démouillé par exposition de vapeurs de THF, b) après gravure électrochimique et c) après lift-off des gouttelettes de PS par rinçage de l'échantillon au chlorobenzène.....	200
Figure n°V-6 : Images MEB a, b en vue de dessus après le retrait de la gouttelette de PS et images MEB c, d en vue transversale avant le retrait de la gouttelette de PS, b) délimitation franche entre la zone ouverte et la zone masquée, c) coupe de la gouttelette dans une zone avec du silicium poreux en	

<i>bordure de la gouttelette et d) coupe dans une zone où la gouttelette a protégé le substrat de la gravure.....</i>	<i>201</i>
<i>Figure n°V-7 : a) Image MEB en vue de dessus d'un masque élaboré par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène suivi d'une extraction sélective à l'AA et b) le traitement d'image associée pour le calcul du taux d'ouverture du masque.....</i>	<i>203</i>
<i>Figure n°V-8 : Image MEB transversale inclinée d'une gravure localisée du silicium par un masque élaboré par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène suivi d'une extraction sélective.....</i>	<i>203</i>
<i>Figure n°V-9 : Images MEB transversales inclinées a) centrée sur une ouverture localisant le silicium poreux et b) centrée sur deux ouvertures proches dont la gravure sous masque se rejoint en dessous de la paroi du masque et présentant un défaut sur la gauche de l'image.....</i>	<i>204</i>
<i>Figure n°V-10 : a) Image MEB en vue de dessus de la surface du substrat après une gravure électrochimique du silicium à travers un masque issu du mélange PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène après retrait du masque et b) seuillage des zones non poreuses (rouge) par traitement d'image.....</i>	<i>205</i>
<i>Figure n°V-11 : Images MEB (a, b, c et d) transversales inclinées centrées sur une ouverture du masque et (a', b', c'et d') en vue de dessus après retrait du polymère après une gravure électrochimique au travers de masques issus du mélange de PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone après différents traitements et inclusions à plus fort grossissement.....</i>	<i>207</i>
<i>Figure n°V-12 : Images AFM 20 x 10 µm des masques issus du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone avec quatre conditions : a) pas de traitement et a') extraction sélective du PLA, b) exposition vapeurs de THF 5 min et b') extraction sélective du PLA, c) recuit 150°C 8 min après l'extraction sélective du PLA et d) exposition vapeurs de THF 5 min + recuit 150°C 8 min après l'extraction sélective du PLA, échelle de hauteur 250 nm.....</i>	<i>209</i>
<i>Figure n°V-13 : Seuillage des images MEB en vue de dessus par traitement d'image des images en vue de dessus des surfaces du substrat après gravure et retrait de masques, issus du mélange de PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone et ayant subis différents traitements : a) pas de traitement, b) exposition vapeurs de THF 5 min, c) recuit 150°C 8min après extraction sélective du PLA et d) exposition vapeurs de THF 5min + recuit 150°C 8min après extraction sélective du PLA.....</i>	<i>210</i>
<i>Figure n°V-14 : Images AFM 10 µm x 10 µm et 5 µm x 5 µm 3D, du film sans traitement issu du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone après une extraction sélective du PS au TCE échelle de hauteur 250 nm.....</i>	<i>211</i>
<i>Figure n°V-15 : Image AFM 10 x 10 µm plane et 3D d'un film issu du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone sans traitement après une extraction sélective du PS au TCE suivie d'une extraction sélective du PLA à l'AA, échelle de hauteur 150 nm.....</i>	<i>211</i>
<i>Figure n°V-16 : Schémas de la structure du film issu du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone sans traitement.....</i>	<i>212</i>
<i>Figure n°V-17 : Images AFM 10 µm x 10 µm des films issus des mélanges a : PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène et b : PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone, après une extraction sélective du PS au TCE, échelle de hauteur 200 nm.....</i>	<i>212</i>
<i>Figure n°V-18 : Schéma des causes possibles de la gravure sous masque avec 1 : infiltration de l'électrolyte sous le masque aux bords des ouvertures et (2) : infiltration de l'électrolyte dans l'épaisseur du masque au travers de chemins de percolation formés par la dissolution de la part résiduelle de PLA dans la phase riche en PS.....</i>	<i>214</i>

- Figure n°V-19 : Figure n°V-19 : Images MEB en vue transversale inclinée d'un substrat de silicium recouvert de domaines discrets formés par SPIES dans un mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle, après extraction sélective.....215
- Figure n°V-20 : Images MEB transversales inclinées des gravures électrochimiques au travers de domaines discrets formés par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle a) en HF 30% à 20% du Jps, b) en HF 5% à 33% du Jps avec incrustation à plus fort grossissement, c) après un KOH 5% sur la gravure à 30% de HF après retrait du polymère et d) après KOH 5% sur la gravure à 5% de HF après retrait du polymère.....215
- Figure n°V-21 : Image MEB transversale inclinée de nanofils formés par MaCE par argent pendant 1h, a) en vue large et b) centré sur le haut des nanofils.....217
- Figure n°V-22 : Images MEB en vue transversales inclinées après une gravure MaCE par argent pendant 1h au travers de domaines discrets élaborés par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle, a) en vue large, b) centrée sur le haut des piliers, c) centré sur le bas dentelé des piliers et d) centré sur une nanoparticule d'argent non-éliminée par le rinçage.....218
- Figure n°V-23 : Images MEB transversales après une gravure MaCE par or déposé par évaporation sur des domaines discrets élaborés par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k 70%/PLA 10k 30%-acétate d'éthyle 30 mg/mL, a et a') sans lift-off des domaines discrets, b et b') avec lift-off des domaines discrets avant la gravure.....219
- Figure n°V-24 : Images MEB transversales après une gravure MaCE par or déposé par évaporation sur des domaines discrets élaborés par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k 60%/PLA 10k 40%/acétate d'éthyle 20 mg/mL avec lift-off des domaines discrets avant la gravure.....220
- Figure n°V-25 : Image MEB en vue de-dessus inclinée d'ilots de nanofils de ZnO élaborés par croissance hydrothermale localisée après un lift-off d'une couche d'ensemencement de titane-or par le retrait d'un masque polymère perforé élaboré par SPIES à partir d'une solution de PS 350k-PLA 90k-cyclohexanone. Synthèse hydrothermale et imagerie réalisées par R. Doineau.....222

Liste des Tableaux

<i>Tableau n°I-1 : Récapitulatif des différents masques étudiés dans la littérature et leurs caractéristiques : inertie à l'acide fluorhydrique, méthode de dépôt, méthode de structuration, méthode de retrait du masque et la possible dégradation du silicium poreux formé engendré et utilisations du masque.....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau n°II-1 : Résumé des effets des différents paramètres expérimentaux sur la morphologie des films polymères obtenus par SPIES dans un mélange de deux polymères dans un solvant commun déposé par spin-coating pour la création de masques de gravure chimique et électrochimique du silicium après extraction sélective d'un des deux polymères.....</i>	<i>93</i>
<i>Tableau n°III-1 : Liste des polymères et de leurs caractéristiques.....</i>	<i>104</i>
<i>Tableau n°III-2 : Liste des acides, solvants et autres produits</i>	<i>105</i>
<i>Tableau n°III-3 : Tension superficielle des liquides utilisés et leurs composantes polaire et dispersive, utilisés pour la détermination de l'énergie de surface et ses composantes d'un échantillon solide.....</i>	<i>118</i>
<i>Tableau n° IV-I-1 : Caractéristiques des solvants : pression de vapeur saturante à 298K, volume molaire et paramètres de Hansen (MPa^{1/2})</i>	<i>126</i>
<i>Tableau n° IV-I-2 : Caractéristiques et paramètres de Hansen des polymères.....</i>	<i>126</i>
<i>Tableau n° IV-I-3 : Paramètres de Flory-Huggins χ et résultats des tests de mise en solution.....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau n° IV-I-4 : Résultats des tests de mise en solution du PS, PVAc et du PLA.....</i>	<i>138</i>
<i>Tableau n°IV-I-5 : Energie de surface et composante polaire et dispersive mesurée par angle de goutte pour le PS, le PVAc et le PLA.....</i>	<i>140</i>
<i>Tableau n° IV-I-6 : Energie interfaciale pour les couples PS-PLA et PS-PVAc calculée par les méthodes d'Owens-Wendt, Wu et par différence des énergies de surface, à partir des mesures d'angle de contact.....</i>	<i>140</i>
<i>Tableau n° VI-Ia-1 : Paramètre de Flory-Huggins pour le PS et le PVAc avec les différents solvants de l'étude.....</i>	<i>143</i>
<i>Tableau n°IV-Ia-2 : Récapitulatif des caractéristiques de la cyclohexanone et du chlorobenzène.....</i>	<i>158</i>
<i>Tableau n°IV-Ia-3 : Récapitulatif des caractéristiques du THF.....</i>	<i>162</i>
<i>Tableau n°IV-Ia-4 : Récapitulatif des caractéristiques de l'acétate d'éthyle et butan-2-one.....</i>	<i>163</i>
<i>Tableau n° VI-Ib-1 : Paramètre de Flory-Huggins pour le PS et le PLA avec les différents solvants d'étude.....</i>	<i>166</i>
<i>Tableau n°IV-Ib-2 : Descriptions des films de PS/PLA/cyclohexanone pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA.....</i>	<i>174</i>
<i>Tableau n°IV-Ib-3 : Descriptions des films de PS/PLA/chlorobenzène pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA.....</i>	<i>174</i>
<i>Tableau n°IV-Ib-4 : Descriptions des films de PS/PLA/THF pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA.....</i>	<i>175</i>
<i>Tableau n°IV-Ib-5 : Descriptions des films de PS/PLA/acétate d'éthyle et butan-2-one pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA.....</i>	<i>175</i>
<i>Tableau n°IV-Ib-6 : Récapitulatif des caractéristiques de la cyclohexanone.....</i>	<i>177</i>
<i>Tableau n°IV-Ib-7 : Récapitulatif des caractéristiques du chlorobenzène.....</i>	<i>179</i>
<i>Tableau n°IV-Ia-8 : Récapitulatif des caractéristiques du THF.....</i>	<i>181</i>
<i>Tableau n°IV-Ib-9 : Récapitulatif des caractéristiques de l'acétate d'éthyle et de la butan-2-one.....</i>	<i>183</i>

Liste des Abréviations et Sigles

AA	Acide acétique
$\overline{M}_w$	Masse molaire moyenne en poids
$\overline{M}_n$	Masse molaire moyenne en nombre
$\overline{M}$	Masse molaire moyenne
AFM	Microscopie à force atomique
ALD	Atomic Layer Deposition
CMR	Cancérigène Mutagène Reprotoxique
EPI	Equipement de Protection Individuel
HF	Acide fluorhydrique
J_{PS}	Densité de courant séparant le régime de formation des pores et le régime d'érosion
KOH	Hydroxyde de potassium
MaCE	Metal assisted Chemical Etching, Gravure chimique assistée par métal
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PLA	Acide Polylactique
PMMA	Poly (méthyl méthacrylate)
PS	Polystyrène
PVAc	Poly (vinyle acétate)
Pvap	Pression de vapeur saturante
PVC	Poly (chlorure de vinyle)
PVDF	Poly(fluorure de vinylidène)
PVDF-HFP	Poly(vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène)
QDR	Quick Dump Rinse, Rinçage par immersion rapide
SPIES	Séparation de Phases Induite par Evaporation du Solvant
TCE	Tétrachloroéthylène
TGZM	Temperature gradient zone melting, dopage par thermomigration
THF	Tétrahydrofuran
THV	Tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène et fluorure de vinylidène
Si	Silicium

Introduction générale

Depuis les années 1990, le silicium poreux suscite l'intérêt de la communauté scientifique, comme en témoigne les près de 800 articles publiés de janvier à octobre 2024. Il s'agit d'un matériau nanostructuré formé lors de la gravure partielle du silicium massif. La porosité lui confère des propriétés remarquables et modulables (isolant thermique et électrique, photo- et électroluminescence et biodégradabilité en sus de sa biocompatibilité) [Canham 1997]. Ces nouvelles propriétés élargissent le champ d'applications du silicium, incluant désormais la microélectronique mais aussi le stockage d'énergie, l'optique, l'acoustique mais aussi le biomédical [Ramachandran *et al.* 2014 ; Luais *et al.* 2019 ; Schiattarella 2020 ; Lascaud *et al.* 2022 ; Wang *et al.* 2024].

Le silicium poreux est obtenu par gravure électrochimique ou chimique du silicium. Ces deux procédés requièrent de l'acide fluorhydrique (HF) en solution. L'utilisation du HF induit un certain nombre de contraintes, en particulier lorsqu'une localisation des pores ou des zones poreuses sur le substrat est souhaitée pour une application. La protection de certaines zones du substrat est, à l'heure actuelle, principalement réalisée par masquage. Le masque est réalisé en structurant des matériaux résistants au HF, comme par exemple un fluoropolymère déposé par un procédé de dépôt par plasma et développé au GREMAN [Lu *et al.* 2016]. La structuration de ces matériaux est généralement réalisée par photolithographie incluant à minima une étape de gravure par plasma. De plus, la photolithographie, telle qu'utilisée dans des conditions standard limite les dimensions des ouvertures du masque au micromètre. Pour réduire les dimensions des ouvertures du masque, il est à l'heure actuelle, indispensable de s'orienter vers des méthodes plus complexes et coûteuses comme la lithographie électronique.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer une nouvelle méthode de masquage de dimensions sub-micrométriques, pour la gravure localisée du silicium poreux. Le terme « localisation » est ici employé pour désigner le fait de protéger des zones du substrat et de laisser d'autres zones soumises à la gravure. L'emplacement précis des zones ne fait pas l'objet de la présente étude.

Pour atteindre cet objectif, l'approche consiste à élaborer des masques de polymères résultant d'une structuration spontanée. Cette méthode simple à mettre en œuvre et donc à faible coût, est une des spécialités du laboratoire ICMN depuis une dizaine d'années et a été utilisée avant ces travaux de thèse pour la gravure plasma localisée du silicium [Vital *et al.* 2015]. Les masques polymères sont réalisés par séparation de phases induite par évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de polymères déposé sur un substrat de silicium par spin-coating. Le mélange est composé de deux homopolymères immiscibles solubilisés dans un solvant commun. Durant l'évaporation du solvant, les deux polymères se séparent l'un de l'autre. Les ouvertures du masque sont réalisées par une solubilisation sélective d'un des deux polymères par un solvant sélectif. Les deux homopolymères sont un polymère dit '*protecteur*' et un polymère dit '*extractible*'. Afin d'obtenir un masque avec des ouvertures perforantes,

c'est-à-dire donnant accès au substrat de silicium, la séparation de phases doit donc être latérale avec des domaines du polymère extractible traversant une matrice du polymère protecteur.

L'ambition de cette thèse est ainsi de réaliser des masques polymère structurés par SPIES présentant des dimensions sub-micrométriques, résistants à la gravure électrochimique et chimique du silicium, dans des solutions à base de HF, pour la localisation du silicium poreux.

Ce manuscrit débute par un premier chapitre consacré à l'étude bibliographique de la gravure électrochimique et chimique du silicium ainsi qu'aux différentes méthodes de localisation du silicium poreux. Après un historique succinct du silicium poreux, les principes de la gravure électrochimique du silicium seront décrits. Les différentes morphologies qui peuvent être obtenues en fonction des paramètres expérimentaux (composition de l'électrolyte, caractéristiques du substrat et conditions de gravure) seront brièvement présentées. Les principes de la gravure chimique assistée par métal (MaCE) seront ensuite détaillés. La seconde partie du chapitre sera dédiée aux différents moyens de localisation du silicium poreux, leurs avantages et leurs limites. Dans un premier temps, les méthodes exploitant la gravure préférentielle du silicium seront décrites. Les différents masques employés dans la littérature seront ensuite détaillés.

Le second chapitre est dédié à l'étude bibliographique portant sur la structuration de films minces polymères. Dans un premier temps, différentes méthodes de structuration de films polymères reportées dans la littérature seront décrites afin de conforter le choix de la méthode SPIES permettant de former des dimensions sub-micrométriques, excluant la gravure plasma, et peu onéreuse. Les aspects thermodynamiques impliqués dans une séparation de phases dans un mélange de polymères seront exposés. Enfin, les hypothèses et modèles principaux reportés dans la littérature et expliquant la morphologie d'un film polymère obtenu après une structuration par SPIES seront détaillés.

Le troisième chapitre décrit les méthodes employées dans cette thèse afin de garantir une bonne reproductibilité des résultats. Il sert à la compréhension des méthodes expérimentales utilisées dans les chapitres suivants.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties principales. La première rassemble les résultats d'essais de mise en solution et de résistance chimique aux électrolytes contenant du HF, afin de déterminer le polymère protecteur constituant le masque déposé en couche mince sur le silicium. Une fois le polymère protecteur déterminé, les tests de solubilité guident le choix des polymères extractibles devant présenter un solvant commun avec le polymère protecteur et un solvant sélectif afin de créer les ouvertures du masque. La seconde partie de ce chapitre rassemble les différentes morphologies de films obtenues par SPIES en fonction

des solvants communs identifiés mais aussi des masses molaires des polymères. Des hypothèses de mécanismes de formation de ces films seront proposées au regard de la littérature du chapitre II. A l'issue de ce chapitre, des masques polymère présentant une séparation de phases latérale en matrice/domaines discrets seront sélectionnés pour localiser la formation du silicium poreux.

Le cinquième et dernier chapitre de cette thèse a pour objectif d'évaluer la pertinence des masques polymère élaborés par SPIES et sélectionnés en chapitre IV, pour la protection du substrat de silicium lors de la gravure. La protection lors de la gravure électrochimique du silicium sera d'abord étudiée. Les paramètres de gravure électrochimique seront optimisés afin de caractériser au mieux, cette protection. La tenue des masques lors de la gravure MaCE – plus longue que la gravure électrochimique - sera ensuite analysée. Enfin, l'utilisation des masques polymères élaborés par SPIES sera ouverte à d'autres applications.

Références de l'introduction générale

- Canham, Leigh. 1997. *Properties of Porous Silicon*. Edited by Leigh Canham. INSPEC.
- Lascaud, J., T. Defforge, L. Colin, C. Meynier, D. Alquier, G. Gautier, and D. Certon. 2022. 'Integrating Porous Silicon Layer Backing to Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers (CMUT)-Based Linear Arrays for Acoustic Lamb Wave Attenuation'. *Journal of Applied Physics* vol.131 n.10 p.105107.
- Lu, Bin, Thomas Defforge, Balint Fodor, Benjamin Morillon, Daniel Alquier, and Gaël Gautier. 2016. 'Optimized Plasma-Polymerized Fluoropolymer Mask for Local Porous Silicon Formation'. *Journal of Applied Physics* vol.119 n.21 p.213301.
- Luais, Erwann, Fouad Ghamouss, Joe Sakai, Thomas Defforge, Gaël Gautier, and François Tran-Van. 2019. 'Improved Cycling Performances of Binder-Free Macroporous Silicon Li-Ion Negative Electrodes Using Room Temperature Ionic Liquid Electrolyte'. *Journal of Solid State Electrochemistry* vol.23 n.3 p.937–941.
- Ramachandran, Raghav, Wayne Churaman, David Lunking, and Christopher J Morris. 2014. 'Characterization of Energetic Porous Silicon for a Microelectromechanical System (MEMS)-Based Solid Propellant Microthruster'. *DTIC Document*.
- Schiattarella, Chiara. 2020. 'Photoemissive Inorganic Nanomaterials: Characterization and Their Application in Biophotonics'. PhD Thesis, Naples: University of Naples "Federico II".
- Vital, Alexane, Marylène Vayer, Christophe Sinturel, Thomas Tillocher, Philippe Lefaucheux, and Rémi Dussart. 2015. 'Polymer Masks for Structured Surface and Plasma Etching'. *Applied Surface Science* vol.332 p.237–246.
- Wang, Cong, Chenlei Gu, Courtney Popp, Priya Vashisth, Salman Ahmad Mustfa, Davide Alessandro Martella, Chantelle Spiteri, *et al.* 2024. 'Integrating Porous Silicon Nanoneedles within Medical Devices for Nucleic Acid Nano-injection'. *ACS Nano* vol.18 n.23 p.14938–14953.

CHAPITRE I :

Etat de l'art sur la gravure localisée du silicium poreux

Table des matières

Introduction.....	23
I - Fondamentaux sur le silicium poreux	24
I-a Préambule historique : de la découverte du matériau aux applications majeures	24
I-b Formation du silicium poreux	25
i- Mécanisme de gravure électrochimique du silicium.....	25
ii- Dissolution divalente : régime de formation du silicium poreux ($J < J_{ps}$).....	27
iii- Dissolution tétravalente : régime d'électropolissage ($J > J_{ps}$).....	29
I-c Différentes morphologies accessibles	29
I-d Influence des paramètres expérimentaux	31
i- Composition de l'électrolyte.....	31
ii- Caractéristiques du substrat.....	33
I-e Dispositifs de gravure	34
I-f Gravure assistée par métal (MaCE).....	35
Conclusion de la partie I	38
II – Méthodes de gravure localisée	39
II-a Gravure préférentielle et exploitation	39
i- Implantation ionique.....	39
ii- Dopage par thermomigration (TGZM).....	41
II-b Méthodes de masquage du substrat	41
i- Résine photosensible.....	42
ii- Masques en dioxyde de silicium SiO_2 et polysilicium.....	44
iii- Masques en nitrure de silicium Si_xNi_y	44
iv- Masques en carbure de silicium SiC	45
v- Masques en arsenic de gallium GaAs	45
vi- Masques métalliques.....	46
vii- Masques en plasmafluoropolymère.....	47
viii- Récapitulatif et comparaison entre les différents masques.....	49
Conclusion de la partie II	51
Conclusion	52
Bibliographie.....	53

Introduction

Le silicium poreux est un matériau nanostructuré résultant d'une gravure chimique ou électrochimique du silicium massif. Ces procédés nécessitent l'utilisation d'un acide corrosif : l'acide fluorhydrique (HF). Le principe général de la porosification du silicium peut se résumer par la compétition entre l'oxydation du substrat de silicium et la dissolution de cet oxyde par l'acide fluorhydrique présent dans le milieu réactionnel. Dans le cas de la gravure chimique, le substrat est oxydé par un oxydant. Dans le cas de la gravure électrochimique, le substrat est oxydé par un courant électrique. En optimisant les conditions expérimentales, différentes morphologies peuvent être obtenues. Les morphologies ainsi produites sont exploitées dans diverses applications. Cela concerne de nombreux domaines industriels, allant de la microélectronique [S. H. Lee *et al.* 2016] et du stockage d'énergie [Vercauteren *et al.* 2021 ; Strambini *et al.* 2020 ; Ning *et al.* 2020], au biomédical [Jin *et al.* 2021 ; Alhmoud *et al.* 2021 ; Chaix *et al.* 2022] en passant par le domaine des capteurs [Y.-S. Lu *et al.* 2020 ; He *et al.* 2021], des explosifs [Piekiel *et al.* 2015 ; Ren *et al.* 2024] et de l'optique [Wu *et al.* 2021].

Ce premier chapitre a premièrement pour objectif d'explicitier la formation du silicium poreux, les propriétés spécifiques que la porosité procure à ce matériau et les différentes applications qui en découlent. Les différentes voies de synthèse électrochimique et chimique seront expliquées et les dispositifs expérimentaux seront détaillés. Les différentes morphologies obtenues seront décrites ainsi que leurs différentes exploitations. Parmi ces applications, certaines nécessitent des formes particulières ou bien des substrats mixtes silicium/silicium poreux.

La deuxième partie de ce chapitre sera donc dédiée aux différents moyens pour contraindre la formation du silicium poreux. Les techniques de gravures préférentielles seront abordées dans un premier temps. Puis les méthodes de masquage du substrat seront décrites et comparées dans un second temps.

I - Fondamentaux sur le silicium poreux

Cette première partie de chapitre présente le silicium poreux en commençant par une approche historique puis par une description des différents mécanismes de formation conduisant à différentes morphologies en fonction des paramètres expérimentaux. La gravure électrochimique du silicium nécessite des équipements spécifiques qui sont décrits par la suite. Enfin la gravure du silicium catalysée par métal sera détaillée.

I-a Préambule historique : de la découverte du matériau aux applications majeures

Le silicium poreux a été observé pour la première fois en 1956 fortuitement par le couple Arthur et Ingeborg Uhlir¹ au cours d'essais d'électropolissage en milieu acide fluorhydrique (HF) [**Uhlir 1956**]. Ils observèrent une surface brune qu'ils attribuèrent de manière erronée, à une couche d'oxyde de silicium. L'année suivante, une porosité du silicium après un test similaire est observée [**Fuller and Ditzenberger 1956**].

C'est au cours des travaux de Turner que les notions de dissolutions divalentes et tétravalentes sont introduites [**Turner 1958**]. Ces deux régimes de formation seront détaillés par la suite. Ces travaux mettent en lumière l'impact majeur de la concentration de HF sur la morphologie de silicium poreux obtenu. Memming and Schwandt ont poursuivi l'étude de Turner et ont proposé un mécanisme réactionnel [**Memming and Schwandt 1966**]. La vitesse de gravure est pour la première fois étudiée au cours de ces travaux et met en évidence les effets du potentiel appliqué et du niveau de dopage du substrat en plus de la concentration de HF. Cette étude est pionnière dans le contrôle de la morphologie du silicium poreux et permet aujourd'hui l'utilisation d'abaques.

Le silicium poreux a vu ses premières applications au cours des années 70-80 dans le domaine de la microélectronique. A cette époque, la gravure électrochimique du silicium a été utilisée pour élaborer des caissons épais de dioxyde de silicium, qui auraient pris un temps considérable à produire par croissance thermique [**Hamano et al. 1975**]. Des caissons isolants thermiquement et électriquement pour les structures MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) ont été élaborés par la suite [**Imai and Unno 1984**]. La microélectronique est encore aujourd'hui un des champs applicatifs majeurs du matériau, motivant des recherches comme l'intégration de circuits radiofréquences [**Capelle et al. 2014 ; Gautier et al. 2015 ; Scheen et al. 2020**].

Le stockage d'énergie suscite également l'intérêt de la communauté scientifique et notamment la production, le stockage et la diffusion d'hydrogène [**Ning et al. 2020 ; Lysenko et al. 2005 ; Desplombain et al. 2009**]. La surface spécifique importante du silicium poreux, avec un record à 1125 m²/g [**Loni et al. 2015**], en fait un matériau de choix pour des applications

¹ Bien que seul Arthur Uhlir ne soit mentionné comme auteur de cet article, il est précisé dans les remerciements que les expérimentations ont été menées par Ingeborg Uhlir.

de supercondensateurs après fonctionnalisation par ALD (Atomic Layer Deposition) [Grigoros *et al.* 2018 ; Strambini *et al.* 2020 ; Silva de Vasconcellos *et al.* 2023].

L'intérêt de la communauté scientifique pour le silicium poreux s'est considérablement accru après 1990, lorsque Canham et Lehmann ont exposé les propriétés de photoluminescence du matériau à température ambiante [LT Canham 1990 ; Lehmann and Gösele 1991]. Ces propriétés sont imputées à des phénomènes de confinement quantique [Canham *et al.* 1991] et à un élargissement de la bande interdite du silicium devenu poreux [Lehmann and Gösele 1991].

Les propriétés optiques du silicium poreux suscitent toujours l'intérêt et motivent de récents travaux exploitant ces propriétés pour notamment élaborer des capteurs optiques de cyanure d'hydrogène et d'autres agents neurotoxiques [Lu *et al.* 2020].

En raison des propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité du silicium poreux [Canham 2018], des applications de biocapteurs optiques sont possibles [M.J. Sailor and Wu 2009; De Stefano 2019]. Le silicium poreux est ainsi également exploité pour des applications biomédicales : pour la délivrance intracellulaire de matériel génétique [Chiappini *et al.* 2015], la croissance cellulaire [Mayne *et al.* 2000] ou encore l'élaboration de porteurs et vecteurs de traitements médicamenteux [Kim *et al.* 2020 ; Chaix *et al.* 2022].

Bien d'autres applications sont possibles notamment dans le domaine de l'acoustique [Lascaud *et al.* 2022] ou encore de la microfluidique [Huber 2015; He and Leichlé 2017].

L'intérêt de la communauté scientifique pour le silicium poreux est reflété par plus de 350 publications par an depuis près de 20 ans². Le large panel d'applications témoigne de la grande versatilité du silicium poreux. En effet il peut se décliner sous de très nombreuses formes contrôlables par les paramètres expérimentaux employés durant l'élaboration du matériau.

I-b Formation du silicium poreux

Le silicium poreux est, par définition, un matériau micro ou nano-structuré comprenant des cristallites et des pores. Il est le fruit de la compétition entre l'oxydation du silicium et la dissolution de cet oxyde par des solutions fluorées la plupart du temps à base d'acide fluorhydrique, contenu dans le milieu réactionnel. Cette partie relate les principaux mécanismes décrivant la gravure chimique et électrochimique du silicium afin de mieux comprendre par la suite, l'influence des différents paramètres de gravure sur la morphologie finale.

i- Mécanisme de gravure électrochimique du silicium

Il existe deux régimes de dissolution du silicium dépendant de la polarisation du substrat. En effet une discontinuité dans la courbe voltampérométrique en Figure n°I-1 est

² A partir de la base de données Semantic scholar en recherchant « porous silicon ».

observée au potentiel caractéristique nommé E_{ps} ou à la densité de courant correspondante : J_{ps} . Ce point indique la fin du régime de formation des pores et le début du régime dit d'électropolissage (ou d'érosion) du silicium [Smith and Collins 1992].

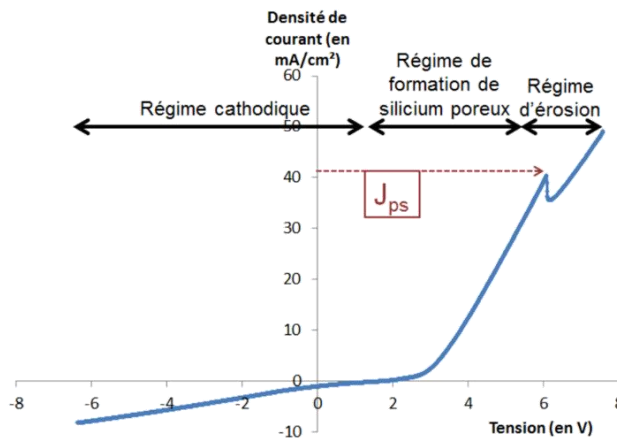


Figure n°I-1 : Courbe voltampérométrique caractéristique de la gravure électrochimique d'un substrat de silicium de type p ($\rho = 40 \Omega \cdot \text{cm}$) orienté <100> dans un électrolyte à base de HF 5% massique et de chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC) à 600 ppm dans une cellule électrochimique en double cuve. Issue de **Defforge 2012**.

Basiquement, pour des densités de courant inférieures à J_{ps} , le HF va dissoudre l'oxyde de silicium plus vite que la formation de celui-ci (Figure n°I-2 a et b). En revanche, à une densité supérieure à J_{ps} l'oxyde se formera en même temps voire plus rapidement que sa dissolution par le HF résultant à une érosion uniforme du substrat (Figure n°I-2 c). De nombreux ouvrages et articles traitent en détails de l'aspect mécanistique de la formation du silicium poreux [Carstensen *et al.* 2000 ; Chazalviel *et al.* 2000 ; Lehmann 2002 ; Sailor 2012].

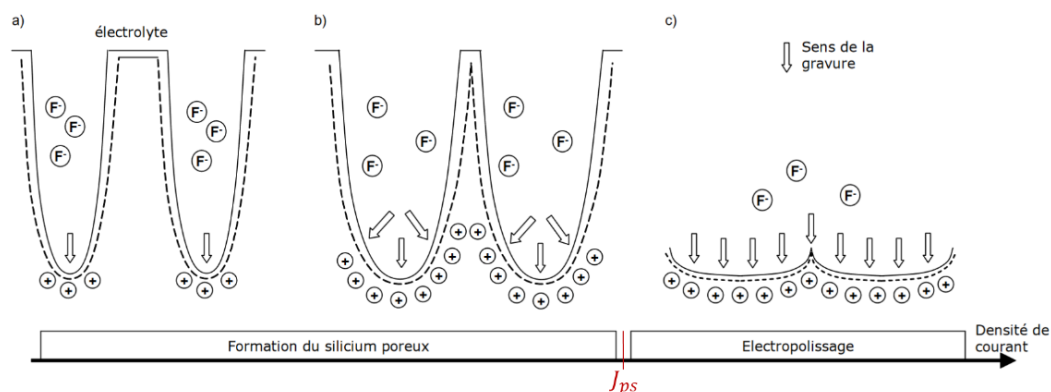


Figure n°I-2 Représentation schématique de l'influence de la densité de courant sur la gravure électrochimique du silicium : a) faible densité de courant : gravure favorisée au fond des pores, b) densité de courant intermédiaire : élargissement des pores, c) forte densité de courant $> J_{ps}$: régime d'électropolissage. Issue de **Populaire 2005**.

La transition entre le régime de formation des pores et le régime d'érosion n'est cependant pas totalement abrupte. Elle résulte du changement graduel de l'espèce limitant la réaction. Comme l'illustre la Figure n°I-2, la réaction est d'abord limitée par les porteurs de charges (les trous) dans le substrat, créant une zone déplétée indiquée par les pointillées. La

création de cette zone déplétée en porteurs de charges a pour effet de passiver les parois des pores (Figure n°I-2 a). A mesure que le courant injecté augmente, le nombre de porteurs de charge dans le substrat augmente, réduisant ainsi la zone déplétée et donc élargissant les pores (Figure n°I-2 b). Lorsque le nombre de porteurs de charge dans le substrat dépasse le nombre d'espèces réactives en solution (en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction), les pores élargis se rejoignent et le substrat est érodé de manière isotrope (Figure n°I-2 c).

Avant de détailler le régime de formation des pores et le régime d'érosion du substrat silicium, un abus de langage doit être précisé. L'espèce active impliquée dans la dissolution de l'oxyde de silicium n'est pas l'acide fluorhydrique (HF) mais un de ses produits de dissociation dans l'eau : le difluorure d'hydrogène (HF_2^-). Il se forme tout d'abord par la formation de F^- selon l'équation n°I-1 qui en se recombinant avec une molécule de HF, donne HF_2^- selon l'équation n°I-2 [Chazalviel *et al.* 1991].



Dans la suite de ce manuscrit, l'espèce active HF_2^- ne sera pas précisée et sera désignée par les ions fluorures, F^- , par simplification.

La densité de courant J_{ps} indique la transition entre les régimes de formation des pores et d'érosion. Cette valeur correspond physiquement à un changement de valence de la réaction chimique. D'une valence 2 en régime de formation des pores, la réaction chimique passe à une valence 4 en régime d'érosion [Lehmann 1993].

ii- Dissolution divalente : régime de formation du silicium poreux ($J < J_{ps}$)

Lorsqu'Ingeborg et Arthur Uhlir ont pour la première fois, formé du silicium poreux involontairement, ils ont remarqué un dégagement gazeux provenant du substrat de silicium. Ils attribuèrent premièrement ces bulles à un dégagement de dioxygène formé par l'électrolyse de l'eau considérant *logiquement* la formation de dihydrogène à la cathode (dans l'expérience, un fil de platine) et de dioxygène à l'anode (le substrat de silicium). Afin de vérifier cela, ils procédèrent au test standard de la buchette incandescente dont la flamme devrait se raviver en présence de dioxygène. Au lieu de cela, ils observèrent une explosion due à la formation de dihydrogène et non de dioxygène à l'anode de silicium. Dans leurs conditions, la réduction de l'eau par le silicium et donc la production de dihydrogène est favorisée, témoignant de l'état d'oxydation +2 du silicium [Sailor 2012].

Lorsque le substrat du silicium est plongé dans l'électrolyte, l'oxyde natif est dissout et la surface est passivée par les ions H^+ en solution en formant des liaisons pendantes Si-H. Cette passivation protège la surface du silicium de l'oxydation. Cela est dû au caractère quasi apolaire de la liaison Si-H puisque le silicium et l'hydrogène ont des électronégativités proches.

La réaction est initiée par la polarisation ($J < J_{ps}$) du substrat qui va provoquer la diffusion de trous à l'interface substrat/électrolyte polarisant une liaison Si-H en surface (Figure n°I-3 a). Un ion fluor se substitue à l'atome d'hydrogène par une attaque nucléophile et forme en surface une liaison Si-F (Figure n°I-3 b). L'atome de fluor étant l'atome avec la plus haute électronégativité, il va induire une forte polarisation de sa liaison avec le silicium et par voie de conséquence de la liaison Si-H voisine ; l'affaiblissant et favorisant l'attaque nucléophile d'un second ion fluorure (Figure n°I-3 c). Lors de cette seconde substitution, un électron est libéré dans le matériau mais il est immédiatement recombiné avec un trou en même temps que la libération d'une molécule de dihydrogène. Les liaisons Si-F en surface affaiblissent les liaisons Si-Si situées à la couche atomique inférieure, les rendant plus vulnérables aux attaques nucléophiles des ions fluors (Figure n°I-3 d). Un nouvel ion fluorure vient alors casser la liaison Si-Si laissant le champ libre à une passivation par un ion H^+ (Figure n°I-3 e). L'atome de Si est mis en solution sous forme de SiF_4 qui réagit immédiatement avec le HF pour former l'ion SiF_6^{2-} , dont les sels sont solubles en milieux aqueux (Figure n°I-3 f).

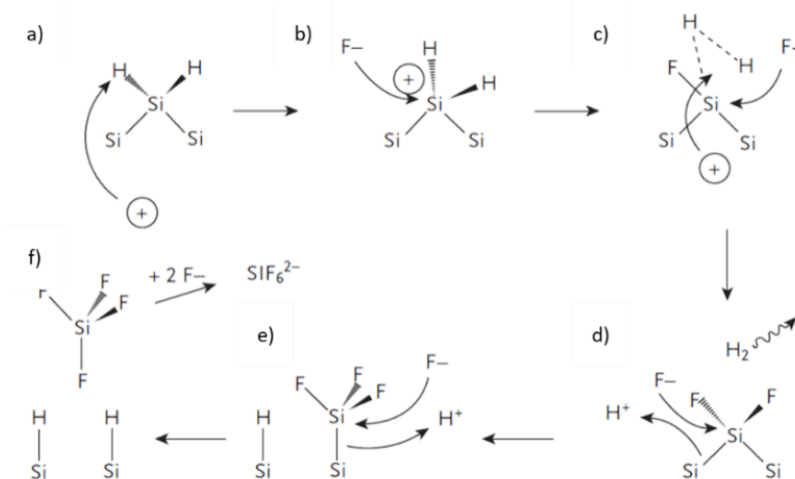
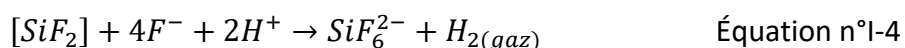


Figure n°I-3 : Mécanisme de formation du silicium poreux en régime de dissolution divalente ($J < J_{ps}$). Issu de **Sailor 2012**.

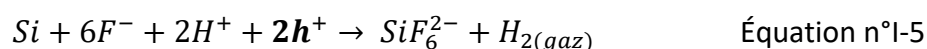
Cette réaction peut être divisée en deux étapes : la première électrochimique et la seconde chimique. La première étape correspond à la substitution des liaisons hydrogènes par les deux premiers atomes de fluors engendré par les trous diffusés en surface.



La seconde étape est la mise en solution de l'atome de silicium suite à la rupture de liaison Si-Si suivi d'une passivation par les protons H^+ .

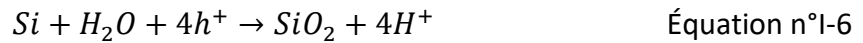


Au bilan la demi-réaction de dissolution divalente de formation des pores est :

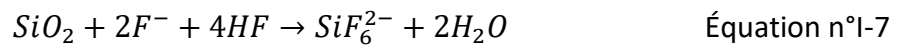


iii- *Dissolution tétravalente : régime d'électropolissage ($J > J_{ps}$)*

Lorsque le courant d'anodisation du silicium dépasse le point de transition ($J > J_{ps}$), le régime d'érosion est atteint. Le mécanisme de réaction change alors radicalement avec 4 trous h^+ diffusés en surface qui ne sont pas compensés par les ions fluorures qui forment, dans ce cas, l'espèce limitante. C'est l'eau contenue dans l'électrolyte qui va réagir et oxyder la totalité de la surface.



Les ions fluorures vont ensuite dissoudre en partie cette surface oxydée. Cependant, cette dissolution est plus lente que l'oxydation résultant à une érosion du substrat.



Cette demi-réaction bilan d'électropolissage peut se résumer par :



I-c Différentes morphologies accessibles

Les matériaux poreux sont définis par l'IUPAC (« International Union of Pure and Applied Chemistry ») selon le diamètre des pores ϕ_{pore} qui les composent :

- Matériau microporeux : $\phi_{pore} < 2 \text{ nm}$
- Matériau mésoporeux : $2 \text{ nm} < \phi_{pore} < 50 \text{ nm}$
- Matériau macroporeux : $\phi_{pore} > 50 \text{ nm}$

Outre le diamètre des pores, une grande variété de morphologies de silicium poreux peut être obtenue. Les différentes caractéristiques sont recensées en Figure n°I-4 conçue par L. Coudron sur la base des travaux de Zhang. [Coudron 2011 ; X. G. Zhang 2001 ; X. Zhang 2004]. Ces morphologies se caractérisent par la géométrie de la section, l'orientation et la géométrie des pores. Dans le cas de macropores, ceux-ci peuvent être complètement ou partiellement remplis par des micropores. Les pores peuvent être branchés et la morphologie de la couche poreuse peut varier avec la profondeur.

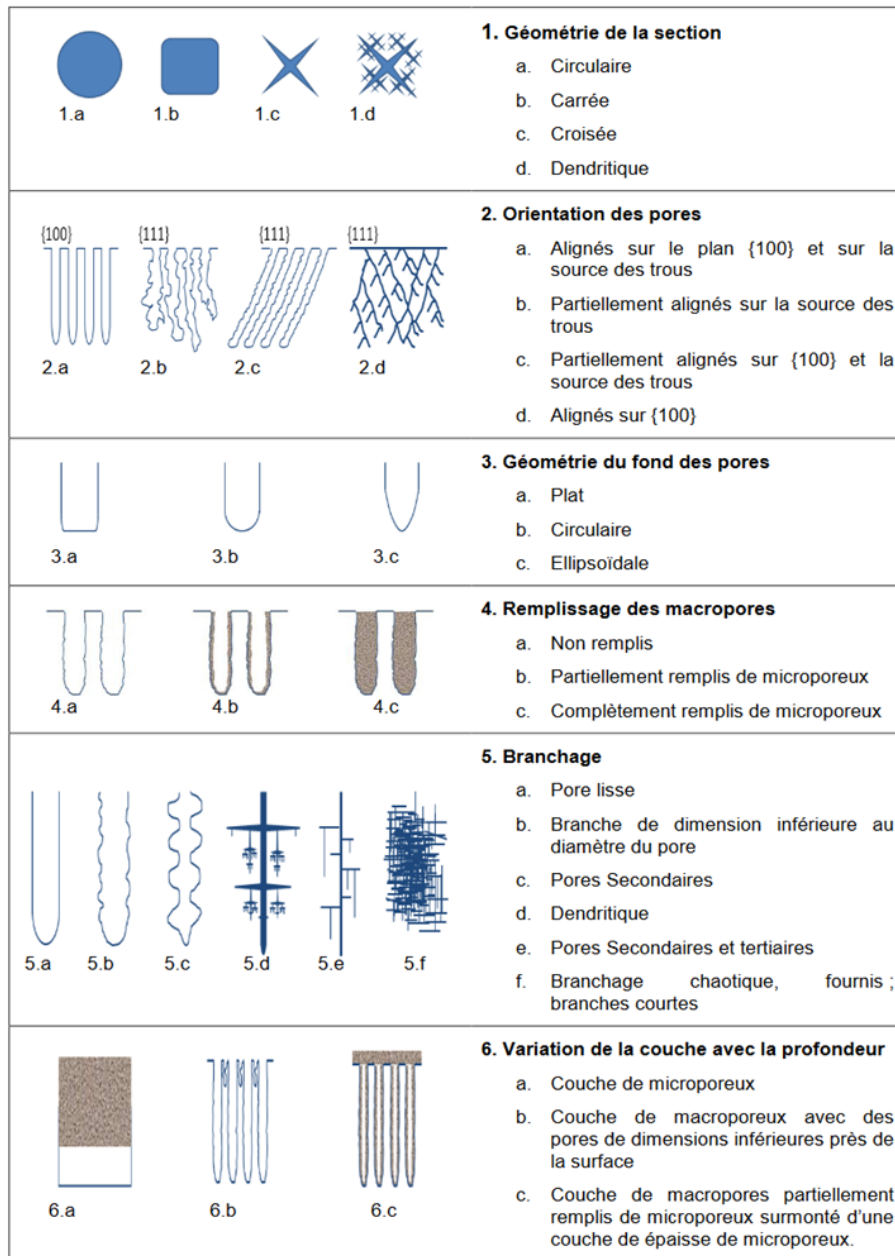


Figure n°I-4 :
Caractéristiques
morphologiques du
silicium poreux. Issue
de Coudron 2011.

Les phénomènes physiques à l'origine des différentes morphologies obtenues de silicium poreux sont détaillés dans les travaux Lehmann et peuvent être résumés par le schéma en Figure n°I-5 [Lehmann *et al.* 2000]. La formation du silicium mésoporeux et du macroporeux provient d'un effet de la zone de charge d'espace dans le silicium et est intimement dépendant du dopage du substrat comme détaillé dans la [section I-d ii](#). La formation de micropores se distingue des autres formations de silicium poreux car elle provient d'un effet de confinement quantique [Canham 1990 ; Lehmann *et al.* 1991]. Les différents types et niveaux de dopage du substrat, associées aux conditions expérimentales provoquent différents phénomènes physiques : effet tunnel, claquage par avalanche, diffusion de porteurs de charges et collection de porteurs minoritaires ; aboutissant aux différentes morphologies.

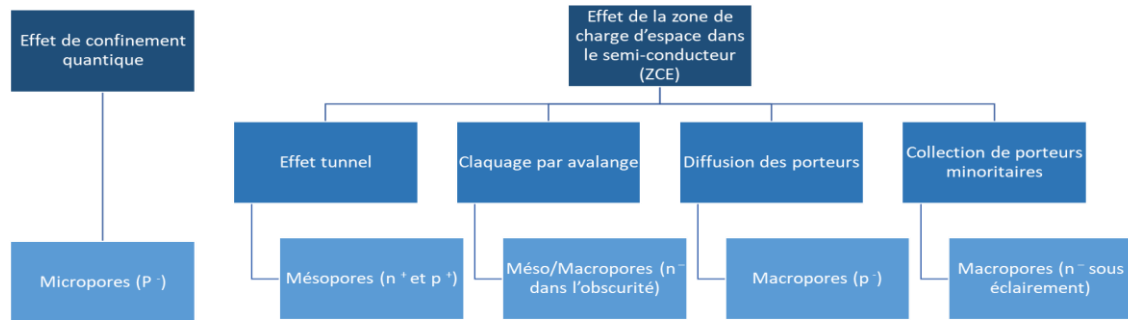


Figure n°I-5 : Résumé des différents phénomènes physiques. Basée sur Lehmann et al. 2000.

I-d Influence des paramètres expérimentaux

Les différents phénomènes physiques responsables d'une morphologie donnée de silicium poreux se produisent lorsque certaines conditions expérimentales sont réunies. Dans cette section, les effets des paramètres expérimentaux principaux seront abordés afin de pouvoir ensuite les optimiser pour obtenir les morphologies de silicium poreux souhaitées.

i- Composition de l'électrolyte

La composition de l'électrolyte est un paramètre aisément modifiable. L'acide fluorhydrique est indispensable à la réaction chimique et sa concentration a évidemment un effet important. Il a été mis en évidence que la valeur critique J_{ps} délimitant le régime de formation des pores de l'électropolissage du silicium, répond à une loi empirique de type Arrhenius [Lehmann 2002],

$$J_{ps} = C_{ps} [HF]^{1,5} e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad \text{Équation n°I-9}$$

avec $C_{ps} = 3300 \text{ A/cm}^2$, l'énergie d'activation $E_a = 0,345 \text{ eV}$, la constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ et la température T .

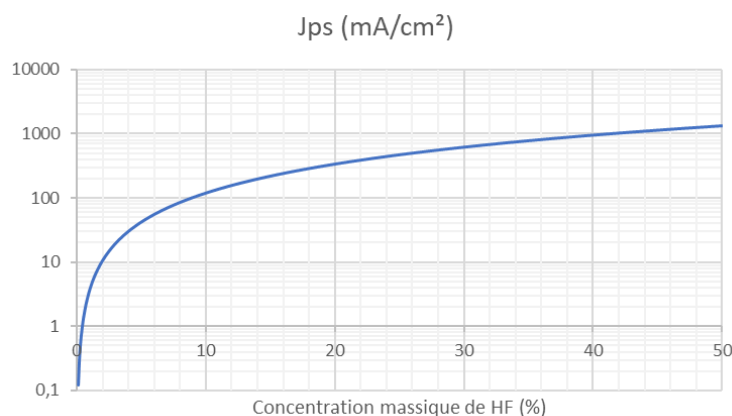


Figure n°I-6 : Influence de la concentration massique de HF (en %) sur la densité de courant critique J_{ps} (en mA/cm²) séparant le régime de formation des pores du régime d'électropolissage, d'après l'équation n°I-9 à température ambiante. Issue de **Lehmann 2002**.

Il est intéressant de noter que J_{ps} ne dépend pas des caractéristiques du substrat de silicium mais seulement de la concentration massique de HF et de la température.

La concentration de HF influence directement la valeur J_{ps} . Elle dirige également la vitesse de gravure v ,

$$v = \frac{J_{ps}}{n.e.N_{Si}} = \frac{C.[HF]^{1.5}e^{\frac{-E_a}{k_B T}}}{n.e.N_{Si}} \quad \text{Équation n°I-10}$$

avec la valence de la réaction n , la charge élémentaire e et la densité atomique du silicium $N_{Si} = 5.10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Plus un électrolyte sera concentré en HF, plus la vitesse de gravure du silicium sera élevée. A haute concentration en HF, la liaison Si-H polarisée par un trou est très rapidement attaquée par un ion fluorure. La majorité des trous nécessaires à la réaction chimique sont localisés au fond des pores puisque les parois en sont quasiment dépourvues du fait de la polarisation du silicium. Les parois de pores sont démunies de trous et leur surface est passivée par des liaisons Si-H non-polarisées.

Outre la concentration en acide, la nature de l'électrolyte est également un paramètre important à prendre en compte. Au cours de ses travaux, T. Defforge a recensé différents agents de mouillage permettant d'extraire le dihydrogène produit durant la gravure [**Defforge 2012**]. En effet, ces bulles pourraient rester coincées dans les pores et ainsi bloquer localement la réaction et créer des hétérogénéités sur la plaquette de silicium poreux formée. Les agents de mouillage ont un effet sur la porosité obtenue et peuvent permettre d'ajuster le diamètre des pores pour un substrat d'une résistivité donnée. L'agent de mouillage traditionnellement utilisé est l'éthanol. Cependant des surfactants peuvent être utilisés comme le dodécylsulfate d'ammonium (ADS), le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC), le polyéthylène glycol (PEG) ou des surfactants commerciaux comme le Triton X-100® [**Defforge et al. 2013**]. L'agent de mouillage principalement utilisé au laboratoire est l'acide acétique. Son utilisation facilite le retraitement de l'électrolyte après la gravure électrochimique, puisqu'il est composé uniquement de deux acides dilués.

ii- Caractéristiques du substrat

Dopage du substrat

Le dopage et la résistivité du substrat jouent un rôle déterminant pour la future morphologie du silicium poreux. Il est ainsi possible de schématiser le type de porosité obtenue en fonction de ces deux caractéristiques clés du substrat comme illustré dans la Figure n°I-7.

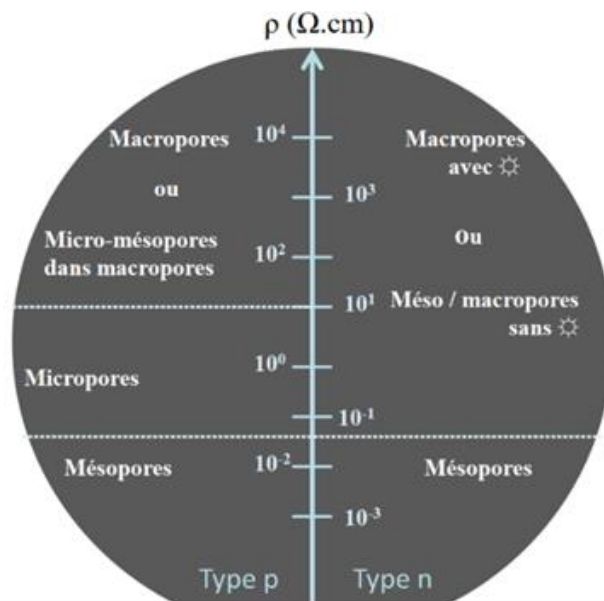


Figure n°I-7 : Influence du dopage et de la résistivité du substrat sur le type de porosité obtenue. Pour un dopage de type N, l'éclairage est indiqué par le symbole ☼. Issue de **Capelle 2013**.

Certaines gammes de résistivité peuvent aboutir à deux morphologies différentes. Elles seront dans ce cas-là, déterminées par la composition de l'électrolyte ou par d'autres paramètres extérieurs tel que l'éclairage en face arrière du substrat dans le cas de substrats de type n.

Orientation cristalline du substrat

L'orientation cristalline du substrat silicium peut avoir une influence sur la direction de formation des pores. En effet dans le cas des mésopores, Guendouz *et al.* ont démontré une gravure préférentielle selon l'orientation cristalline <100> pour des substrats de type p et n fortement dopés [Guendouz *et al.* 2000]. Cette gravure préférentielle est d'autant plus marquée que la densité de courant appliquée est élevée [Gautier 2010].

Des observations similaires ont été faites pour du silicium macroporeux par Christophersen *et al.* en observant des pores orientés préférentiellement selon <100> voire <113> quand l'orientation cristalline du substrat est trop inclinée, en <111> par exemple [Christophersen *et al.* 2001]. Cela est en accord avec les mesures effectuées par Lehmann, indiquant un J_{ps} plus élevé pour la direction <100> que pour les directions <110> et <111>, confirmant l'anisotropie de la gravure électrochimique du silicium [Lehmann 1993].

I-e Dispositifs de gravure

Les cuves d'électrolyse sont inerrantes à la gravure électrochimique du silicium. Elles possèdent des géométries diverses et sont, en général, conçues au sein du laboratoire. Leur principe reste tout de même identique : le substrat de silicium est polarisé par un contact électrique en face arrière et est gravé en face avant, au contact de l'électrolyte.

Dans les cellules traditionnelles de laboratoire, le contact électrique se fait via une plaque conductrice (cuivre) accolée à la face arrière du substrat (Figure n°I-8).



Figure n°I-8 : Représentation d'une cellule électrochimique traditionnellement utilisée au laboratoire. Elle comporte un contact électrique en face arrière assuré par une plaque de cuivre et une contre-électrode plongée dans l'électrolyte, faite d'un fil de platine. Le substrat est au contact de l'électrolyte via une ouverture de cuve surmontée d'un joint. Le système est maintenu par 3 vis et est relié à un générateur de courant via des fils terminés par des pinces crocodiles.

Dans cette configuration, le substrat silicium, qui est l'électrode de travail, est polarisé à l'anode pour permettre l'oxydation du silicium. Le fil de platine est la contre-électrode, *i.e.* la cathode qui permet de fermer le circuit électrique.

Les avantages principaux des simples cuves sont : la taille réduite des substrats de silicium qui peuvent être gravés avec ce dispositif et la quantité limitée d'électrolyte utilisée pour la réaction. Le diamètre minimal pouvant être gravé au laboratoire GREMAN est de 1 cm, ce qui permet de multiplier grandement les essais. Néanmoins, ce dispositif implique de vider et de démonter entièrement la cuve pour récupérer l'échantillon. De plus, le contact électrique en face arrière peut présenter des défauts et créer des hétérogénéités de la couche poreuse formée.

Pour pallier cela, un autre dispositif de gravure est disponible et plus approprié aux substrats de grande surface : la cellule électrochimique à double réservoir (Figure n°I-9).

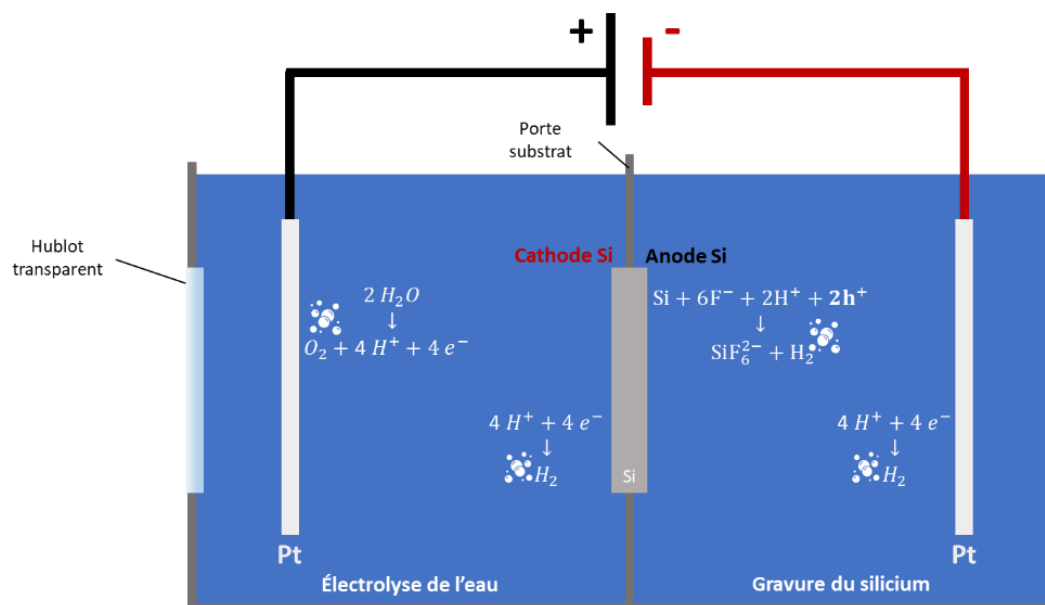


Figure n°I-9 : Représentation d'une cellule à double réservoir et réactions électrochimiques associées à chaque électrode

Le contact électrique de la face arrière du substrat silicium est dans ce cas, assuré par la réaction d'électrolyse de l'eau qui a lieu dans le réservoir gauche de la cuve. Dans ce réservoir, le silicium joue le rôle de cathode où les ions H^+ sont réduits et forment du H_2 gazeux. L'eau H_2O est oxydée en formant du dioxygène O_2 gazeux au niveau de l'électrode grille de platine de gauche sur le schéma jouant ici le rôle d'anode.

Le réservoir de droite accueille la face du silicium destinée à la gravure. Le circuit électrique est fermé par une seconde électrode grille de platine servant cette fois-ci de cathode où a lieu la réduction des ions H^+ .

Le premier avantage de ce deuxième dispositif est une meilleure homogénéité garantie par un bon contact électrique en face arrière. Ce dispositif présente également un hublot transparent permettant l'éclairage du substrat. Un autre avantage majeur est la possibilité d'utiliser plusieurs fois l'électrolyte pour procéder à plusieurs gravures sur des plaquettes pouvant atteindre 12 pouces ($\sim 30,5$ cm) de diamètre. Cette possible réutilisation de l'électrolyte diminue le nombre de manipulations de l'acide fluorhydrique ce qui est un réel progrès pour la sécurité des expérimentateurs. Il présente cependant un inconvénient : l'évacuation des gaz générés durant la gravure est plus compliquée et nécessite un système de recirculation de l'électrolyte dans la cuve.

I-f Gravure assistée par métal (MaCE)

Il existe d'autres voies de synthèse du silicium poreux que la gravure électrochimique pouvant amener encore à d'autres morphologies. La gravure chimique du silicium est communément appelée « stain etching » et se réalise sans courant électrique [Kolasinski 2005]. Elle consiste en l'oxydation de la surface du substrat par un oxydant contenu dans la

solution puis à la dissolution de cet oxyde par le HF. Cette section traite plus particulièrement de la gravure chimique du silicium catalysée par un métal (MaCE).

Le principe de gravure du silicium reste identique par MaCE : il s'agit d'une compétition entre l'oxydation du silicium et la gravure du silicium par le HF contenu dans la solution. A la différence de la gravure électrochimique où l'oxydation du silicium est causée par l'apport de charges électriques via un générateur de courant / tension, l'oxydation du silicium lors d'une gravure assistée par métal se produit par l'apport de charges provenant de la réduction d'un oxydant via un catalyseur métallique [Huang *et al.* 2011]. L'oxydant utilisé est la plupart du temps du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Tout comme la gravure électrochimique, les régimes de dissolution divalente et tétravalente existent également en MaCE. La transition entre ces deux régimes est gouvernée non plus par une densité de courant critique J_{ps} , mais par la concentration d'oxydant en solution [Xia *et al.* 2000 ; Ganguly *et al.* 2014].

La Figure n°I-10 illustre les réactions mises en jeu : a) l'oxydant, le peroxyde d'hydrogène, est réduit en milieu acide ce qui provoque une injection de trou à l'interface métal/silicium [Alhmoud *et al.* 2021]. En fonction de la quantité de trous injectés *i.e.* de la concentration de l'oxydant dans la solution, le silicium sera dissout de manière b) divalente ou de manière c) tétravalente.

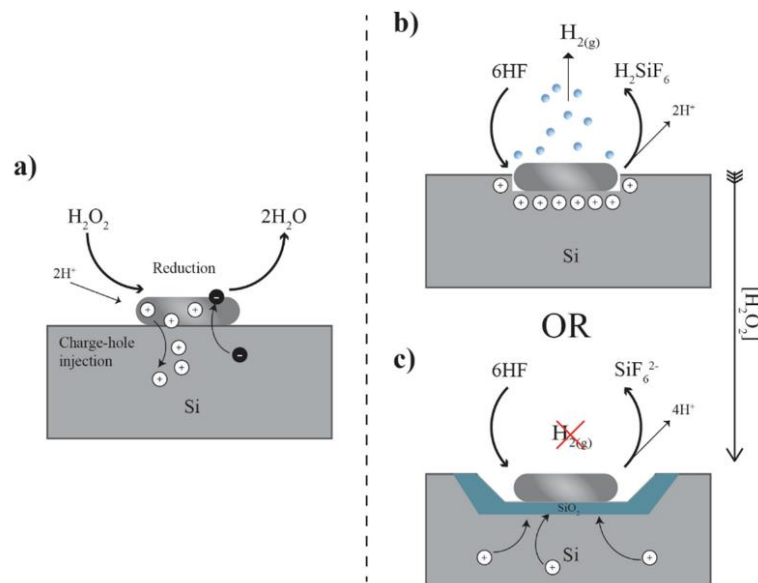
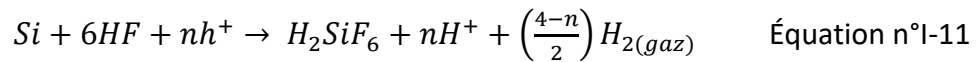


Figure n°I-10 : Représentation des réactions chimiques se produisant durant la gravure assistée par métal (MaCE) a) réduction de l'oxydant (peroxyde d'hydrogène) générant une injection de trous à l'interface métal/silicium, b) dissolution divalente du silicium à faible $[H_2O_2]$ produisant $H_{2(gaz)}$, c) dissolution tétravalente du silicium à haute $[H_2O_2]$ conduisant à l'érosion du silicium sans production de $H_{2(gaz)}$, . Issue de Alhmoud *et al.* 2021.

Chartier *et al.* ont défini la réaction globale qui a lieu en fonction de $n = (2, 3 \text{ ou } 4)$, le nombre de valence *i.e.* le nombre de trous impliqués dans la réaction par atome de Si [Chartier *et al.* 2008].



Lorsque $n = 2$, la dissolution est divalente, à $n = 4$, la dissolution est tétravalente et lorsque $n = 3$, les deux régimes coexistent tout comme à l'approche Jps, pour lors d'une gravure électrochimique. Pour définir quel régime de dissolution prédomine, ils ont aussi défini le rapport de composition ρ [Chartier *et al.* 2008].

$$\rho = \frac{[HF]}{[HF] + [H_2O_2]} \quad \text{Équation n°I-12}$$

Ils ont défini qu'à $\rho < 9\%$ *i.e.* à haute concentration en H_2O_2 , la réaction est purement de l'érosion isotrope (dissolution tétravalente). A $9\% < \rho < 20\%$, de larges cratères sont formés signes d'une prédominance de l'érosion. A $20\% < \rho < 70\%$, les cratères deviennent peu à peu des cônes plus fins jusqu'à devenir à $\rho > 70\%$, des cylindres dont le diamètre est identique à celui de la nanoparticule métallique utilisée comme catalyseur.

Dans cette étude, Chartier *et al.* ont utilisé des nanoparticules d'Ag [Chartier *et al.* 2008]. Ces nanoparticules ont précipité et se sont organisées à la surface du silicium lorsque la plaquette a été plongée dans une solution à base de HF, de H_2O_2 et de nitrate d'argent $AgNO_3$. La gravure se faisant à la suite du dépôt des nanoparticules dans la même solution, le procédé est ici effectué en une seule étape (dépôt métallique et gravure du silicium). Il existe des procédés en deux étapes dans lesquels le catalyseur métallique est déposé avant la gravure. C'est le cas de l'étude d'Elnathan *et al.* qui utilisent des nanoparticules de polystyrène autoassemblées en tant que masque avant un dépôt par évaporation d'une fine couche d'or [Elnathan *et al.* 2015]. Ils procèdent ensuite au retrait sélectif des nanoparticules de polystyrène pour former précisément des colonnes de silicium poreux par MaCE.

Tout comme la gravure électrochimique, les morphologies de silicium poreux obtenues après MaCE dépendent des caractéristiques du substrat : son dopage et son orientation cristalline, mais aussi de la composition de la solution et d'un éventuel masquage [Alhmod *et al.* 2021]. Cela permet d'obtenir des nanofils pouvant être eux-mêmes mésoporeux (Figure n°I-11 a), des nanopiliers (Figure n°I-11 b) ou des formes atypiques comme des nanobâtonnets « zigzag » (Figure n°I-11 c), [J. Kim *et al.* 2011].

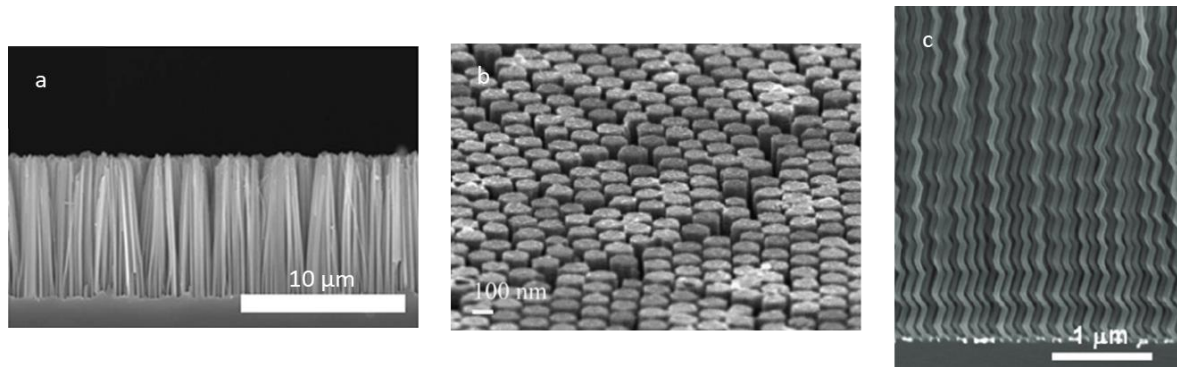


Figure n°I-11 : Images MEB transversales (a, c) et en vue du dessus inclinée (b) d'exemples de silicium poreux formés par MaCE : a) nanofils. Issu de **Jung et al. 2010**, b) nanopiliers poreux. Issu de **Chiappini et al. 2010** et c) nanobâtonnets en « zigzag ». Issue de **J. Kim et al. 2011**.

Conclusion de la partie I

Cette première partie a permis d'expliciter les mécanismes de formation du silicium poreux, les différentes morphologies pouvant être obtenues et les dispositifs expérimentaux nécessaires à la gravure. Ce matériau, d'une grande versatilité, possède des propriétés bien particulières et qui le distinguent du silicium massif dont notamment son caractère isolant thermique et électrique, sa photoluminescence, sa grande surface spécifique ou encore sa biodégradabilité. Ces propriétés sont exploitées dans un grand nombre de domaines applicatifs dont certains requièrent une localisation spécifique des pores pour protéger certaines zones du substrat de silicium de la gravure électrochimique ou chimique. Il est impératif de contraindre la gravure du silicium par des méthodes de gravure préférentielle ou par des moyens de masquage. La seconde partie de ce chapitre a pour objectif de recueillir les travaux reportés par la littérature concernant les méthodes de gravure localisée afin de comprendre leurs limites et justifier nos choix techniques au cours de cette thèse.

II – Méthodes de gravure localisée

Dans cette seconde partie, les différents moyens de localisation de la gravure du silicium seront détaillés.

Conceptuellement, il est possible de localiser la gravure en limitant localement l'un des deux (ou les deux) éléments responsables dans la dissolution électrochimique du silicium : la présence d'HF à l'interface avec le silicium et/ou le transfert de porteurs. Pour cela plusieurs méthodes peuvent être envisagées en jouant sur les caractéristiques physiques du silicium ou sur l'interface avec l'électrolyte.

II-a Gravure préférentielle et exploitation

Comme vu dans la partie précédente, la porosité résultant de la gravure électrochimique du silicium peut être induite par certaines conditions expérimentales. Les caractéristiques du substrat : son orientation cristallographique et son niveau de dopage sont des facteurs déterminants sur la morphologie de la couche poreuse formée.

Comme le résume la Figure n°I-7, un silicium de type n présentant un dopage inférieur à 10^{18}cm^{-3} n'est pas réactif dans l'obscurité à moins d'appliquer une densité de courant très élevée (porosification par claquage) [Lehmann *et al.* 2000 ; Gautier 2010]. En revanche, un silicium de type p, riche en trous, peut être gravé dans l'obscurité indépendamment de son niveau de dopage.

i- Implantation ionique

Le principe de l'implantation ionique du silicium, élément de la colonne IV, est l'introduction d'éléments dopants de la colonne III (bore) ou de la colonne V (phosphore ou arsenic) sous forme d'ions. Cela permet de modifier localement le dopage du substrat respectivement vers un type p (colonne III) ou vers un type n (colonne V).

Splinter *et al.* ont implanté du phosphore dans un wafer de type p pour élaborer des puits dopés n, de $1,5 \mu\text{m}$ de profondeur. Cette implantation ionique se fait à travers un masque de résine photosensible épaisse qui est ensuite enlevé avec un plasma d' O_2 [Splinter *et al.* 2001].

Ces puits d'implantation ne seront pas attaqués pendant la gravure (si la concentration de dopants reste inférieure à $10^{18} \text{at.cm}^{-3}$) mais le reste du substrat de type p non-implanté le sera. La gravure sera ainsi localisée même si une surgravure latérale sous le puit d'implantation (représenté en pointillés sur la Figure n°I-12 a) est observée et correspond à environ 75% de la profondeur de gravure. Les auteurs ont utilisé dans cette étude des conditions de gravure assez sévères avec un électrolyte composé de HF (50% massique) : éthanol 4 :1 en volume et en appliquant une densité de courant 70mA/cm^2 pendant 30 min. Les caissons de silicium poreux formés présentent des pores très fins (petits mésopores), pour une profondeur de près de $100 \mu\text{m}$. Ils sont utilisés comme couche sacrificielle pour

l'élaboration de capteurs de gaz auto-portés comme le montre les images MEB en Figure n°I-12.

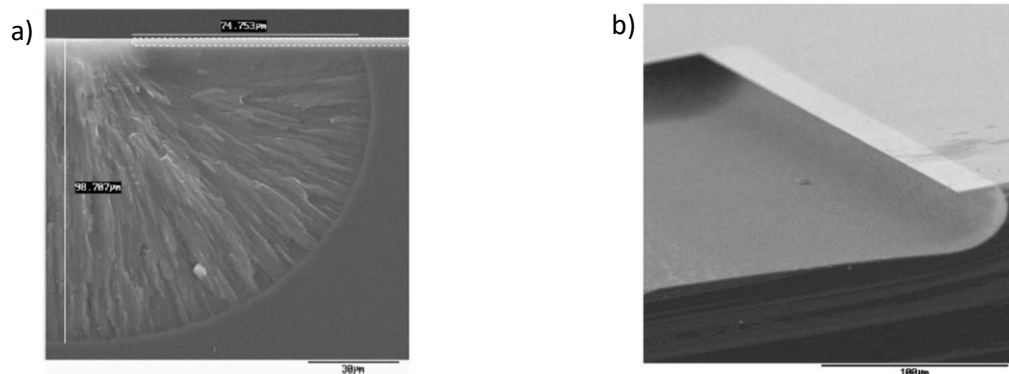


Figure n°I-12 : a) Gravure localisée par implantation ionique de phosphore dans une plaquette de silicium de type p représentée en pointillés blancs présentant une sur-gravure sous masque de 75%, b) cavité après dissolution sélective de la couche poreuse par une solution KOH, de la couche de silicium poreux, surmonté d'une partie du puit d'implantation qui n'a pas été gravé. Issue de **Splinter et al. 2001**.

Cette même méthode d'implantation ionique de puits de type n dans un substrat p, a été utilisée par Pagonis *et al.* en utilisant des conditions expérimentales nettement différentes aux conditions de Splinter *et al.*, avec notamment un substrat avec une bien plus haute résistivité (6 – 8 Ω.cm contre 0,7 – 1,2 Ω.cm) [**Pagonis et al. 2007**]. L'électrolyte utilisé est également plus dilué en HF et composé de HF (50%) : diméthylformamide (DMF) 1 : 9 en volume. La densité de courant est de 10 mA/cm² sans préciser le temps d'anodisation. Ces conditions permettent d'obtenir un fin caisson de macropores sans surgravure comme l'illustrent les images MEB en Figure n°I-13.

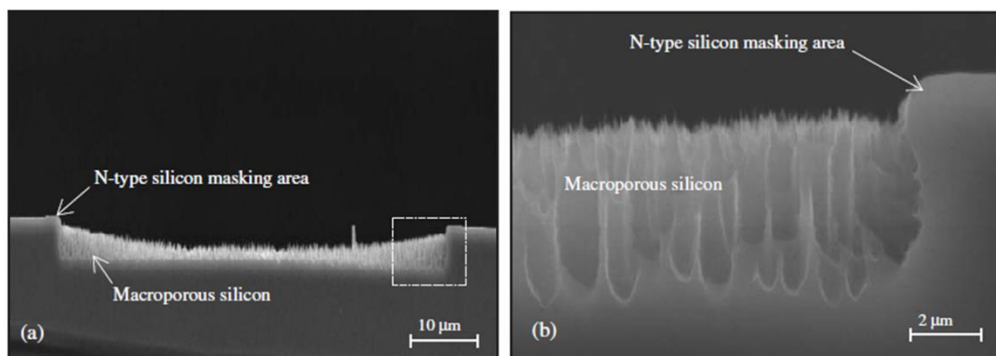


Figure n°I-13 : Images MEB a) d'un caisson de macropores localisé par implantation ionique de type n dans un substrat de type p, b) présentant une très faible surgravure, Issue de **Pagonis et al. 2007**.

La sélectivité de la gravure du silicium de type p⁺ par rapport au type p a également été exploitée [**Ligeon et al. 1989**]. Cependant cette méthode fonctionne uniquement lorsque le silicium p⁺ est très fortement dopé avec un niveau de dopage supérieur à 3.10¹⁸ cm⁻³. Cette méthode n'est pas compétitive avec les autres méthodes de gravure préférentielle.

ii- Dopage par thermomigration (TGZM)

L'implantation ionique permet de protéger la gravure en introduisant par exemple des puits n dans un substrat p. Le procédé inverse existe : l'introduction de zones p dans un type n, et fait l'objet d'études au laboratoire GREMAN. Le dopage peut se faire par thermomigration (TGZM : temperature gradient zone melting). Le principe de cette méthode est la migration d'une goutte d'alliage aluminium-silicium à travers un wafer de silicium ici dopé n, grâce à un gradient de température contrôlé. Cette goutte va laisser à son passage un sillon fortement dopé p⁺ qui sera gravé préférentiellement par rapport au reste du substrat dopé n. [Gautier *et al.* 2006 ; Lu 2017]

Cela permet de porosifier de profonds sillons de silicium, qui après dissolution avec une solution alcaline, forment des tranchées (Figure n°I-14).

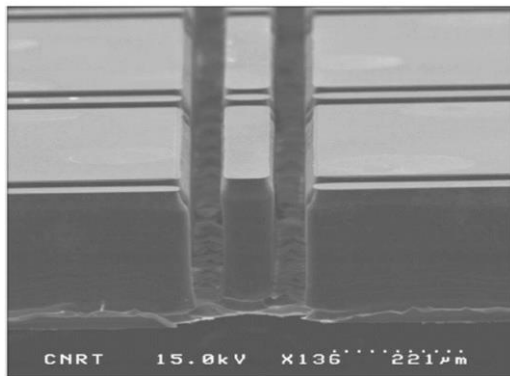


Figure n°I-14 : Image MEB de tranchées élaborées par gravure préférentielle de sillons de silicium de type p⁺ après TGZM dans un substrat de silicium type n, puis retrait du silicium poreux par une solution de KOH. Issue de Gautier *et al.* 2006.

II-b Méthodes de masquage du substrat

L'autre méthode efficace pour protéger le silicium de la gravure électrochimique et contraindre la formation du silicium poreux sur certaines zones, est l'utilisation de masques dits durs. Cela consiste à isoler physiquement une partie du substrat de silicium, de l'électrolyte. Les masques doivent répondre à plusieurs critères essentiels :

- Inertie chimique à l'électrolyte à base d'acide fluorhydrique y compris sous polarisation électrique
- Facilité de dépôt et de structuration des motifs
- Retrait du masque sans endommager le silicium poreux formé

Une attention particulière sera portée aux potentiels effets observés en bord de masque. En effet, il a été montré qu'une importante épaisseur et une faible permittivité électrique augmente le risque de formation de cratères en bordure de masque et de gravure sous masque [G. Gautier *et al.* 2005]. Il a été démontré que ces défauts proviennent de la convergence des lignes de courant de trous en bordures de masque [Steiner *et al.* 1995]. Dans la section qui suit, les différents masques rencontrés dans la littérature seront comparés au regard des trois critères énumérés ci-dessus.

i- Résine photosensible

La résine photosensible est incontournable en microélectronique et se décline en trois types : négative, positive et réversible. Lors d'une insolation aux UV, une résine négative réticule et devient insoluble pour un solvant donné. En revanche une résine positive se dégrade sous UV et devient soluble. Une résine réversible peut être négative ou positive le plus souvent en appliquant des recuits thermiques spécifiques.

La résine photosensible est un des matériaux les plus simples à structurer en raison du développement très avancé de l'industrie microélectronique et les forts besoins associés en photolithographie. C'est donc l'un des premiers matériaux qui a été testé pour la localisation de caissons de silicium poreux [Steiner *et al.* 1995].

Sa faible résistance au HF, 5 min pour la résine AZ 5214 comme rapporté par Kaltsas *et al.* [Kaltsas *et al.* 1998] et 3 min pour Tao *et al.* [Tao *et al.* 2004], limite très fortement son usage pour la gravure électrochimique. De plus, les résines adhèrent relativement peu au substrat de silicium. Le dégagement de bulles de dihydrogène pendant la gravure du silicium décolle ainsi la résine par morceaux.

Hourdakis *et al.* sont parvenus à former un caisson de silicium poreux de 50 μm d'épaisseur mais cela a nécessité un procédé assez lourd comparativement à la photolithographie classique, à savoir le dépôt immédiatement après la désoxydation au HF du substrat, d'une résine AZ9260 photosensible d'une épaisseur de 10 μm suivi d'un recuit à 100°C pendant 10 min [Hourdakis *et al.* 2014]. L'électrolyte utilisé était concentré en HF à 40% et ils ont appliqué 20 mA/cm² pendant 20 min dans un motif large de 530 μm x 310 μm . La surgravure constatée (en Figure n°I-15) est très importante et se profile comme un « bec d'oiseau » et serait due à la dissolution des bords du masque par l'électrolyte [Joubert *et al.* 2000 ; Steiner *et al.* 1995 ; Hourdakis *et al.* 2014 ; Krüger *et al.* 1996]. Par ailleurs, un des principaux fournisseurs des résines standards (phénoliques), MicroChemicals®, rapporte que les ions fluors peuvent diffuser à travers la résine photosensible (info@MicroChemicals.com).

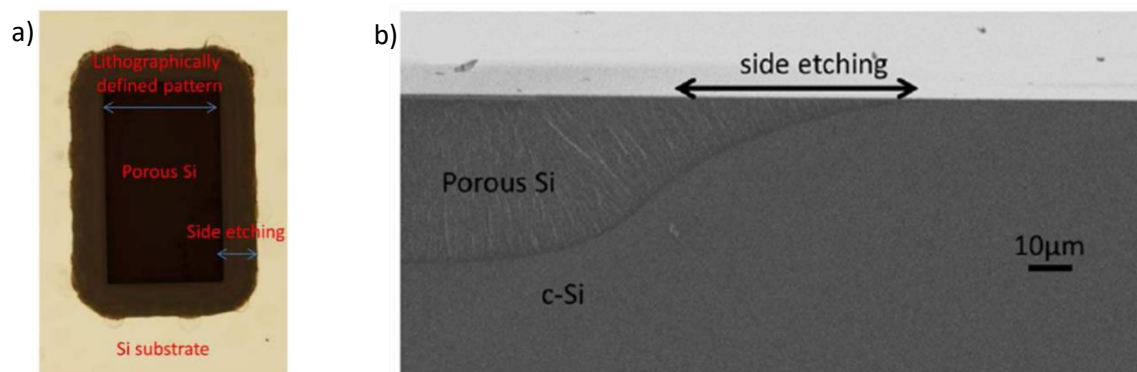


Figure n°I-15 : Image a) optique en vue de dessus et b) image MEB transversale, d'un caisson de silicium poreux de 39 μm de profondeur, localisé avec une résine photosensible avec une gravure sous masque en « bec d'oiseau » de 90 μm . Issue de Hourdakis *et al.* 2014.

Depuis les années 2000, un autre type de résine est utilisé pour la gravure électrochimique : la résine SU8 qui est une résine négative époxy qui réticule fortement sous UV et un recuit thermique. Shapley *et al.* ont rapporté que cette résine épaisse de 5 μm dans leur étude, permet de localiser des caissons de silicium poreux pour des gravures courtes [Shapley *et al.* 2001]. En optimisant l'épaisseur, ici 50 μm , et les recuits de cette résine, un caisson de silicium poreux de 100 μm de profondeur sans surgravure peut être formé [Starkov *et al.* 2003]. Le défaut majeur de cette résine réside dans la difficulté à la retirer du substrat après la gravure électrochimique. Son usage est donc souvent réservé aux applications ne nécessitant pas le retrait de la résine. De plus, dans cette étude, l'électrolyte utilisée est assez diluée HF : DMF (1 : 10 en volume) et la densité de courant appliquée est plutôt faible 9 mA/cm² même si le temps d'anodisation est de 75 min. Durant ce temps de gravure, l'épaisseur de la résine a diminué de 15 μm , soit une gravure de 200 nm/min. La vitesse d'attaque du HF sur la résine SU8 est comparable à la vitesse rapportée pour une résine photosensible classique [Tao *et al.* 2004], seule son épaisseur initiale permet une protection sur une durée plus importante et ainsi la gravure de couches poreuses plus épaisses. Par ailleurs Starkov *et al.* ont constaté que l'adhésion de la résine au substrat diminue fortement en condition atmosphérique [Starkov *et al.* 2003]. La gravure doit donc se faire immédiatement après le dépôt de la résine, condition qui peut être contraignante dans certains cas. Ils rapportent que le retrait du masque peut se faire dans du NMP (N-Méthyl-2-pyrrolidone) à 65°C sous ultrasons pendant 4h. Cependant l'impact d'un tel traitement sur la couche de silicium poreux formée n'est pas évoquée. Un retrait de la résine par un plasma d'O₂ semble plus adapté mais ce procédé doit être adapté à l'importante épaisseur du matériau.

Il a été rapporté que la tenue du masque de résine photosensible peut être en partie résolue en adaptant l'électrolyte [Kleimann *et al.* 2001] : un électrolyte avec un pH plus élevé ralentira la dissolution de la résine. Cela est d'autant plus vrai dans un électrolyte tamponné à pH=7. Cette condition expérimentale peut être contraignante et n'empêche dans les faits, pas la dissolution de la résine par l'électrolyte qui s'en retrouve pollué. Pour cette dernière raison, les résines photosensibles ne sont utilisées que pour des gravures de courtes gravures de larges caissons de silicium poreux ou plus généralement pour ouvrir d'autres matériaux plus résistants déposés en amont sur le substrat pour localiser la gravure.

L'ouverture d'un masque déposé en amont sur toute la surface du substrat se fait par photolithographie. Lors de ce processus, une résine photosensible sera déposée par-dessus le matériau à structurer puis ouverte par une insolation aux UV sélective au moyen d'un masque en verre présentant des motifs métalliques. Après l'insolation, une partie de la résine sera dissoute pour donner accès au matériau qui est ensuite généralement structuré par un plasma. Le diamètre minimal des motifs avec ce procédé standard est communément de 1 μm . Pour réduire ce diamètre minimal de motif, il faut utiliser d'autres méthodes plus longues et bien souvent plus coûteuses comme la photolithographie e-beam.

ii- *Masques en dioxyde de silicium SiO_2 et polysilicium*

Par essence, le dioxyde de silicium est un isolant électrique qui se dissout très rapidement par les ions fluors ($> 1 \mu\text{m}/\text{min}$ en présence de HF 50% massique). Un oxyde thermique d'une épaisseur de 140 nm a été utilisé comme masque pour la gravure électrochimique [Nassiopoulos *et al.* 1995]. Cela a permis de former un fin caisson de silicium poreux de 0,5 μm de profondeur.

Un dépôt de polysilicium effectué par exemple par LPCVD (low-pressure chemical vapor deposition), sur un substrat de silicium est plus difficilement gravé par électrochimie [Kaltsas *et al.* 1998] mais n'étant pas un isolant électrique, il laisse passer un courant électrique initiant la formation de silicium poreux en dessous de celui-ci. Un masque seul de polysilicium n'est pas efficace pour la protection du silicium de la gravure électrochimique. Kaltsas *et al.* ont réalisé un bi-couche polysilicium sur un oxyde de silicium afin d'isoler électriquement le dépôt de polysilicium [Kaltsas *et al.* 1998]. Des gravures longues peuvent ainsi être réalisées mais des défauts de surgravure (couche poreuse plus épaisse que la moyenne) et de piqûres (défauts ponctuels du masque) notamment en périphérie du masque sont observables [Gautier *et al.* 2005]. Ces défauts sont alloués à la dissolution de la couche d'oxyde de silicium isolante [Desplobain 2009].

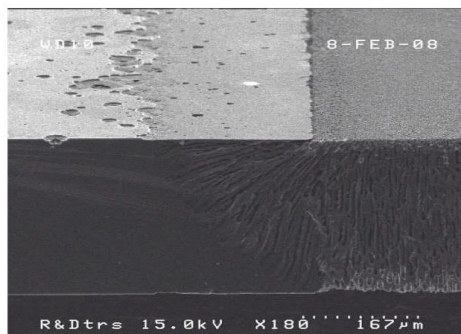


Figure n°I-16 : Image MEB transversale de la surgravure en périphérie d'un masque de polysilicium sur dioxyde de silicium. Issue de Desplobain 2009.

iii- *Masques en nitrure de silicium Si_xNi_y*

Un des masques les plus répandus dans la littérature est le masque en nitrure de silicium, utilisé depuis près de 50 ans [Watanabe *et al.* 1975 ; Teng 1979]. Les techniques d'élaboration et de dépôt de ce matériau sont multiples et influencent la stœchiométrie et donc les propriétés de ce matériau [Coudron 2011]. En effet il a été démontré que les nitrures sur-stœchiométriques déposés par LPCVD « low-stress » apparaissent comme de bons candidats pour le masquage de silicium [Izuo *et al.* 2002] en raison de leur très bonne inertie chimique et leur bonne tenue mécanique. Il a été démontré que lorsque le rapport Si/N augmente, la vitesse d'attaque chimique du masque nitrure diminue fortement quelle que soit la technique de dépôt comme le représente la Figure n°I-17 a [Coudron 2011].

Le masque, structuré par photolithographie et gravure plasma CF_4 ne présente aucun défaut à sa surface (Figure n°I-17 b) et la surgravure correspond à environ 75% de la profondeur de gravure caractéristique de la gravure électrochimique anisotrope du silicium.

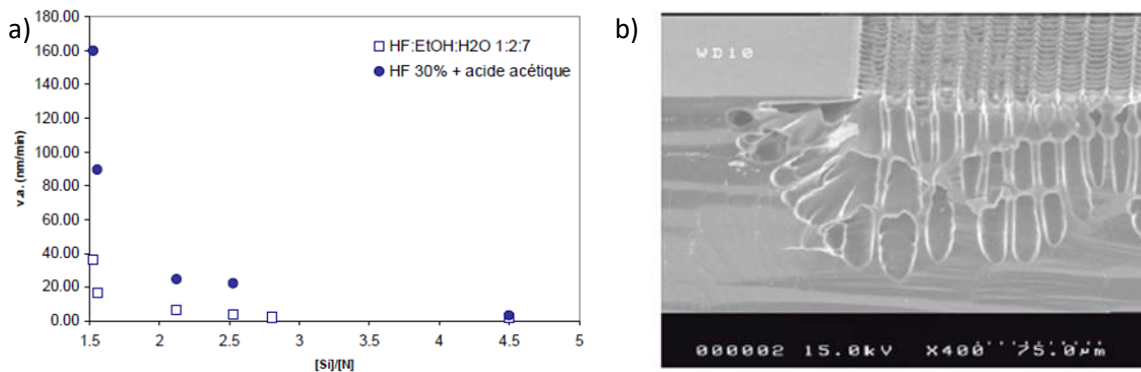


Figure n°I-17 : a) Vitesse d'attaque chimique du revêtement nitrure de silicium déposé par PECVD en fonction du rapport stœchiométrique Si/N, b) Image MEB transversale d'un bord de masque de nitrure de silicium non-stœchiométrique Si/N=4 après une gravure électrochimique de 4h dans un électrolyte composé de HF : éthanol : eau (1 : 2 : 7). Issue de **Gautier 2010**.

L'inconvénient majeur de ce masque est son retrait difficile sans endommager le silicium poreux formé. Son retrait au plasma de CF_4 n'est en effet pas sélectif entre le silicium et le nitrure de silicium.

iv- Masques en carbure de silicium SiC

Les résultats de masquage avec du carbure de silicium amorphe déposés par APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition) à 1100°C sont très similaires aux masques en nitrure de silicium [Tao *et al.* 2004]. Le SiC en tant que masque doit être amorphe car le SiC monocristallin peut être porosifié par électrochimie [Shor *et al.* 1993; Gautier *et al.* 2014].

Tout comme le nitrure de silicium, le retrait du masque en carbure de silicium est problématique puisque le plasma de CF_4 ou SF_6 nécessaire à son retrait n'est pas sélectif entre le silicium et le carbure de silicium, ce qui peut détériorer fortement le silicium poreux formé.

v- Masques en arsenic de gallium GaAs

Un autre semiconducteur a été évalué en tant que masque pour la gravure électrochimique du silicium : il s'agit de l'arsenic de gallium épitaxié. Lee *et al.* ont fait croître une couche de GaAs par épitaxie en procédant à un dépôt MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) [Lee *et al.* 1996]. L'ouverture du masque se fait par photolithographie suivie d'une gravure humide avec de l'acide phosphorique et de l'eau hydrogénée. Ils ont comparé leur masque GaAs avec un masque nitrure ouverts avec les mêmes motifs. Pour des paramètres d'anodisation identiques, la gravure sous masque est moindre avec le masque GaAs qu'avec le masque nitrure. Cette observation s'explique selon eux et Zemon *et al.* par le fait que les trous du Si s'accumulent sous le masque nitrure alors qu'à l'inverse, il se forme

une zone d'appauvrissement de trous sous le masque de GaAs, ce qui favorise une gravure anisotrope verticale [Zemon *et al.* 1987].

Bien que le GaAs semble être un bon candidat pour le masquage du Si, il doit cependant être déposé par un procédé complexe et coûteux comme le MOCVD. La bonne résistance chimique annoncée dans cet article [Lee *et al.* 1996] est par ailleurs à nuancer puisque les gravures chimiques effectuées ne durent que 5 min avec un électrolyte à base de HF 15% massique et en appliquant une faible densité de courant de 3,5 mA/cm². Le comportement du masque pour des gravures plus longues n'y est pas testé, comme le souligne Joubert *et al.* [Joubert *et al.* 2000]. La méthode de retrait du masque n'est pas spécifiée mais étant donné que le GaAs est épitaxié sur le Si, il semble très complexe de le retirer sans dégrader le silicium poreux formé.

vi- Masques métalliques

De nombreux masques métalliques déposés par pulvérisation cathodique, ont été étudié au laboratoire dans le cadre de la thèse de L. Coudron [Coudron 2011] : or, platine, alliages de titane et tungstène. Les alliages de titane sont très rapidement exclus de l'étude puisqu'ils ressortent très altérés suite à un test en bain statique composé de HF 30% massique et d'acide acétique pendant 30 min. Des tests en conditions d'anodisation sont effectués et donnent les résultats de la Figure 18.

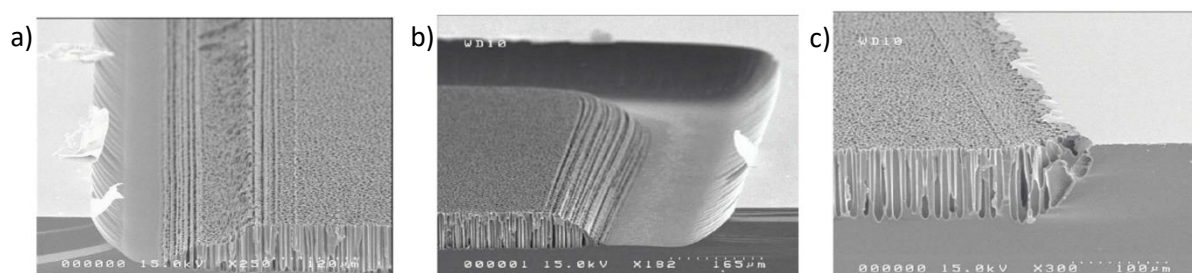


Figure n°I-18 : Images MEB transversales inclinées de périphérie de masque a) d'or, b) de platine et c) de tungstène, après gravure électrochimique d'un substrat silicium de type n 40 Ω.cm à 3V pendant 1h dans un électrolyte HF : éthanol : eau (1 : 2 : 7). Issue de Coudron 2011.

Les métaux nobles apparaissent comme de bons matériaux de masquage puisqu'ils ne sont pas dégradés après les tests en bain statiques et en conditions d'anodisation. Cependant, un cratère en bordure de masque se produit de manière très prononcée en raison de leur caractère catalytique. En effet un système de type cathode-anode se réalise à l'interface métal-silicium produisant la réaction de réduction des ions hydronium :



Les trous produits par cette réaction favorisent ainsi la gravure du silicium en bordure de masque. Ce caractère catalytique, ici préjudiciable pour le masquage, est exploité lors de la gravure assistée par métal (voir [partie I-f](#)).

Le tungstène est également un candidat prometteur car il n'a pas de caractère catalytique et ne provoque par la formation de cratère en périphérie du masque. Son utilisation est néanmoins très limitée car il s'oxyde au-delà d'une tension appliquée de 2,5V et l'ouverture des motifs est très complexe.

Un masque en alliage de chrome et d'or a été déposé également par pulvérisation cathodique pour le positionnement précis de fibre optique sur un substrat de silicium [Joubert *et al.* 2000]. L'ouverture se fait par photolithographie suivie d'une gravure humide à l'eau régale. Ils affirment que ce masque résiste durant 45 min dans un électrolyte à base de HF : éthanol : eau (2 : 1 : 5), en injectant 75 mA/cm². Cependant l'adhérence de l'or sur le silicium est faible mais cela peut être compensé par le dépôt d'une fine couche de chrome [Newby 2009]. Néanmoins le chrome est attaqué par l'acide fluorhydrique, ce qui limite la durée d'anodisation possible et cela peut occasionner des problèmes de piqûres et de contamination de l'électrolyte. Joubert *et al.* observent des périphéries en « bec d'oiseau » sur le pourtour du masque qui peuvent être dans leur cas également, la signature du caractère catalytique du masque à base d'or [Joubert *et al.* 2000].

vii- Masques en plasmafluoropolymère

En 2012, Defforge *et al.* ont élaboré un masque fluoropolymère déposé par plasma [Defforge *et al.* 2012]. Ce matériau est initialement utilisé comme couche de passivation des flancs de tranchées profondes lors de la gravure plasma d'un procédé Bosch®. Les précurseurs de ce matériau sont l'éthane C₂H₄ et le trifluorométhane CHF₃ mais la composition exacte et en particulier le motif de répétition de ce fluoropolymère n'est pas connue. Le terme « polymère » peut être ici utilisé comme abus de langage. Ce matériau est structuré par photolithographie (à l'aide d'une résine photosensible) suivie d'un plasma d'O₂ qui ouvre à la fois la résine et le polymère déposé. Il est complètement inerte à l'acide fluorhydrique même en haute concentration. Il peut ainsi servir à initier des macropores mais aussi servir pour protéger le substrat durant la croissance des macropores par gravures électrochimiques.

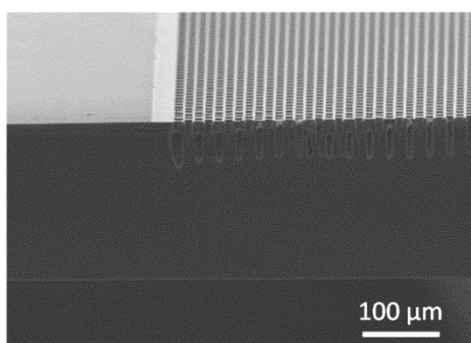


Figure n°I-19 : Image MEB transversale inclinée d'une matrice de macropores contraints par un masque plasma-fluoropolymère déposé sur un substrat de silicium type n 30 Ω.cm, gravés dans un électrolyte composé de 2,4% HF, 500 ppm Triton X-100® pendant 3h avec un potentiel appliqué de 3,5V et un éclairage en face arrière de 140 W. Issue de Defforge *et al.* 2012.

Un peu plus tard, les paramètres de dépôts ont été optimisés afin d'améliorer l'adhérence du matériau au substrat silicium et de minimiser la surgravure. La quantité de résine photosensible a été également ajustée afin de ne pas avoir recours à une couche intermédiaire d'oxyde de silicium [Lu *et al.* 2016].

viii- Récapitulatif et comparaison entre les différents masques

Tableau n°I-1 : Récapitulatif des différents masques étudiés dans la littérature et leurs caractéristiques : inertie à l'acide fluorhydrique, méthode de dépôt, méthode de structuration, méthode de retrait du masque et la possible dégradation du silicium poreux formé engendré et utilisations du masque

Masque	Inertie chimique (électrolyte HF)	Méthode de dépôt	Méthode de structuration	Retrait du masque	Utilisations	Remarques	Références
Résine photosensible	Faible Résistance de 5 min puis délamination (AZ 5214) Résistance 3 min puis délamination (OFPR-800)	Spin-coating, recuits	Photolithographie	Plasma d'O ₂ Peu de détérioration du silicium poreux formé	Caissons SiP de faibles épaisseurs Dimensions limitées par photolithographie	Surgravure très importante en forme de « bec d'oiseau » Se décolle facilement	Steiner <i>et al.</i> 1995 Kaltsas <i>et al.</i> 1998 Tao <i>et al.</i> 2004 Hourdakis <i>et al.</i> 2014
Résine SU8	Faible Vitesse de dissolution identique à l'OFPR-800	Spin-coating, recuits	Photolithographie	NMP 65°C 4h sous ultrasons Dégradation du silicium poreux formé	Caissons SiP de faibles épaisseurs Dimensions limitées par photolithographie	Résine très épaisse (50 µm), réticulée et recuite	Tao <i>et al.</i> 2004 Shapley <i>et al.</i> 2001 Starkov <i>et al.</i> 2003
SiO₂ et polySilicium	SiO ₂ seul faible polySilicium seul inefficace SiO ₂ + polysilicium Forte Plusieurs heures	Oxydation thermique + LPCVD	Photolithographie + Plasma CF ₄	Dissolution du SiO ₂ par le HF Gravure sèche (Cl ₂ et HBr) pour le polysilicium Dégradation possible du silicium poreux formé	Polyvalent Gravure alcaline possible Dimensions limitées par photolithographie	Tenue du masque limitée en périphérie car la couche isolante de SiO ₂ accessible en bord de masque, peut se faire attaquer	Kaltsas <i>et al.</i> 1998 Gautier <i>et al.</i> 2005 Desplobain 2009
Nitrure de Si	Forte Plusieurs heures	LPCVD	Photolithographie + plasma CF ₄	Retrait au plasma de CF ₄ mais non sélectif nitrure de silicium / silicium	Polyvalent Gravure alcaline possible	Peut provoquer des problèmes de contamination en salle blanche	Watanabe <i>et al.</i> 1975 Teng 1979 Izuo <i>et al.</i> 2002 Coudron 2011

				Dégradation du silicium poreux formé	Dimensions limitées par photolithographie		
SiC	Forte Plusieurs heures	APCVD	Photolithographie + plasma CF ₄	Retrait au plasma de CF ₄ mais non sélectif nitrure de silicium / silicium Dégradation du silicium poreux formé	Polyvalent Gravure alcaline possible Dimensions limitées par la photolithographie		Tao <i>et al.</i> 2004 Shor <i>et al.</i> 1993 Gautier <i>et al.</i> 2014
GaAs	Résiste pendant au moins 5 min en HF 15% à 3,5 mA/cm ² Pas de tests en conditions plus sévères	Croissance épitaxiale par MOCVD	Photolithographie + gravure humide H ₃ PO ₄ + H ₂ O ₂	Pas d'information	Polyvalent Dimensions limitées par photolithographie	Méthode de dépôt très onéreuse et ouverture du masque complexe	Lee <i>et al.</i> 1996 Zemon <i>et al.</i> 1987 Joubert <i>et al.</i> 2000
Métaux	Or : résistant mais catalyseur	Pulvérisation cathodique	Photolithographie + plasma ou gravure humide (eau régale HNO ₃ + HCl)	Eau régale (HNO ₃ + HCl) Dégradation possible du silicium poreux formé	Gravure alcaline possible Dimensions limitées par photolithographie	Peut provoquer des problèmes de contamination en salle blanche	Joubert <i>et al.</i> 2000 Newby 2009 Coudron 2011
	Platine : résistant mais catalyseur						
	Alliages Titane : non-résistants						
	Tungstène : résistant pour de courtes (<1h) gravures à basses tensions (<2V)						
	Alliage Chrome-Or : 45 min mais catalyseur						
Plasmafluoropolymère	Forte Plusieurs heures	Plasma C ₂ H ₄ + CHF ₃	Photolithographie + Plasma O ₂	Photolithographie + plasma d'O ₂ Dégradation possible du silicium poreux formé	Polyvalent Gravure alcaline possible Dimensions limitées par photolithographie	Peu de détérioration du silicium poreux formé	Defforge <i>et al.</i> 2012 Lu <i>et al.</i> 2016

Conclusion de la partie II

Cette seconde partie de chapitre avait pour objectif de recenser les différents moyens de localisation de la gravure électrochimique du silicium. Les méthodes exploitant la gravure préférentielle pour certains types et niveaux de dopage ont été abordé. L'implantation ionique et la TGZM permettent de contraindre la gravure sur de larges zones.

Pour contraindre la gravure du silicium à suivre des motifs plus fins, des méthodes de masquage sont nécessaires. De nombreux matériaux ont été testé dans la littérature à commencer par la résine photosensible qui se dissout et se décolle très rapidement (quelques minutes) lors de la gravure électrochimique. La résine photosensible peut donc uniquement être utilisée pour les gravures de très courtes durées si la contamination de l'électrolyte par les produits de dégradation n'est pas un problème.

Le polysilicium sur oxyde de silicium permet d'effectuer des gravures plus longues mais une altération des périphéries se produit en raison de la dissolution du dioxyde de silicium accessible en bord de masque. Les masques en nitrures de silicium apparaissent comme une meilleure alternative puisqu'avec un dépôt optimisé, ils permettent de protéger le silicium de la gravure pendant plusieurs heures. Son défaut majeur est son retrait après la gravure qui ne se fait que par un plasma qui n'est pas sélectif avec le silicium et donc qui dégrade le silicium poreux formé. Le masque de carbure de silicium présente approximativement les mêmes avantages et inconvénients.

Un autre matériau semiconducteur est rencontré dans la littérature : l'arsénique de gallium. Très peu de tests ont été effectués avec ce matériau très onéreux à déposer et complexe à structurer.

Ensuite les métaux ont été testé mais il s'avère que les métaux nobles, bien qu'inertes à l'acide fluorhydrique, agissent comme catalyseur de la réduction des ions hydroniums en solution et apportent des trous à l'interface métal/silicium. Cela a pour conséquence de former des cratères sur les pourtours des masques. Ce problème est évité avec le tungstène qui n'est pas un métal noble mais qui s'oxyde rapidement et qui n'est adapté qu'à de courte gravure à faible potentiel.

Enfin un matériau : le plasmafluoropolymère, semble réunir tous les critères pour un masquage du silicium de la gravure électrochimique même si son retrait avec un plasma d'O₂ reste délicat.

Conclusion

Ce premier chapitre était décliné en deux parties.

La première partie avait pour objectif de détailler les différents phénomènes physiques qui se produisent lors de la gravure électrochimique du silicium. La porosité octroyée au silicium lui confère de nouvelles propriétés notamment une large surface spécifique, un caractère isolant thermique et électrique, une photoluminescence, une biocompatibilité ainsi qu'une biodégradabilité. Les différents paramètres expérimentaux ont été exposés et permettent d'obtenir des morphologies très variées. Cette large variété morphologique est exploitée au travers de multiples applications qui nécessitent, le plus souvent, le masquage d'une partie du substrat de silicium ou la localisation de la gravure du silicium.

La seconde partie de ce chapitre avait pour objectif de recenser les méthodes de gravure contrainte du silicium. Les procédés de gravure préférentielle ont été abordés. L'exploitation de la gravure préférentielle aboutit à de larges zones gravées. Pour la gravure de motifs plus fins, le masquage du silicium est étudié depuis plus de 30 ans. Les différents matériaux de masquage rencontrés dans la littérature ont été détaillés et comparés au regard de leur inertie à la gravure, leur méthode de dépôt, de structuration et de retrait.

Il en ressort que le plasmafluoropolymère est la meilleure solution pour le masquage du silicium. Néanmoins, comme tous les matériaux de masquage énumérés, il nécessite d'être structuré par photolithographie suivie d'une étape de plasma. Certains de ces matériaux sont de plus, déposés par un procédé plasma ou évaporation ou bien encore à haute température qui peuvent être des étapes longues et onéreuses mais surtout, les motifs créés par photolithographie standard sont limités à la valeur limite du micron.

Les travaux rapportés dans la suite du manuscrit ont pour objectif d'élaborer un masque pour la localisation de la gravure électrochimique du silicium, sans avoir recours à un dépôt ou une structuration par plasma. Étant donné que la majorité des applications impliquent du silicium mésoporeux ou macroporeux, cette étude a pour but de localiser des zones de mésoporeux voire des sites d'initiation de macropores. Les dimensions d'ouverture de masque ne descendront ainsi pas en dessous de 50 nm. Par ailleurs, dans la présente étude, le terme « localisation » indiquera le fait de protéger une partie du substrat et d'en soumettre une autre à la gravure. Il ne s'agira pas de choisir l'emplacement des ouvertures. Dans une perspective d'application industrielle, ce masque devra être composé d'un matériau disponible et abordable.

Dans ce contexte et compte-tenu des résultats encourageants d'inertie chimique à la gravure du plasmafluoropolymère, les polymères semblent pouvoir réunir l'ensemble de ces critères. Dans le second chapitre, la littérature des méthodes d'auto-structuration de polymères sera étudiée afin de déterminer la méthode la plus adéquate pour élaborer des masques pour la localisation du silicium poreux.

Bibliographie

- Alhmoud, Hashim, Daniel Brodoceanu, Roey Elnathan, Tobias Kraus, and Nicolas H. Voelcker. 2021. 'A MACEing Silicon: Towards Single-Step Etching of Defined Porous Nanostructures for Biomedicine'. *Progress in Materials Science* vol.116 p.100636.
- Canham, Leigh, ed. 2018. *Handbook of Porous Silicon*. Cham: Springer International Publishing.
- Canham, LT. 1990. 'Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers'. *Applied Physics Letters* vol.57 n.10 p.1046–1048.
- Canham, LT, MR Houlton, WY Leong, C. Pickering, and JM Keen. 1991. 'Atmospheric Impregnation of Porous Silicon at Room Temperature'. *Journal of Applied Physics* vol.70 n.1 p.422–431.
- Capelle, Marie. 2013. 'Intégration Monolithique de Composants Bipolaires et de Circuits Radiofréquences Sur Substrats Mixtes Silicium / Silicium Poreux.' PhD Thesis, Université de Tours.
- Capelle, Marie, Jerome Billoue, Patrick Poveda, and Gael Gautier. 2014. 'Study of Porous Silicon Substrates for the Monolithic Integration of Radiofrequency Circuits'. *International Journal of Microwave and Wireless Technologies* vol.6 n.1 p.39–43.
- Carstensen, J., M. Christophersen, and H. Foll. 2000. 'Pore Formation Mechanisms for the Si-HF System'. *Materials Science and Engineering B* vol.69 p.23–28.
- Chaix, Arnaud, Audrey Griveau, Thomas Defforge, Virginie Grimal, Brice Le Borgne, Gaël Gautier, and Joël Eyer. 2022. 'Cell Penetrating Peptide Decorated Magnetic Porous Silicon Nanorods for Glioblastoma Therapy and Imaging'. *RSC Advances* vol.12 n.19 p.11708–11714.
- Chartier, C., S. Bastide, and C. Levy-Clement. 2008. 'Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon in HF-H₂O₂'. *Electrochimica Acta* vol.53 n.17 p.5509–5516.
- Chazalviel, J.N., M. Etman, and F. Ozanam. 1991. 'A Voltammetric Study of the Anodic Dissolution of P-Si in Fluoride Electrolytes'. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* vol.297 n.2 p.533–540.
- Chazalviel, J.N., RB Wehrspohn, and F. Ozanam. 2000. 'Electrochemical Preparation of Porous Semiconductors: From Phenomenology to Understanding'. *Materials Science and Engineering B* vol.69 p.1–10.
- Chiappini, C., E. De Rosa, J. O. Martinez, X. Liu, J. Steele, M. M. Stevens, and E. Tasciotti. 2015. 'Biodegradable Silicon Nanoneedles Delivering Nucleic Acids Intracellularly Induce Localized in Vivo Neovascularization'. *Nature Materials* vol.14 n.5 p.532–539.
- Chiappini, Ciro, Xuewu Liu, Jean Raymond Fakhoury, and Mauro Ferrari. 2010. 'Biodegradable Porous Silicon Barcode Nanowires with Defined Geometry'. *Advanced Functional Materials* vol.20 n.14 p.2231–2239.
- Christophersen, M., J. Carstensen, S. Ronnebeck, C. Jager, W. Jager, and H. Foll. 2001. 'Crystal Orientation Dependence and Anisotropic Properties of Macropore Formation of P-and n-Type Silicon'. *Journal of the Electrochemical Society* vol.148 p.E267.
- Coudron, L. 2011. 'Etude de Procédés de Gravure Électrochimique Du Silicium Pour l'intégration Monolithique de Composants Passifs Sur Silicium Poreux et La Réalisation de Chemins d'interconnexion'. PhD Thesis, Université François Rabelais Tours.
- De Stefano, Luca. 2019. 'Porous Silicon Optical Biosensors : Still a Promise or a Failure?' *Sensors* vol.19 n.21 p.4776.
- Defforge, T. 2012. 'Optimisation de La Gravure de Macropores Ordonnés Dans Le Silicium et de Leur Remplissage de Cuivre Par Voie Électrochimique : Application Aux via Traversants Conducteurs'. PhD Thesis, Université François-Rabelais de Tours.
- Defforge, T., M. Capelle, F. Tran-Van, and G. Gautier. 2012. 'Plasma Deposited Fluoropolymer Film Mask for Local Porous Silicon Formation'. *Nanoscale Research Letters* vol.7 n.1 p.344.
- Defforge, Thomas, Marianne Diatta, Damien Valente, Francois Tran-Van, and Gael Gautier. 2013. 'Role of Electrolyte Additives during Electrochemical Etching of Macropore Arrays in Low-Doped Silicon'. *Journal of the Electrochemical Society* vol.160 n.4 p.H247–251.

- Desplobain, S. 2009. 'Etude et Réalisation de Couches de Diffusion de Gaz En Silicium Poreux Appliquées à La Fabrication de Micropiles à Hydrogène'. PhD Thesis, Université François Rabelais Tours.
- Desplobain, S., G. Gautier, L. Ventura, and P. Bouillon. 2009. 'Macroporous Silicon Hydrogen Diffusion Layers for Micro-Fuel Cells'. *Physica Status Solidi (a)* vol.206 n.6 p.1282–1185.
- Elnathan, Roey, Lucio Isa, Daniel Brodoceanu, Adrienne Nelson, Frances J. Harding, Bahman Delalat, Tobias Kraus, and Nicolas H. Voelcker. 2015. 'Versatile Particle-Based Route to Engineer Vertically Aligned Silicon Nanowire Arrays and Nanoscale Pores'. *ACS Applied Materials & Interfaces* vol.7 n.42 p.23717–23724.
- Fuller, C. S., and J. A. Ditzenberger. 1956. 'Diffusion of Donor and Acceptor Elements in Silicon'. *Journal of Applied Physics* vol.27 n.5 p544–553.
- Ganguly, Abhijit, Surojit Chattopadhyay, Kuei-Hsien Chen, and Li-Chyong Chen. 2014. 'Production and Storage of Energy with One-Dimensional Semiconductor Nanostructures'. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* vol.39 n.2 p.109–153.
- Gautier, G., J. Biscarrat, T. Defforge, A. Favre, D. Valente, A. Gary, and S. Menard. 2014. 'Investigation of Direct Current Electrical Properties of Electrochemically Etched Mesoporous Silicon Carbide'. *Journal of Applied Physics* vol.116 n.22 p.223705.
- Gautier, G., L. Ventura, and R. Jérision. 2005. 'Influence of Geometrical and Electrical Parameters of Masking Layers on the Electrochemical Etching of Silicon for Single Trench Formation'. In *Journal of Physics: Conference Series*, 10:251. IOP Publishing.
- Gautier, G., L. Ventura, R. Jerisian, S. Kouassi, C. Leborgne, B. Morillon, and M. Roy. 2006. 'Deep Trench Etching Combining Aluminum Thermomigration and Electrochemical Silicon Dissolution'. *Applied Physics Letters* vol.88 n.21 p.212501.
- Gautier, Gaël. 2010. 'Etude de Procédés d'Elaboration de Substrats Mixtes Silicium/Silicium Poreux Pour l'Intégration de Systèmes Microélectroniques'. Université François Rabelais Tours.
- Gautier, Gael, Thomas Defforge, Sebastien Desplobain, Jérôme Billoué, Marie Capelle, Patrick Poveda, Kumar Vanga, et al. 2015. 'Porous Silicon in Microelectronics: From Academic Studies to Industry'. *ECS Transactions* vol.69 n.2 p.123–134.
- Grigoras, Kestutis, Jouni Ahopelto, and Mika Prunnila. 2018. 'Porous Silicon Supercapacitors'. In *Handbook of Porous Silicon*, p.1517–1529. Springer International Publishing.
- Guendouz, M., P. Joubert, and M. Sarret. 2000. 'Effect of Crystallographic Directions on Porous Silicon Formation on Patterned Substrates'. *Materials Science and Engineering B* vol.69 p.43–47.
- Hamano, K., M. Sakamoto, and H. Yamanaka. 1975. 'Oxidation Process of Porous Silicon'. *Japanese Journal of Applied Physics* vol.14 p.413.
- He, Yingning, and Thierry Leïchlé. 2017. 'Fabrication of Lateral Porous Silicon Membranes for Planar Microfluidics by Means of Ion Implantation'. *Sensors and Actuators B: Chemical* vol.239 p.628–634.
- He, Yingning, Douglas Silva de Vasconcellos, David Bourrier, Kata Hajdu, Jean-Olivier Durand, Frédérique Cunin, Véronique Bardinal, and Thierry Leïchlé. 2021. 'Lateral Porous Silicon Interferometric Transducer for On-Chip Flow-through Sensing Applications'. *Sensors and Actuators A: Physical* vol.332 p.113089.
- Hourdakis, E, and A G Nassiopoulou. 2014. 'Single Photoresist Masking for Local Porous Si Formation'. *Journal of Micromechanics and Microengineering* vol.24 n.11 p.117002.
- Huang, Z., N. Geyer, P. Werner, J. De Boor, and U. Gösele. 2011. 'Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review'. *Advanced Materials* vol.23 n.2 p.285–308.
- Huber, Patrick. 2015. 'Soft Matter in Hard Confinement: Phase Transition Thermodynamics, Structure, Texture, Diffusion and Flow in Nanoporous Media'. *Journal of Physics: Condensed Matter* vol.27 n.10 p.103102.
- Imai, K., and H. Unno. 1984. 'FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) Technology and Its Application to LSI's'. *Electron Devices, IEEE Transactions On* vol.31 n.3: p.297–302.

- info@MicroChemicals.com. 'Composition and Properties of AZ® and TI Photoresists'. https://www.microchemicals.com/technical_information/photoresists_composition_properties.pdf.
- Izuo, S., H. Ohji, P.J. French, and K. Tsutsumi. 2002. 'A Novel Electrochemical Etching Technique for N-Type Silicon'. *Sensors and Actuators A: Physical* vol.97 p.720–724.
- Jin, Yao, Yudong Yang, Wei Duan, Xuotong Qu, and Jianmin Wu. 2021. 'Synergistic and On-Demand Release of Ag-AMPs Loaded on Porous Silicon Nanocarriers for Antibacteria and Wound Healing'. *ACS Applied Materials & Interfaces* vol.13 n.14 p.16127–16141.
- Joubert, P, M Guendouz, N Pedrono, and J Charrier. 2000. 'Porous Silicon Micromachining to Position Optical Fibres in Silicon Integrated Optical Circuits'. *Journal of Porous Materials* vol.7 p.227–231.
- Jung, Jin-Young, Zhongyi Guo, Sang-Won Jee, Han-Don Um, Kwang-Tae Park, and Jung-Ho Lee. 2010. 'A Strong Antireflective Solar Cell Prepared by Tapering Silicon Nanowires'. *Optics Express* vol.18 n.53 p.A286.
- Kaltsas, G., and AG Nassiopoulou. 1998. 'Frontside Bulk Silicon Micromachining Using Porous-Silicon Technology'. *Sensors and Actuators A: Physical* vol.65 n.2–3 p.175–179.
- Kim, Hyungjun, Heung Soo Lee, Yale Jeon, Woohyun Park, Yue Zhang, Bongjoong Kim, Hanmin Jang, *et al.* 2020. 'Bioresorbable, Miniaturized Porous Silicon Needles on a Flexible Water-Soluble Backing for Unobtrusive, Sustained Delivery of Chemotherapy'. *ACS Nano* vol.14 n.6 p.7227–7236.
- Kim, Jungkil, Young Heon Kim, Suk-Ho Choi, and Woo Lee. 2011. 'Curved Silicon Nanowires with Ribbon-like Cross Sections by Metal-Assisted Chemical Etching'. *ACS Nano* vol.5 n.6 p.5242–5248.
- Kleimann, P., J. Linnros, and R. Juhasz. 2001. 'Formation of Three-Dimensional Microstructures by Electrochemical Etching of Silicon'. *Applied Physics Letters* vol.79 p.1727.
- Kolasinski, K.W. 2005. 'Silicon Nanostructures from Electroless Electrochemical Etching'. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* vol.9 n.1–2 p.73–83.
- Krüger, M., R. Arens-Fischer, M. Thonissen, H. Münder, MG Berger, H. Lüth, S. Hilbrich, and W. Theiss. 1996. 'Formation of Porous Silicon on Patterned Substrates'. *Thin Solid Films* vol.276 n.1–2 p.257–260.
- Lascaud, J., T. Defforge, L. Colin, C. Meynier, D. Alquier, G. Gautier, and D. Certon. 2022. 'Integrating Porous Silicon Layer Backing to Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers (CMUT)-Based Linear Arrays for Acoustic Lamb Wave Attenuation'. *Journal of Applied Physics* vol.131 n.10 p.105–107.
- Lee, M.K., C.C. Hu, and Y.H. Wang. 1996. 'Utilization of GaAs Masking Layers for Formation of Patterned Porous Silicon'. *Japanese Journal of Applied Physics* vol.35 p.865–68.
- Lee, Sang Hoon, Jong Woo Kim, Tae Il Lee, and Jae Min Myoung. 2016. 'Inorganic Nano Light-Emitting Transistor: P-Type Porous Silicon Nanowire/n-Type ZnO Nanofilm'. *Small* vol.12 n.31 p.4222–4228.
- Lehmann, V. 1993. 'The Physics of Macropore Formation in Low Doped N-Type Silicon'. *Journal of the Electrochemical Society* vol.140 p.2836.
- . 2002. *Electrochemistry of Silicon*. Wiley Online Librarybar.
- Lehmann, V., and U. Gösele. 1991. 'Porous Silicon Formation: A Quantum Wire Effect'. *Applied Physics Letters* vol.58 n.8 p.856–858.
- Lehmann, V., R. Stengl, and A. Luigart. 2000. 'On the Morphology and the Electrochemical Formation Mechanism of Mesoporous Silicon'. *Materials Science and Engineering B* vol.69 p.11–22.
- Ligeon, M., F. Muller, R. Herino, F. Gaspard, A. Halimaoui, and G. Bomchil. 1989. 'Application of Porous Silicon Formation Selectivity to Impurity Profiling in P-Type Silicon Substrates'. *Journal of Applied Physics* vol.66 n.8 p.3814–3819.
- Loni, A, LT Canham, T Defforge, and G Gautier. 2015. 'Supercritically-Dried Porous Silicon Powders with Surface Areas Exceeding 1000 M2/g'. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* vol.4 n.8 p.289–292.

- Lu, Bin. 2017. 'Réalisation de Périphérie Innovantes de TRIAC Par Thermomigration d'aluminium et Insertion de Silicon Poreux'. PhD Thesis, Université François-Rabelais de Tours.
- Lu, Bin, Thomas Defforge, Balint Fodor, Benjamin Morillon, Daniel Alquier, and Gaël Gautier. 2016. 'Optimized Plasma-Polymerized Fluoropolymer Mask for Local Porous Silicon Formation'. *Journal of Applied Physics* vol.119 n.21 p.213301.
- Lu, Yi-Sheng, Sanahan Vijayakumar, Arnaud Chaix, Brian R. Pimentel, Kyle C. Bentz, Sheng Li, Adriano Chan, *et al.* 2020. 'Remote Detection of HCN, HF, and Nerve Agent Vapors Based on Self-Referencing, Dye-Impregnated Porous Silicon Photonic Crystals'. *ACS Sensors*.
- Lysenko, Vladimir, Fabrice Bidault, Sergei Alekseev, Vladimir Zaitsev, Daniel Barbier, Christophe Turpin, Francesco Geobaldo, Paola Rivolo, and Edoardo Garrone. 2005. 'Study of Porous Silicon Nanostructures as Hydrogen Reservoirs'. *The Journal of Physical Chemistry B* vol.109 n.42 p.19711–19718.
- Mayne, A.H., S.C. Bayliss, P. Barr, M. Tobin, and L.D. Buckberry. 2000. 'Biologically Interfaced Porous Silicon Devices'. *Physica Status Solidi (a)* vol.182 n.1 p.505–513.
- Memming, R., and G. Schwandt. 1966. 'Anodic Dissolution of Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions'. *Surface Science* vol.4 n.2 p.109–124.
- Nassiopoulos, AG, S. Grigoropoulos, L. Canham, A. Halimaoui, I. Berbezier, E. Gogolides, and D. Papadimitriou. 1995. 'Sub-Micrometre Luminescent Porous Silicon Structures Using Lithographically Patterned Substrates'. *Thin Solid Films* vol.255 n.1–2 p.329–333.
- Newby, Pascal. 2009. 'Implémentation de procédés de fabrication et d'intégration du SiP'. PhD Thesis, Canada: Sherbrooke.
- Ning, Rui, Yue Jiang, Yitian Zeng, Huaxin Gong, Jiheng Zhao, Jeffrey Weisse, Xinjian Shi, Thomas M. Gill, and Xiaolin Zheng. 2020. 'On-Demand Production of Hydrogen by Reacting Porous Silicon Nanowires with Water'. *Nano Research* vol.13 n.5 p.1459–1464.
- Pagonis, DN, and AG Nassiopolou. 2007. 'Formation of Confined Macroporous Silicon Membranes on Pre-Defined Areas on the Si Substrate'. *Physica Status Solidi (a)* vol.204 n.5 p.1335–1339.
- Piekiel, Nicholas W, Christopher J Morris, Wayne A Churaman, Michael E Cunningham, David M Lunking, and Luke J Currano. 2015. 'Combustion and Material Characterization of Highly Tunable On-Chip Energetic Porous Silicon'. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* vol.40 n.1 p.16–26.
- Populaire, Charles. 2005. 'Chapitre II Le Silicium Poreux _ Fabrication et Applications Aux Microsystèmes Fluidiques'. PhD Thesis, INSA Lyon.
- Ren, Hui, Zhigang Liu, Wanjun Zhao, Shi Yan, and Qingjie Jiao. 2024. 'Porous Si/Al-Si Spherical Powders with Controllable Structure and Superior Reactivity via Dealloying of Al-Si'. *Chemical Engineering Journal* vol.483 p.149310.
- Sailor, Michael J. 2012. 'Fundamentals of Porous Silicon Preparation'. In *Porous Silicon in Practice*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Sailor, Michael J. 2012. *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons.
- Sailor, M.J., and E.C. Wu. 2009. 'Photoluminescence-Based Sensing With Porous Silicon Films, Microparticles, and Nanoparticles'. *Advanced Functional Materials* vol.19 n.20 p.3195–3208.
- Scheen, Gilles, Romain Tuyaerts, Martin Rack, Lucas Nyssens, Jonathan Rasson, Massinissa Nabet, and Jean-Pierre Raskin. 2020. 'Post-Process Porous Silicon for 5G Applications'. *Solid-State Electronics* vol.168 p.107719.
- Shapley, J.D.L, and D.A Barrow. 2001. 'Novel Patterning Method for the Electrochemical Production of Etched Silicon'. *Thin Solid Films* vol.388 n.1–2 p.134–37.
- Shor, Joseph S, Ilana Grimberg, Ben-Zion Weiss, and Anthony D Kurtz. 1993. 'Direct Observation of Porous SiC Formed by Anodization in HF'. *Applied Physics Letters* vol.62 n.22 p.2836–2838.
- Silva de Vasconcellos, Douglas, Romain Dailleau, Virginie Grimal, Thomas Defforge, Jérôme Billoue, and Gaël Gautier. 2023. 'Localized Protection of High Aspect Ratio Trenches Based on the Anisotropy Manipulation of Plasma-Polymerized Fluoropolymer Coating'. *Materials Science in Semiconductor Processing* vol.156 p.107275.

- Smith, RL, and SD Collins. 1992. 'Porous Silicon Formation Mechanisms'. *Journal of Applied Physics* vol.71 n.8 p.R1–22.
- Splinter, A., O. Bartels, and W. Benecke. 2001. 'Thick Porous Silicon Formation Using Implanted Mask Technology'. *Sensors and Actuators B: Chemical* vol.76 n.1–3 p.354–360.
- Starkov, VV, E.Y. Gavrilin, J. Konle, H. Presting, AF Vyatkin, and U. Konig. 2003. 'SU8 Photoresist as an Etch Mask for Local Deep Anodic Etching of Silicon'. *Physica Status Solidi (a)* vol.197 n.1 p.150–157.
- Steiner, P., and W. Lang. 1995. 'Micromachining Applications of Porous Silicon'. *Thin Solid Films* vol.255 n.1–2 p.52–58.
- Strambini, Lucanos, Alessandro Paghi, Stefano Mariani, Anjali Sood, Jesse Kalliomäki, Päivi Järvinen, Fabrizio Toia, et al. 2020. 'Three-Dimensional Silicon-Integrated Capacitor with Unprecedented Areal Capacitance for on-Chip Energy Storage'. *Nano Energy* vol.68 p.104281.
- Tao, Yi, and Masayoshi Esashi. 2004. 'Local Formation of Macroporous Silicon through a Mask'. *Journal of Micromechanics and Microengineering* vol.14 n.10 p.1411–1415.
- Teng, TC. 1979. 'An Investigation of the Application of Porous Silicon Layers to the Dielectric Isolation of Integrated Circuits'. *Journal of The Electrochemical Society* vol.126 p.870.
- Turner, D.R. 1958. 'Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions'. *Journal of the Electrochemical Society* vol.105 p.402.
- Uhlir, A. 1956. 'Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon'. *Bell System Technical Journal* vol.35 n.2 p.333.
- Vercauteren, Roselien, Gilles Scheen, Jean-Pierre Raskin, and Laurent A. Francis. 2021. 'Porous Silicon Membranes and Their Applications: Recent Advances'. *Sensors and Actuators A: Physical* vol.318 p.112486.
- Watanabe, Y., Y. Arita, T. Yokoyama, and Y. Igarashi. 1975. 'Formation and Properties of Porous Silicon and Its Application'. *Journal of the Electrochemical Society* vol.122 p.1351.
- Wu, Rihan, Thibaut Mathieu, Catherine J. Storey, Qihao Jin, Jack Collins, Leigh T. Canham, and Andrey Kaplan. 2021. 'Localized Plasmon Field Effect of Gold Clusters Embedded in Nanoporous Silicon'. *Advanced Optical Materials* vol.9 n.9 p.2002119.
- Xia, X. H., C. M. A. Ashruf, P. J. French, and J. J. Kelly. 2000. 'Galvanic Cell Formation in Silicon/Metal Contacts: The Effect on Silicon Surface Morphology'. *Chemistry of Materials* vol.12 n.6 p.1671–1678.
- Zemon, S, C Jagannath, S K Shastry, and J Tauc. 1987. 'Observation of the n=2 excited states of the light and heavy hole exciton in GaAs grown directly on Si by OMVPE'. *Pergamon Journals* vol.65 n.7 p.553–556.
- Zhang, X.G. 2001. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. Springer Us.
- Zhang, XG. 2004. 'Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon'. *Journal of the Electrochemical Society* vol.151 p.C69.

CHAPITRE II :

Etat de l'art sur l'élaboration de masques polymères par séparation de phases induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymère pour la gravure humide du silicium

Table des matières

Introduction du chapitre	61
I-Etat de l'art sur les méthodes de structuration de polymère(s) pour des applications de masquage	63
I-a Nano-impression	63
I-b Copolymères à blocs	64
I-c Structuration de film polymère par l'ajout d'un non-solvant	66
I-d Séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères (SPIES)	68
Conclusion de la partie I	70
II- Aspects thermodynamiques de la séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères	71
II-a Aspects thermodynamiques généraux d'un mélange : théorie de Flory-Huggins	71
II-b Paramètres de solubilité et estimation de l'affinité polymère-polymère	76
II-c Mécanismes généraux de séparation de phase	78
II-d Diagramme de phase ternaire	79
Conclusion de la partie II	80
III- Compréhension des mécanismes de séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères déposé par spin-coating	81
III-a Spécificités du dépôt par spin-coating	81
III-b Modèles du phénomène de séparation de phases pour des mélanges ternaires composés de deux polymères dans un solvant déposé par spin-coating	84
III-c Effet de la concentration et de la masse molaire des polymères : effet cinétique.....	88
III-d Séparation de phases secondaires.....	90
Conclusion de la partie III	92
Conclusion	95
Bibliographie.....	96

Introduction du chapitre

L'objectif de cette thèse est d'élaborer un masque polymère capable, par un procédé faible coût, rapide et simple à mettre en œuvre, de localiser la gravure électrochimique du silicium. Ce masque devra résister à un environnement sévère : il devra être inerte chimiquement à un électrolyte à base d'acide fluorhydrique concentré, et ce, durant plusieurs minutes à plusieurs heures. La recherche d'un procédé à bas coût exclue l'utilisation de traitement plasma que ce soit pour le dépôt, la mise en forme ou le retrait d'un matériau de masquage. Le terme « localisation » est employé afin de désigner le fait que des zones du substrat seront protégées de la gravure tandis que d'autres zones y seront soumises. Ce terme ne comprend pas la notion de choix de l'emplacement de l'ouverture de masque. Ce masque devra être homogène à minima sur une surface de 1 cm² compte-tenu de l'ouverture minimale des cuves électrochimiques.

La majorité des applications du silicium poreux concerne le mésoporeux (pour rappel, les pores entre 2 et 50 nm). Viennent ensuite les applications avec des macropores (> 50 nm). La présente étude s'attèle à localiser des zones mésoporeuses ou macroporeuses. Le diamètre des ouvertures de masque visé est ainsi compris entre 50 nm et 1 µm.

Le procédé de structuration de surface le plus répandu dans l'industrie microélectronique est la photolithographie. Ce procédé classique consiste en la structuration d'une résine photosensible par un développement chimique après une exposition aux UV. Le développement de nouvelles techniques de lithographie comme la lithographie en extrême UV, la lithographie par faisceau d'électrons, la lithographie par RX et la lithographie par faisceau d'ions ont permis de réduire considérablement la taille minimale des motifs, avec des résolutions inférieures à 10 nm. Ces procédés, aujourd'hui plébiscités par l'industrie microélectronique de pointe restent malgré tout coûteux et longs [Sharma *et al.* 2022].

Par ailleurs, aucune résine photosensible parfaitement inerte à l'acide fluorhydrique n'est actuellement connue. Les gravures électrochimiques du silicium localisées par des masques en résine photosensible sont limitées à des gravures courtes et en milieu faiblement concentré en raison du faible temps de résistance chimique des masques qui ont tendance à se délaminer (voir chapitre n°1). La structuration par lithographie est actuellement utilisée afin de transférer un motif sur un matériau résistant à l'acide fluorhydrique, rajoutant ainsi une ou plusieurs étapes plasma.

Ce second chapitre vise à recenser tout d'abord les principales méthodes de structuration de films polymères rencontrées dans la littérature. Il ne sera pas question des procédés de nano-lithographie puisqu'ils ne répondent pas aux problématiques de l'étude. Les différentes méthodes examinées sont la nano-impression, l'autoassemblage de copolymères à blocs, la structuration de films par l'ajout d'un non-solvant, les breath figures et la séparation de phase induite par évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de

polymères. Cette première revue de la littérature soulignera la facilité de mise en œuvre de la dernière méthode employée par la suite dans cette étude.

La seconde partie de ce chapitre a pour objectif de décrire la thermodynamique de la miscibilité des polymères dans un solvant et les mécanismes de séparation de phase. Les principes généraux des systèmes binaires polymère-solvant seront premièrement décrits puis seront étendus aux systèmes ternaires de mélange de deux polymères dans un solvant.

Enfin la dernière partie est dédiée aux exemples d'élaboration de film polymères par SPIES pour un mélange de polymères dans le cas précis d'un dépôt par spin-coating. Cette dernière partie mettra en évidence les différents paramètres influençant la morphologie des films obtenus. Il est crucial de comprendre l'impact de ces paramètres pour l'élaboration de masques polymères adaptés à la gravure électrochimique localisée du silicium, spécifiée dans les chapitres n°4 et 5.

I-Etat de l'art sur les méthodes de structuration de polymère(s) pour des applications de masquage

Le terme structuration est employé ici pour désigner la création de motifs dans un revêtement de polymère(s).

I-a Nano-impression

La nano-impression thermique ou par UV est une technique simple. Elle consiste dans le cas de la nano-impression thermique à structurer une couche de polymère thermoplastique en pressant un moule chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère.

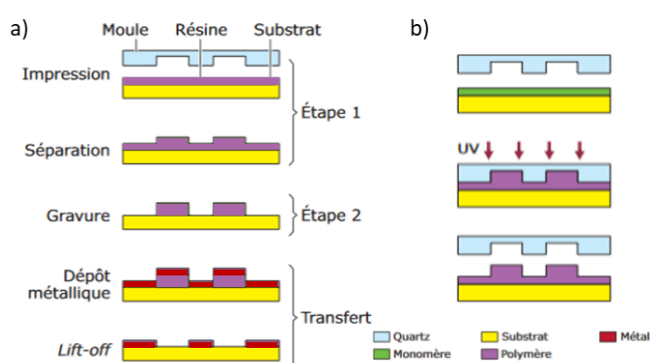


Figure n°II-1 : Nano-impression a) thermique, b) par UV avec un moule transparent à température ambiante. Issue de **Chen 2006**.

Dans le cas de la nano-impression par UV, la structuration se fait à température ambiante. Cette dernière méthode consiste à presser un moule en quartz transparent sur une couche de résine non-polymérisée (*i.e.* de monomères). L'insolation va provoquer la réticulation de la résine photosensible qui va durcir et se structurer.

Comme l'illustre la Figure n°II-1, une fois la nano-impression faite, des cavités sont formées dans le polymère, mais ces cavités ne sont pas perforantes jusqu'au substrat. Il est donc nécessaire de procéder à une étape de gravure plasma pour ouvrir le polymère.

Laffite *et al.* ont utilisé la nano-impression thermique pour structurer une résine. Le motif de cette résine est ensuite transféré à une couche de dioxyde de silicium déposée au préalable par PECVD via un plasma de CF_4 [Laffite *et al.* 2011]. La résine est ensuite éliminée par un plasma d' O_2 puis une gravure alcaline permet de former des pyramides inversées pour initier des macropores dans le silicium. Une gravure électrochimique du substrat de silicium est réalisée afin de former du silicium poreux avec une matrice régulière de macropores (Figure n°II-2).

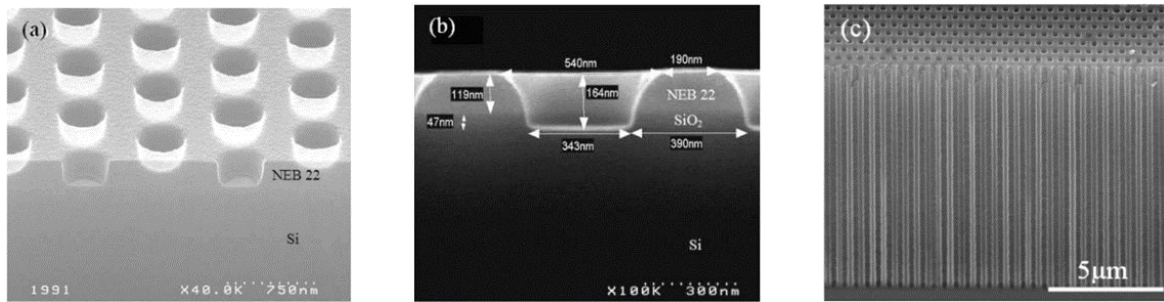


Figure n°II-2 : Images MEB transversales a) après nano-impression thermique de la résine, b) après gravure du SiO_2 par un plasma CF_4 et retrait de la résine avec un plasma d' O_2 et c) après gravure électrochimique du substrat silicium de type n avec des macropores initiés par une gravure alcaline. Issue de **Laffite et al. 2011**.

Cette méthode a l'avantage de pouvoir structurer de larges substrats [**Sreenivasan 2017**]. Néanmoins elle nécessite un moule (aussi appelé tampon) qui peut représenter un coût très important en fonction de sa nature : un masque transparent en quartz peut être onéreux ; aussi voire surtout, en fonction des motifs qu'il présente (*i.e.* en fonction du procédé nécessaire à sa fabrication). Une telle structuration de polymères thermoplastiques résistants à l'acide fluorhydrique comme le PTFE ou le PVDF pourrait être envisageable. Néanmoins elle ne permet pas de perforer le polymère jusqu'au substrat de silicium. Cette méthode requerrait une étape de gravure plasma en sus afin que l'électrolyte ait accès au substrat dans le cadre d'une gravure électrochimique du silicium.

I-b Copolymères à blocs

L'autoassemblage de copolymères à blocs est actuellement une des alternatives à la photolithographie classique les plus étudiées [**Pennec 2021**].

Un copolymère à bloc est un type de copolymère comprenant au moins deux unités monomériques de nature chimique différente, regroupées en séquences (ou en "blocs") et distribuées régulièrement le long de la chaîne polymérique [**Noshay and McGrath 2013**]. Les copolymères à blocs font l'objet de nombreuses études puisqu'ils ont la capacité de s'auto-assembler en motifs sphériques, cylindriques ou encore lamellaire. [**Zalusky et al. 2002**] Ces motifs sont disposés périodiquement, formant ainsi des réseaux [**Zhai et al. 2023**] qui peuvent être exploités pour la nanostructuration de surfaces si les CPB sont déposés sous formes de films minces sur des substrats. Deux exemples de réseaux sont donnés en Figure n°II-3, constitués de motifs cylindriques en Figure n°II-3 a et de motifs lamellaires en Figure n°II-3 b. La faible taille et la distance caractéristiques des domaines (10 à 50 nm), sont les principales motivations des recherches menées avec ce type de polymère en particulier pour le domaine de la microélectronique [**Tiron et al. 2013**].

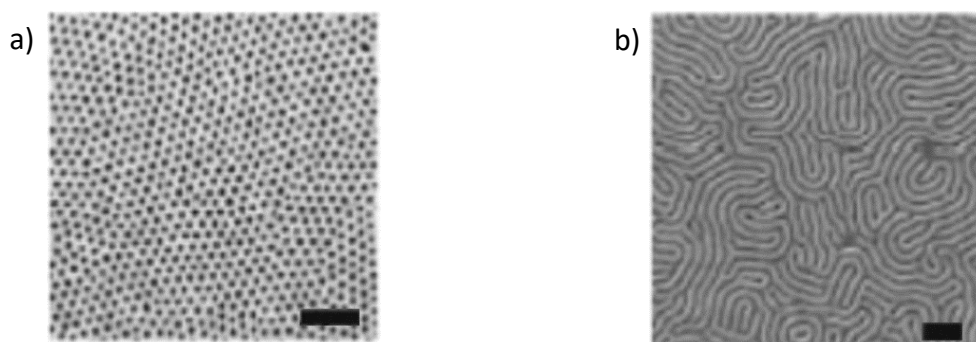


Figure n°II-3 : Images MEB vues de dessus de films minces de copolymères à blocs de PS-b-PMMA

a) en cylindre de PMMA et b) en lamelles, échelle 200 nm déposés sur une couche de copolymères statistiques de P(S-r-MMA-GMA). Issue de **Han et al. 2010**.

Des masques de PS-b-PMMA ont été réalisés dans le cadre des travaux de Sarrazin *et al.* [Sarrazin *et al.* 2018] afin de graver une couche de carbone amorphe par plasma. Tallegas *et al.* utilisent quant à eux l'autoassemblage de copolymères à blocs de PS-b-PMMA dont le motif est transféré à une couche de SiO₂ puis au Si par gravure plasma. Dans ces travaux, ils transfèrent également ce motif à une couche d'alumine via un dépôt ALD (atomic layer deposition) au travers du masque de copolymères à blocs une fois les blocs de PMMA extraits [Tallegas *et al.* 2013].

Au préalable, la surface du substrat de silicium est neutralisée via le dépôt d'un copolymère statistique de PS-r-PMMA à la façon de Huang *et al.* [Huang *et al.* 1998]. Le contrôle de la chimie de la surface du substrat induit en effet l'orientation des domaines de copolymères à blocs [S. Kim *et al.* 2016]. Cette couche de neutralisation nécessaire à l'organisation des copolymères à blocs, rend le substrat de silicium inaccessible directement à la gravure électrochimique. Une étape supplémentaire de gravure plasma est nécessaire.

L'orientation des domaines est induite en sus, par des post-traitements. Ces post-traitements peuvent être des recuits thermiques de plusieurs jours [Ouk Kim *et al.* 2003], des expositions à des vapeurs de solvant [Sinturel *et al.* 2013] ou encore des recuits micro-ondes [Zhang *et al.* 2010].

Le dépôt de ces polymères sur des zones étendues requièrent des méthodes de dépôts et de post-traitements complexes [S. H. Kim *et al.* 2004 ; Mendoza, *et al.* 2023]. De grandes surfaces sont nécessaires pour la gravure électrochimique du silicium étant donné que les cuves de gravure peuvent porosifier une surface minimale de 1 cm².

Pour des applications de masquage, une fois l'obtention de domaines orientés, il faut ouvrir le masque en retirant au moins un bloc. Les blocs étant reliés par des liaisons covalentes, cette opération n'est pas triviale. Nguyen *et al.* a utilisé de l'extrême UV afin de dégrader et d'extraire le PMMA d'un film de PS-b-PMMA [Nguyen 2013]. Dans cette même thèse des films de PS-b-PLA sont réalisés et sont ouverts grâce à l'hydrolyse du PLA dans une solution de soude qu'il faut optimiser en fonction de l'épaisseur du film.

Le développement rapide de la lithographie extrême UV et de la lithographie par faisceau d'électrons a entravé l'industrialisation des copolymères à blocs. Les quelques copolymères à blocs commerciaux demeurent encore aujourd'hui, très coûteux et peu disponibles³. La synthèse des copolymères à blocs moins communs constitue encore aujourd'hui un challenge [Pino 2021].

Pour toutes les raisons évoquées plus haut : coût, disponibilité, difficulté de dépôt sur de grande surface, couche de neutralisation, post-traitements et ouverture complexe du film ; les copolymères à blocs ne font pas l'objet d'étude dans cette thèse.

Compte-tenu du diamètre des ouvertures (entre 10 et 50 nm) typique des masques élaborés par l'autoassemblage de copolymères à blocs, ce type de masque pourrait être utilisé pour la croissance contrôlée de mésopore unitaire dans l'esprit des travaux de Lehmann pour les macropores [Lehmann and Grüning 1997]. Bien qu'il ne s'agisse pas de l'objet de l'étude, il serait intéressant d'évaluer l'impact d'un confinement sur le procédé de croissance d'un mésopore.

I-c Structuration de film polymère par l'ajout d'un non-solvant

L'ajout d'un non-solvant est une méthode de création de porosité au sein d'un film polymère. Jeong *et al.* ont élaboré des films avec une porosité micrométrique en ajoutant un alcool ou de l'eau à une solution visqueuse de PVDF-HFP-acétone [Jeong *et al.* 2010]. La porosité est créée après l'évaporation du non-solvant par un séchage comme l'illustre la Figure n°II-4.

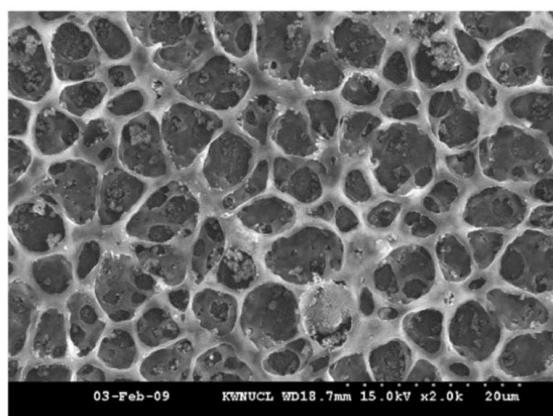


Figure n°II-4 : Image MEB vue de dessus d'un film issu d'une solution visqueuse de PVDF-HFP acétone avec ajout d'un non-solvant (de l'eau) puis séchage, issue de Jeong *et al.* 2010.

Une technique analogue à celle de Jeong *et al.* existe à la différence que le non-solvant est systématiquement de l'eau et est ajoutée sous forme gazeuse. C'est la méthode des Breath Figures, (Figure n°II-5).

³ A titre d'exemple *Polymer Source*® commercialise des copolymères à blocs PS-b-PLA et PS-b-PMMA à 500\$/g HT(https://www.polymersource.ca/index.php?route=product/category&path=2_2190_16_105_2211_609&subtract=1&categorystart=A-2.1.9.7.5&serachproduct=https://www.polymersource.ca/index.php?route=product/category&path=2_2190_16_105_2204_2206_1348&subtract=1&categorystart=A-2.1.9.3.13.1&serachproduct=)

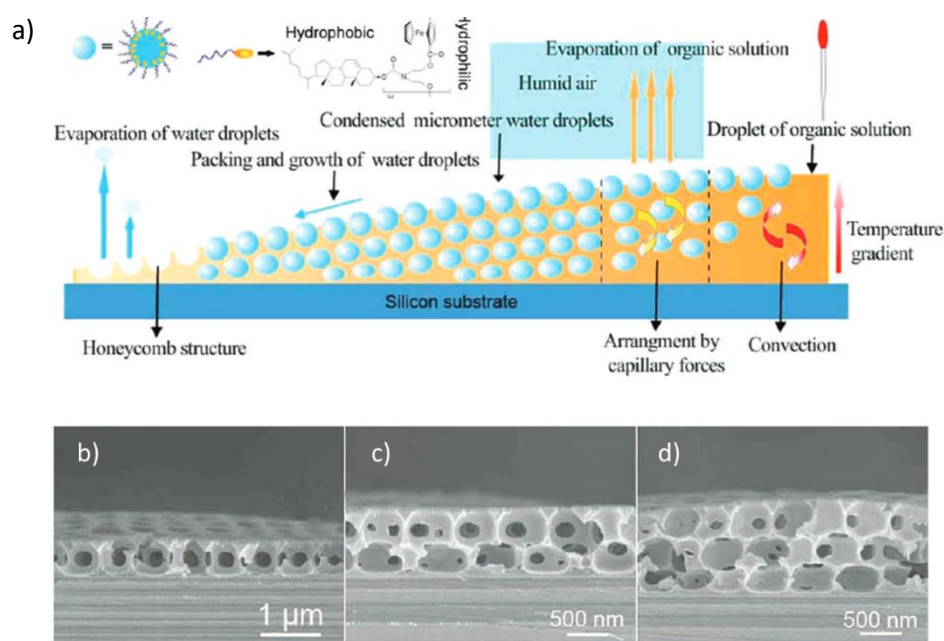


Figure n°II-5 : a) Schéma de principe de la méthode des Breath Figures et images MEB en vue transversales après séchage de l'échantillon b) au bord de l'échantillon, c) entre le bord et le lieu de dépôt de la solution polymère et d) au centre de l'échantillon, lieu de dépôt de la solution, issue de **Dong et al. 2011**.

Le principe est de déposer une goutte de solution de polymère sur le substrat exposé à une atmosphère humide. Des gouttelettes d'eau vont alors se former et s'organiser en surface en même temps que le solvant s'évapore (car l'évaporation du solvant est un phénomène endothermique qui refroidit la surface et provoque la condensation de la vapeur d'eau). La gouttelette va alors s'enfoncer dans le polymère et créer une porosité lorsque l'eau est évaporée par séchage [**Rodríguez-Hernández et al. 2020**]. **Dong et al.** ont observé plusieurs niveaux de cavités après l'évaporation des gouttelettes d'eau en fonction de la distance entre le centre de l'échantillon, lieu du dépôt et les bords de l'échantillon avec une épaisseur plus faible (Figure n°II-5 b, c, d) [**Dong et al. 2011**]. L'empilement tridimensionnel des gouttelettes dans l'épaisseur au centre du film est attribué à des effets de capillarité et de Marangoni. C'est un phénomène de transport de matière par convection sous l'effet d'un gradient de tension de surface. Cela explique qu'une goutte s'enfonce dans le film par convection et laisse sa place en surface pour la formation d'une autre gouttelette qui contribue aussi à l'enfoncement de la première goutte dans le film. Ce processus s'arrête lorsque le solvant est suffisamment évaporé pour que la viscosité de la solution s'oppose à l'enfoncement des gouttelettes.

Cette méthode, relativement simple à mettre en place, permet de former des films avec des porosités micrométriques, avec un arrangement hexagonal en nid d'abeille. Des études associant des copolymères à blocs avec cette méthode ont été mises en place afin d'améliorer la périodicité des films [**Zhu et al. 2011 ; Qin et al. 2012**]. Cette porosité est néanmoins non-perforante et le substrat n'est donc pas directement accessible. Une étape supplémentaire de plasma est à minima nécessaire pour rendre cette méthode pertinente pour l'élaboration de masque pour la gravure électrochimique du silicium.

I-d Séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères (SPIES)

La séparation de phases induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères est un phénomène connu et étudié depuis plus de 25 ans [Walheim *et al.* 1997]. Elle a été utilisée dans le cadre des travaux de Huang qui a défini le concept de lithographie par mélange de polymères [C. Huang *et al.* 2012].

De manière succincte, deux polymères immiscibles sont tout d'abord solubilisés dans un solvant commun. Durant le dépôt, le solvant de mélange s'évapore et provoque une séparation de phase entre les deux polymères. Cela conduit à la création de films présentant un large éventail de morphologies. Des morphologies bi-couches avec une séparation de phases vertical ou des morphologies en matrice/domaines cylindriques avec une séparation de phases purement latérale. Des morphologies intermédiaires présentant une séparation de phases verticale et latérale peuvent être également obtenues. Après une dissolution sélective d'un des deux polymères du mélange initial, le film peut être ouvert pour former un masque. Ce masque peut ensuite être utilisé pour la structuration d'un autre matériau par lift-off. Dans l'étude de Huang *et al.*, cette méthode est employée avec un mélange de PS et de PMMA déposé par spin-coating afin de structurer un film de FDTS (1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane) en une matrice perforée. En variant les paramètres expérimentaux, ils parviennent à modifier le diamètre des ouvertures du masque. Ils exposent que le contrôle de la vitesse du spin-coater, l'environnement du dépôt (en particulier l'humidité ambiante) et les masses molaires des polymères en mélange, permet de maîtriser la morphologie du film obtenu.

Le même concept a ensuite été exploité au travers des travaux de Vital et Kulsreshath [Vital *et al.* 2017 ; Kulsreshath *et al.* 2018]. Ils ont utilisés des mélanges de PS-PLA déposés par spin ou dip-coating pour l'élaboration de masques pour la gravure plasma du silicium. Avec des post-traitements tels que des expositions de vapeurs ou en ajustant les paramètres de dépôt, ils sont parvenus à obtenir un film avec une séparation de phases verticales qui après ouverture, constitue un masque (Figure n°II-6).

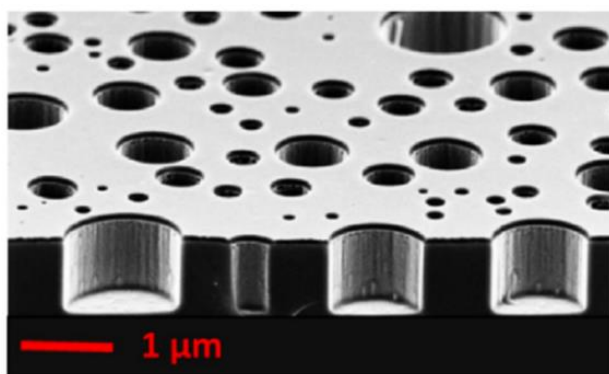


Figure n°II-6 : Image MEB d'une gravure du silicium par un plasma de O_2/SF_6 au travers d'un masque de polystyrène renforcé au ruthénium de 130 nm d'épaisseur, élaboré par SPIES dans un mélange de polymère déposé par spin-coating puis traité par une exposition aux vapeurs de tétrahydrofurane, ouverture du masque fait par solubilisation sélective des domaines de PLA à l'acide acétique, issue de Kulsreshath *et al.* 2018.

L'ouverture de tels films est simplement effectuée par une solubilisation sélective d'un des deux homopolymères. Cette ouverture est plus simple que l'ouverture de masques de copolymères à blocs puisque dans le cas d'un film issu de mélange d'homopolymères, les domaines ne sont pas reliés par des liaisons covalentes à briser. L'autre avantage des mélanges d'homopolymères est de pouvoir faire varier assez facilement les caractéristiques du mélange telles que :

- La nature des polymères et leur caractéristiques (masse molaire, terminaison de chaîne)
- Le solvant de mélange
- Les proportions du mélange
- La concentration du mélange

Les caractéristiques des polymères et du solvant vont influencer leurs affinités et donc la morphologie obtenue. Les spécificités de la méthode de dépôt (substrat, méthode de dépôt et spécificités : vitesse de rotation pour le spin-coating ou vitesse de retrait pour le dip-coating, environnement et humidité) influencent également la morphologie du film.

Plus récemment, la SPIES a été utilisée pour l'élaboration de tampons souples faits d'un polymère hybride : l'Ormostamp® pour la lithographie par nano-impression par Donie *et al.* La souplesse des tampons permet de réduire les défauts et particulièrement les bulles d'air favorisées avec les tampons durs (Figure n°I-7).

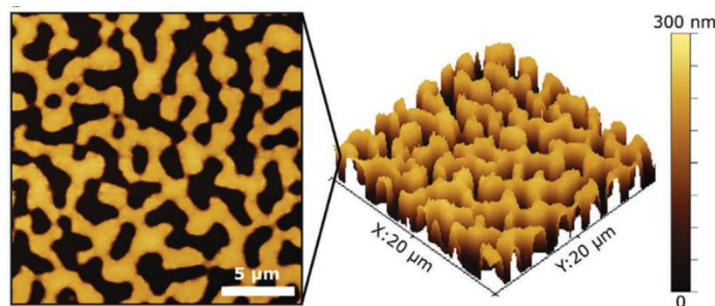


Figure n°I-7 : Image AFM de la surface des tampons élaborés par SPIES à partir d'un mélange de PS/Ormostamp®/cyclohexanone déposé sur un substrat de verre. Issue de **Donie et al. 2022**.

Elle permet également de structurer des surfaces courbes faisant de cette méthode, une approche prometteuse pour des applications photoniques en particulier pour le domaine photovoltaïque et l'électronique flexible suscitant un engouement actuellement [**Donie et al. 2022**]. En ajustant les paramètres, ils parviennent à élaborer des motifs plus fins que 100 nm jusqu'à plusieurs microns.

Conclusion de la partie I

Cette première partie a recensé les principales méthodes de structuration de films polymères : la nano-impression, les copolymères à blocs, l'ajout d'un non-solvant dans une solution de polymère avec le cas particulier des Breath Figures et la séparation de phase dans un mélange de polymères. Il s'est révélé que la nano-impression tout comme les Breath Figures nécessitent à minima une étape supplémentaire de gravure plasma pour ouvrir le masque et rendre le substrat silicium accessible à la gravure chimique ou électrochimique.

Les copolymères à blocs sont quant à eux, trop onéreux et très complexes à déposer et à organiser sur de larges surfaces. De même, ils peuvent nécessiter une couche de neutralisation empêchant l'accès au substrat.

La méthode de structuration de films polymères la plus adaptée pour l'élaboration de masques pour la gravure électrochimique du silicium se révèle donc être la séparation de phases induite par l'évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de polymères. Son agilité et de son faible coût, facilitent la perspective d'une industrialisation. En l'état actuel de nos connaissances, cette méthode n'a pas été utilisée pour la localisation de la gravure chimique ou électrochimique du silicium. La méthode globale peut se résumer par la Figure n°II-8. Dans cette étude, le mélange de polymères sera déposé par un spin-coater. C'est un équipement de dépôt de films minces peu onéreux et largement répandu dans l'industrie microélectronique. De plus, cette méthode permet de recouvrir qu'une seule face d'un substrat comme l'exigent les équipements de gravure électrochimique du silicium.

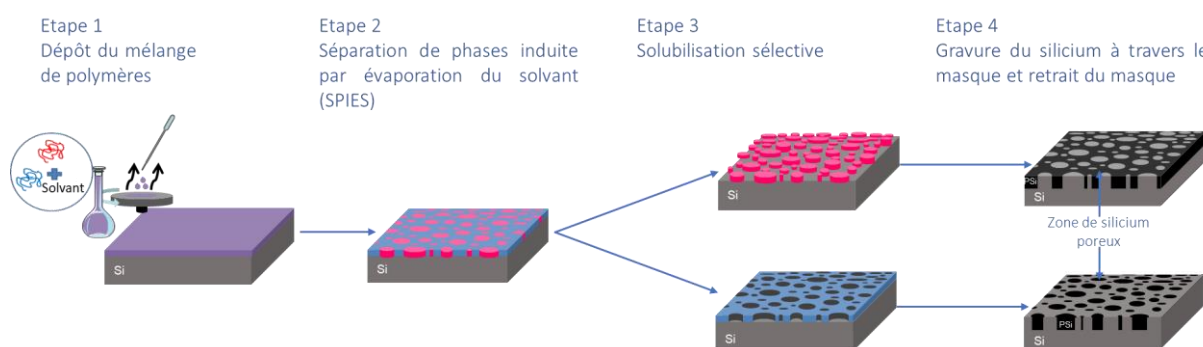


Figure n°II-8 : Schéma résumant la stratégie d'élaboration de masques polymères pour la gravure électrochimique locale du silicium

Les mécanismes de formation et les différents paramètres influençant les morphologies obtenues font l'objet d'une dernière partie plus détaillée. Avant cela, les aspects généraux de la thermodynamique d'un mélange de polymères et des séparations de phases qui peuvent s'y produire sont explicités dans la partie suivante.

II- Aspects thermodynamiques de la séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères

II-a Aspects thermodynamiques généraux d'un mélange : théorie de Flory-Huggins

Le cas de la mise en solution d'un seul homopolymère dans un solvant est tout d'abord considéré. Par définition, un mélange de deux composés entraîne une variation de l'énergie libre de mélange de Gibbs qui se définit par :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad [J.mol^{-1}], \quad \text{Équation n°II-1}$$

où ΔH_m est la variation d'enthalpie de mélange, ΔS_m la variation d'entropie de mélange et T la température pour un mélange isotherme. Un mélange est favorisé lorsque $\Delta G_m < 0$.

L'enthalpie de mélange H_m est une grandeur thermodynamique d'état qui caractérise l'énergie liée aux interactions entre les composés du mélange en $[J.mol^{-1}]$. L'entropie de mélange S_m caractérise quant à elle, la grandeur thermodynamique d'état indiquant le désordre du système en $[J.K^{-1}.mol^{-1}]$.

Le calcul de l'énergie libre de mélange de Gibbs est possible dans le cas de solution idéale ; auquel cas, les interactions entre les molécules du mélange sont toutes identiques. La variation d'enthalpie dans ce cas est nulle et l'entropie correspond aux différentes conformations que peuvent prendre les molécules. Une approche intermédiaire a été faite en considérant la solution comme une solution régulière d'Hildebrand. Dans ce dernier cas, l'entropie de mélange est inchangée par rapport à une solution idéale et correspond uniquement aux différentes conformations des molécules. L'enthalpie de mélange en revanche, non-nulle et témoigne des différentes interactions entre les molécules [Benazzouz 2014]. Une solution régulière d'Hildebrand est une solution de corps non polaires qui ne s'associent pas et ne se combinent pas entre eux [Darmois 1943]. Pour une solution régulière, les molécules sont considérées comme étant de même volume. Les molécules des deux espèces sont considérées comme étant placées dans un réseau dont le volume des cellules est égal au volume des molécules. Les fluctuations de volume sont négligées et il n'y a pas de volume libre dans le mélange *i.e.* il n'y a de cellule vide dans le réseau⁴. Les molécules de chaque composé du mélange sont indistinguables entre elles et leur distribution est indépendante de la concentration [Lodge and Hiemenz 2020].

Ce modèle (solution régulière d'Hildebrand) est faux avec des solutions de polymères puisque l'entropie de mélange est très fortement induite par l'existence des liaisons covalentes entre les unités répétitives du polymère.

Le modèle de Flory-Huggins découle du modèle des solutions régulières d'Hildebrand et a été introduit afin de pouvoir calculer l'énergie libre de mélange de solutions de polymère.

⁴ Le nombre total de cellules du réseau s'écrit dans le cas d'une solution régulière de deux composés :
 $m = m_1 + m_2$.

Il se différencie principalement par le fait qu'au moins un des deux composants du mélange est un polymère. Les hypothèses du modèle sont :

- Seules les interactions de type London-Van der Waals sont considérées ⁵.
- Les variations de pression durant le mélange sont négligées.
- La solution est identifiée comme un réseau tridimensionnel constitué de n cellules (Figure n°II-9), dans lequel une molécule de solvant ou une unité répétitive du polymère, occupe un même volume représentant une cellule du réseau. Il s'agit de la différence principale avec une solution régulière.
- Une macromolécule va donc occuper une succession de cellules voisines dont le nombre N est proportionnel à son degré de polymérisation. Physiquement, N est le ratio entre le volume molaire du polymère et le volume molaire du solvant dans ce modèle.

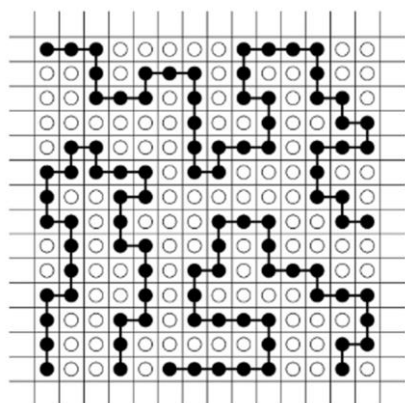


Figure n°II-9 : Représentation du réseau selon le modèle de Flory-Huggins d'un polymère solubilisé dans un solvant. Issue de **Lodge and Hiemenz 2020**.

- Chaque cellule occupée a un nombre fini de cellules voisines z . Ce nombre est appelé 'nombre de coordination' et constitue le nombre d'interactions possibles avec la molécule ou l'unité monomère occupant une cellule.
- Les fluctuations de concentration sont négligées.
- Les fluctuations de volume sont négligées et le volume du mélange résulte de la somme des volumes des deux composants. Le réseau est ainsi indéformable et sans volume libre. [**Lodge and Hiemenz 2020**].

Le solvant est ici considéré comme le composé de type 1 (avec n_1 , son nombre de moles) et le polymère est considéré comme le composé de type 2 (avec n_2 , son nombre de moles).

m_1 et m_2 sont les nombres de molécules respectivement de type 1 et 2 dans le modèle d'une solution régulière d'Hildebrand. Dans le modèle de Flory-Huggins, dans lequel le volume d'une

⁵ Les forces d'interactions de Van der Waals représentent les interactions entre dipôles. Elles se composent de trois types d'interactions possibles : les forces de Keesom entre dipôles permanents, des molécules polaires d'eau par exemple ; les forces de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit et les forces de dispersion de London entre deux dipôles induits. L'énergie associée à ces forces varie respectivement de 0,5 à 3 kJ/mol ; de 0,02 à 0,5 kJ/mol et de 0,5 à 30 kJ/mol ; faisant des forces de London, les plus énergétiques [**Fontanille and Gnanou 2014**].

cellule du réseau est égale au volume d'une molécule de solvant et d'une unité monomère, le nombre de molécules du polymère est donc $\frac{m_2}{N}$ où N est proportionnel au degré de polymérisation. Le nombre de cellules totale du réseau est $m = m_1 + Nm_2$.

i- *Entropie de mélange*

Avec ce modèle, l'entropie du système correspond exclusivement à l'entropie de mélange combinatoire idéale et s'écrit [Lodge and Hiemenz 2020]:

$$\Delta S_m = -R[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2]. \quad \text{Équation n°II-2}$$

$\phi_1 = \frac{m_1}{m_1 + Nm_2}$ et $\phi_2 = \frac{Nm_2}{m_1 + Nm_2}$, les fractions volumiques pour le composé 1 et 2 et R , la constante des gaz parfaits.

Cette expression n'est valable que pour les systèmes athermiques et pour lesquels les interactions intermoléculaires sont faibles. L'entropie du système est négative et favorise le mélange.

ii- *Enthalpie de mélange*

Le calcul de l'enthalpie de mélange est identique au cas d'une solution régulière en raison de l'hypothèse selon laquelle une molécule ou unité monomère n'interagit qu'avec ses plus proches voisins.

L'enthalpie de mélange s'écrit [Weill, n.d.] :

$$\Delta H_m = H_m - H_1 - H_2, \quad \text{Équation n°II-3}$$

avec : $H_m = \frac{1}{2}m_1(z\phi_1\varepsilon_{11} + z\phi_2\varepsilon_{12}) + \frac{1}{2}m_2(z\phi_1\varepsilon_{12} + z\phi_2\varepsilon_{22})$, $H_1 = \frac{1}{2}m_1z\varepsilon_{11}$ et $H_2 = \frac{1}{2}m_2z\varepsilon_{22}$

H_m , H_1 et H_2 sont respectivement l'énergie d'interactions qui existe dans le mélange, dans le solvant pur et dans le polymère pur. ε_{11} et ε_{22} sont respectivement les énergies d'interactions dans les composés purs. Ces énergies sont négatives car les molécules s'attirent par les forces de dispersion. ε_{12} est l'énergie d'interaction entre le solvant et le polymère.

L'enthalpie du système est donc [Lodge and Hiemenz 2020] :

$$\Delta H_m = \frac{m_1m_2}{m}z\Delta\varepsilon = \phi_1\phi_2\chi RT, \quad \text{Équation n°II-4}$$

où $\Delta\varepsilon$ est l'énergie d'échange du systèmes $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{12} - \left(\frac{\varepsilon_{11}}{2} + \frac{\varepsilon_{22}}{2}\right)$ et χ est le paramètre d'interaction définie par :

$$\chi = \frac{z\Delta\varepsilon}{kT}. \quad \text{Équation n°II-5}$$

iii- Bilan : énergie libre de mélange

En combinant les équations n°II-1, II-2 et II-4, l'énergie libre de mélange s'exprime par :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \phi_2. \quad \text{Équation n°II-6}$$

Les deux premiers termes proviennent de la contribution entropique qui favorise le mélange. Le dernier terme, enthalpique, s'oppose au mélange lorsque $\chi > 0$. Le modèle de Flory-Huggins se différencie du modèle des solutions régulières d'Hildebrand par la prise en compte de N proportionnel au degré de polymérisation et qui réduit la contribution entropique.

Un premier résultat purement thermodynamique est le suivant : l'augmentation du degré de polymérisation *i.e.* de la masse molaire d'un polymère, augmente l'énergie libre de mélange et donc réduit la solubilité du polymère.

iv- Conditions de solubilité solvant-polymère

La miscibilité d'un polymère dans un solvant est conditionnée par $\Delta G_m < 0$ et ne se fait donc que si le terme entropique $-T\Delta S_m$, négatif, compense le terme enthalpique positif, qui s'oppose à la miscibilité. Le plus souvent, les mélanges solvant-polymère présentent une variation d'enthalpie de mélange positive *i.e.* ce sont des systèmes endo-énergétiques. C'est pour cela que dans la plupart des cas, un chauffage même léger, aide à solubiliser un polymère.

Dans la littérature, l'énergie libre de mélange est le plus souvent représentée en fonction de la température. Etant donné que χ est inversement proportionnel à la température, un refroidissement en dessous d'une température critique peut faire en sorte que le terme entropique ne compense plus le terme enthalpique et ainsi $\Delta G_m > 0$. Cela peut ainsi provoquer la démixtion d'un système binaire solvant-polymère.

L'évolution de l'énergie libre de mélange à haute et basse température est représentée en Figure n°II-10.

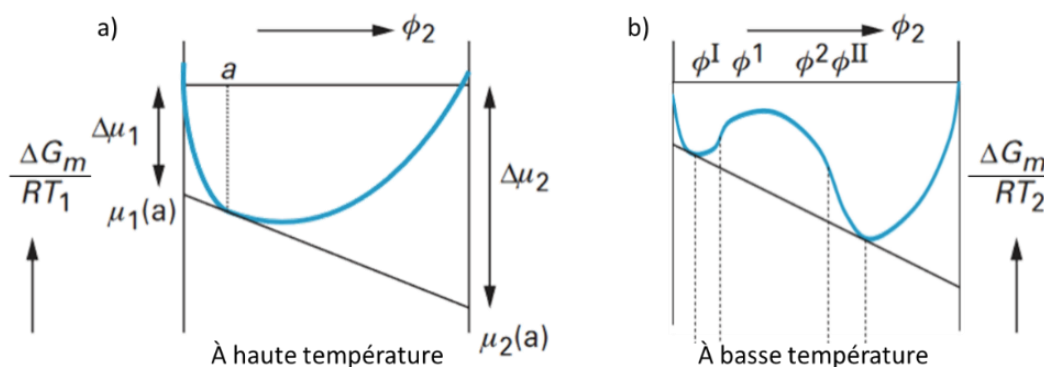


Figure n°II-10 : évolution de l'enthalpie libre de mélange d'une solution binaire du type solvant-polymère en fonction de la fraction volumique du polymère dans deux conditions :

a) haute température et b) basse température. Issue de **Bouyer et al. 2011 ; Mulder 1996.**

A haute température, le polymère est soluble dans le solvant en toutes proportions (Figure n°II-10 a). En revanche, à basse température, (Figure n°II-10 b), l'énergie libre de mélange présente deux minima aux fractions volumiques ϕ^I et ϕ^{II} ainsi que deux points d'inflexion aux fractions volumiques ϕ^1 et ϕ^2 où $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 \phi} = 0$.

La courbe binodale est définie en plaçant les fractions volumiques ϕ^I et ϕ^{II} correspondant aux points de contact de la tangente commune pour une température donnée sur la courbe de $\frac{\Delta G_m}{RT}$ sur un diagramme de composition en fonction de la température (Figure n°II-11). La courbe spinodale est définie en plaçant les fractions volumiques ϕ^1 et ϕ^2 , les points d'inflexion *i.e.* où $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 \phi} = 0$.

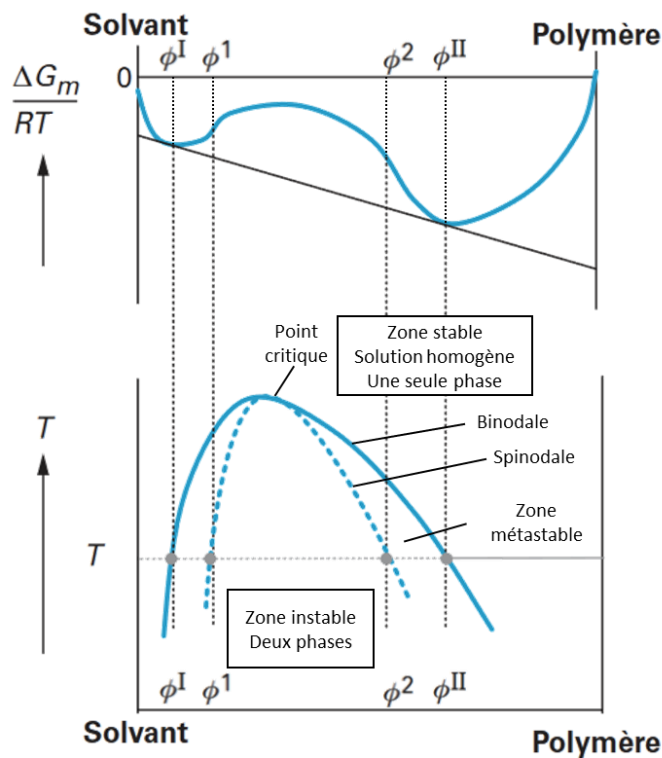


Figure n°II-11 : Diagramme de phases pour un système binaire en fonction de la température. Issue de Bouyer et al. 2011 ; Mulder 1996

Au point critique, les courbes spinodale et binodale sont confondues. Au-dessus de ce point, le système est homogène en toutes proportions alors qu'en deçà, une séparation de phase est provoquée pour donner deux phases (détaillé en section II-c). Le même phénomène peut se produire si la concentration augmente au-delà d'une concentration critique, par exemple durant l'évaporation du solvant.

II-b Paramètres de solubilité et estimation de l'affinité polymère-polymère

i- Paramètres de Hansen

Le paramètre de solubilité a été pour la première fois défini par Hildebrand en 1950 comme étant la racine de la densité d'énergie cohésive d'une molécule. Cela représente l'énergie requise pour vaporiser une molécule de faible masse et obtenir un gaz idéal [Hansen 2004].

$$\delta_t^2 = e_{co} = \frac{\Delta E_v}{V} = \frac{\Delta H_v - RT}{V} \quad [(J \cdot m^{-3})^2], \quad \text{Équation n°II-7}$$

avec e_{co} la densité d'énergie cohésive d'une molécule, ΔE_v l'énergie latente de vaporisation [J], V le volume molaire [m^3/mol], ΔH_v la chaleur latente de vaporisation *i.e.* l'enthalpie de vaporisation [J/mol] et RT la constante des gaz parfaits multipliée par la température [K].

Ce paramètre est valable dans le cas des solutions régulières d'Hildebrand et permet ainsi de décrire les polymères de très faibles masses molaires et non-polaires.

[Hansen 2004] a défini trois composantes du paramètre de solubilité : une composante correspondant à la rupture des forces dispersives (non-polaires) δ_d , une composante liée à la rupture de forces polaires δ_p existantes entre dipôles permanents et une composante liée à la rupture des liaisons hydrogène δ_H . Cela constitue la théorie « Hansen solubility parameter » (HSP).

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2. \quad \text{Équation n°II-8}$$

Il existe plusieurs méthodes d'approximation des paramètres de Hansen utilisées notamment pour estimer les caractéristiques de composés non-usuels ou non-commerciaux. Parmi elles, il existe la méthode de Small dérivée de l'énergie de cohésion qui ouvre la voie aux méthodes additives de contributions de groupements chimiques comme celles de Hoy, Krevelen, Fedors et Stefanis. [Small 1953 ; Hoy 1989 ; Krevelen *et al.* 2009 ; Fedors 1974 ; Stefanis *et al.* 2008]. Ces méthodes ont été examinées afin d'estimer les paramètres de Hansen du THV. Cependant ces méthodes ne sont, pour la plupart, pas valables pour les composés fluorés.

ii- Paramètre d'interaction de Flory-Huggins

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins peut se calculer en fonction des paramètres de solubilité d'Hildebrand du solvant et du polymère :

$$\chi_{12} = V_m \frac{(\delta_{t,1} - \delta_{t,2})^2}{RT}. \quad \text{Équation n°II-9}$$

V_m est le volume molaire du solvant. Cependant ce calcul n'est pas représentatif des solutions polaires ou comportant des liaisons hydrogènes.

Le calcul de χ_{12} permet d'obtenir une estimation de la solubilité d'un polymère dans un solvant de manière simple : **un polymère est considéré soluble dans un solvant si $\chi_{12} < 0,5$** .

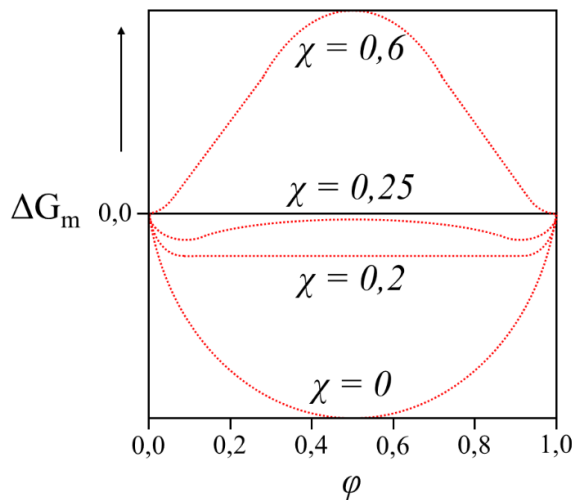


Figure n°II-12 : évolution de l'énergie libre de mélange pour différentes valeurs du paramètre d'interaction de Flory-Huggins en fonction de la fraction volumique de polymère dans le système binaire solvant-polymère. Issue de **Vital 2017**.

- Lorsque $\chi_{12} = 0$, ΔG_m est convexe, le système est stable et le polymère est miscible en toutes proportions (Figure n°II-12).
- Lorsque $\chi_{12} > 0,2$, ΔG_m possède deux minima : le système devient donc **monophasique ou biphasique** en fonction de la fraction volumique (Figure n°II-12).

L'affinité d'un couple solvant-polymère peut se faire par mesure de la pression osmotique. La pression osmotique Π d'une solution peut s'exprimer par l'équation de Van't Hoff après une expansion du viriel comme étant [**Lodge and Hiemenz 2020**]:

$$\frac{\Pi}{cRT} = \frac{1}{M} + Bc + \dots, \quad \text{Équation n°II-10}$$

avec c , la concentration de la solution, M , la masse molaire du polymère et B le deuxième coefficient du viriel qui peut s'exprimer en fonction de χ :

$$B = \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \frac{V_2}{V_1 M^2}, \quad \text{Équation n°II-11}$$

avec V_1 et V_2 , le volume molaire respectivement du solvant et du polymère

- Si le solvant est un bon solvant : les chaînes de polymères vont être favorablement entourées de molécules de solvant et vont donc gonfler et se gêner les unes les autres. L'encombrement stérique des chaînes de polymères gonflées va donc les repulser les unes des autres. La pression osmotique augmente alors et $B > 0$.
- Si le solvant est un mauvais solvant ou un non-solvant : les chaînes de polymères vont s'opposer à la présence de molécules de solvant autour d'elles et vont donc s'attirer s'agglomérer les unes aux autres en se comprimant. La pression osmotique diminue et $B < 0$.

- Un cas intermédiaire est rencontré lorsque le solvant est intermédiaire *i.e.* lorsque les forces répulsives et attractives entre les chaînes de polymères s'annulent. Les chaînes de polymères sont en forme de « pelote statistique non-perturbée ». Le solvant est alors dit « solvant thêta » et $B = 0$. Il vient donc directement de l'équation n°II-12 que $\chi = \frac{1}{2}$.

La pression osmotique permet de poser la valeur $\chi_{12} > 0,5$ comme valeur critique.

Le calcul de χ_{12} se fera dans cette étude avec les paramètres de solubilité de Hansen en prenant en considération les coefficients déterminés par **Lindvig et al. 2002** :

$$\chi_{12} = 0,6 \frac{V_m}{RT} \left((\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + 0,25(\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + 0,25(\delta_{H,1} - \delta_{H,2})^2 \right). \text{ Équation n°II-12}$$

II-c Mécanismes généraux de séparation de phase

Toujours dans un premier temps pour un système binaire solvant-polymère, il est généralement décrit dans la littérature qu'une séparation de phases liquide-liquide⁶ se produit par deux mécanismes possibles : par nucléation-croissance ou par décomposition spinodale, donnant une phase riche en polymère et une seconde riche en solvant (Fontanille and Gnanou 2014).

Le phénomène de **nucléation-croissance** se produit dans la zone de métastabilité dès le franchissement de la courbe binodale. En fonction de la composition du système, il se formera des gouttelettes riches en polymères ou riches en solvant de composition respectivement ϕ^I ou ϕ^{II} assez proches des composants purs (voir Figure n°II-10). La composition à l'interface entre les gouttelettes et la matrice change brutalement.

Le phénomène de **décomposition spinodale** a lieu lors d'un franchissement rapide de l'intérieur de la courbe spinodale par une trempe thermique par exemple ou une évaporation rapide du solvant sans qu'une nucléation ait pu avoir lieu. Le système se trouvant alors dans la zone instable démixe en une structure bicontinue formée par diffusion des espèces selon le mécanisme proposé par Cahn et Hilliard [**Tozar et al. 2021**]. La structure présentera alors une fluctuation périodique de concentration avec un gradient de composition à l'interface entre les domaines [**Hiemenz and Lodge 2007**]. Si elle en a la capacité, cette structure peut ensuite évoluer par « coarsening ». Ce phénomène correspond à la réduction d'énergie interfaciale entre les phases riches et pauvres en polymère, par croissance de la phase riche [**Bouyer et al. 2011**].

Ces deux phénomènes : nucléation-croissance et décomposition spinodale ; peuvent dans les faits coexister lors de séparation de phases liquide-liquide. De tels systèmes font encore aujourd'hui, l'objet d'études dont quelques exemples sont donnés en partie 3 de ce chapitre.

⁶ Une séparation de phase liquide-solide est généralement considérée pour les polymères semi-cristallins qui peuvent former des régions cristallines avec des pores entre ces régions (Bouyer et al. 2011).

II-d Diagramme de phase ternaire

Les mélanges utilisés dans la présente étude sont des mélanges comportant deux polymères et un solvant. Le diagramme de phase d'un tel système sera donc un diagramme ternaire (Figure n°II-13). Il se construit en comme pour les systèmes binaires en connaissant les paramètres d'interaction de Flory-Huggins solvant-polymère auquel il faut rajouter le paramètre d'interaction polymère-polymère. Bien que d'autres méthodes existent [Miquelard-Garnier *et al.* 2016], deux méthodes évaluant le χ_{12} entre deux polymères sont relevées :

- Par comparaison des $\chi_{\text{solvant-poly1}}$ et $\chi_{\text{solvant-poly2}}$ avec un même solvant.
- Par l'évaluation du $\chi_{\text{segment-segment}}$ via différentes études sur les copolymères à blocs.

Dans ces dernières études, le paramètre de Flory-Huggins qui dans le cas de copolymères à blocs, correspond au paramètre d'interaction segment-segment, s'exprime de la manière suivante :

$$\chi(T) = \frac{\alpha}{T} + \beta, \quad \text{Équation n°II-13}$$

avec α correspondant à la contribution enthalpique de l'énergie libre de Gibbs ΔG_m , T la température et β associé à l'excès d'entropie de mélange [Zalusky *et al.* 2002].

Dans cette étude de Zalusky *et al.* concernant les copolymères à blocs, une transition ordre-désordre est définie lorsque le produit $\chi N = 10,5$ [Leibler 1980]. Dans ce cas, N correspond à un degré de polymérisation arbitraire basé sur un volume de référence (de manière analogue au modèle de Flory-Huggins). Ce volume de référence a été homogénéisé à $118 \text{ \AA}^3$ [Kennemur *et al.* 2012].

Le calcul des courbes spinodale et binodale reste inchangé par rapport à un système binaire. La courbe binodale est définie en plaçant les fractions volumiques correspondant aux points de contact de la tangente commune en Figure n° II-11 et la courbe spinodale est définie en plaçant les fractions volumiques correspondant aux points d'inflexion *i.e.* où $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 \phi} = 0$. Le calcul de l'énergie libre de mélange ΔG_m devient en revanche bien plus complexe avec un système ternaire puisqu'il faut désormais prendre en compte les interactions polymère 1-solvant mais aussi polymère 2-solvant et polymère 1-polymère 2 [Keshavarz *et al.* 2015].

Lors de l'évaporation, la composition du mélange, d'abord située dans la zone de miscibilité (Figure n°II-13), pénètre dans la zone biphasique en traversant la courbe spinodale lors de l'évaporation du solvant. Le mélange se sépare alors entre deux phases respectivement riches en polymère 1 et polymère 2, dont les compositions sont données par la courbe spinodale. Au fur et à mesure que le solvant s'évapore, la concentration du solvant diminue, le système pénètre plus profondément dans la zone de non-miscibilité ce qui fait évoluer en continue la composition des deux phases formées. Pour un taux d'évaporation donné, le système se vitrifie et le système n'évolue plus. Dans certains cas, des inclusions du polymère 2 peuvent être observées dans la phase riche en polymère 1 et inversement. Il s'agit d'une

séparation de phase secondaire qui se produit lorsque la phase formée n'est pas stable, mais la mobilité des chaînes insuffisante pour que les polymères migrent vers la phase riche.

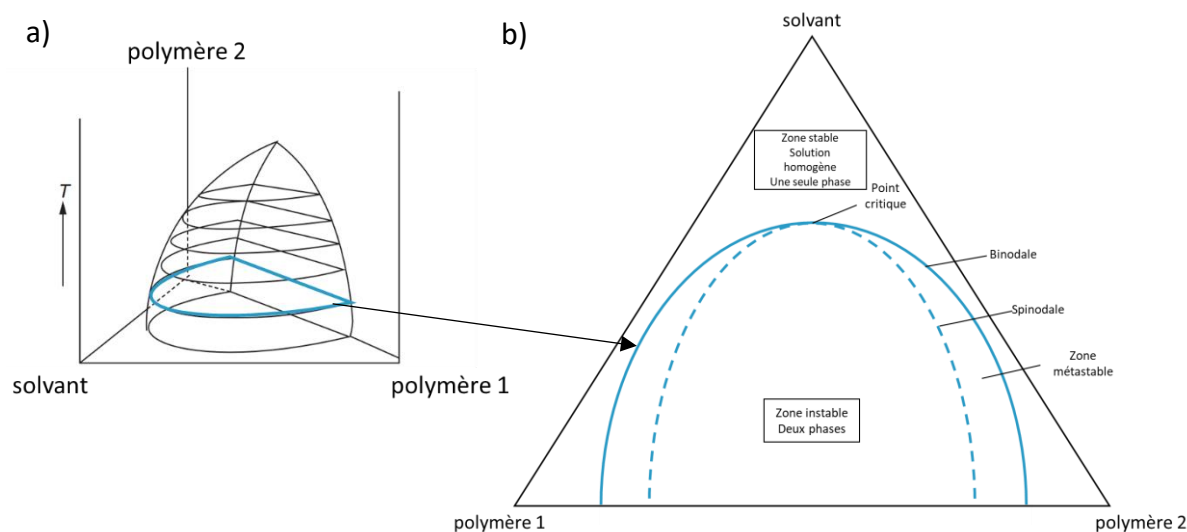


Figure n°II-13 : Représentation de diagramme ternaire pour un système polymère 1/polymère 2/solvant
a) diagramme ternaire tridimensionnelle en fonction de la température adapté de **Bouyer et al. 2011**
b) diagramme ternaire isotherme⁷

Conclusion de la partie II

Cette seconde partie de chapitre avait pour objectif de récapituler les principes thermodynamiques généraux des mélanges de polymères. Pour cela, le cas d'un mélange binaire solvant-polymère a tout d'abord été détaillé. Les conditions de miscibilité d'un polymère dans un solvant ont été explicitées. Cela a permis de mettre en lumière les différents paramètres de solubilité des solvants et des polymères. Ces paramètres sont utilisés dans le calcul du paramètre d'interaction de Flory-Huggins utilisé pour estimer les bons, intermédiaires et mauvais solvants pour un polymère.

Lorsque les conditions de miscibilité ne sont plus réunies, une séparation de phase se produit. Les deux différents mécanismes de séparation de phase : nucléation-croissance et décomposition spinodale, ont été présentés.

Dans le cas des systèmes ternaires polymère 1 - polymère 2 - solvant, des diagrammes ternaires isothermes peuvent être représentés afin de déterminer le point critique indiquant la concentration au-delà de laquelle les polymères démixent. Cependant cette vision purement thermodynamique n'inclue pas les aspects cinétiques engendrés par la vitesse d'évaporation du solvant et la mobilité des chaînes de polymères. Les deux aspects, thermodynamique et cinétique du phénomène de séparation de phases induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères font l'objet de la troisième partie de ce chapitre, dans le cas particulier des procédés de dépôt par spin coating.

⁷ Généralement les diagrammes de phase pour un mélange impliquant un polymère ne sont pas symétriques en raison de l'entropie de mélange affectée par les liens covalents entre unités monomères.

III- Compréhension des mécanismes de séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères déposé par spin-coating

Cette troisième partie a pour objectif d'extraire de la littérature les phénomènes physiques se produisant lors d'une séparation de phase induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères déposé par spin-coating. Pour cela, les spécificités de ce moyen de dépôt en couches minces seront tout d'abord décrites.

Des exemples de SPIES dans des mélanges ternaires déposés par spin-coating connues de la littérature seront ensuite détaillés. Ces exemples ont recours à des diagrammes ternaires pour mieux comprendre la formation de films structurés.

En dernier lieu, le cas précis de SPIES dans des mélanges de deux polymères dans un solvant déposés par spin-coating sera étudiée en détails. Les principaux mécanismes de formation de ces films seront exposés. L'attention sera enfin portée aux évolutions relevées dans la littérature, d'évolution des morphologies des films en fonction des paramètres expérimentaux.

III-a Spécificités du dépôt par spin-coating

Le dépôt par spin-coating est un procédé largement répandu dans l'industrie puisqu'il permet de recouvrir simplement et rapidement de large surface. Le dépôt en couche mince par spin-coating favorise l'évaporation du solvant. Cela a pour effet d'agir comme une trempe thermique sur la solution déposée qui, dans le cas d'une SPIES dans un mélange, peut figer la structure dans un état métastable. Ce moyen de dépôt peut également apporter des défauts et des hétérogénéités dans le film, précisés dans cette section. Néanmoins l'uniformité des films obtenus est reportée comme étant meilleure que le dépôt par dip-coating [Kistler and Schweizer 1997].

Le dépôt est basiquement décrit en quatre étapes successives : dépôt d'une ou plusieurs gouttes de solution lorsque le support est à l'arrêt, mise en rotation du support et étalement de la goutte jusqu'aux bords du substrat, éjection de l'excès de solution et évaporation du solvant, Figure n°II-14 [Bornsider *et al.* 1989 ; Aguilar and López 2011].

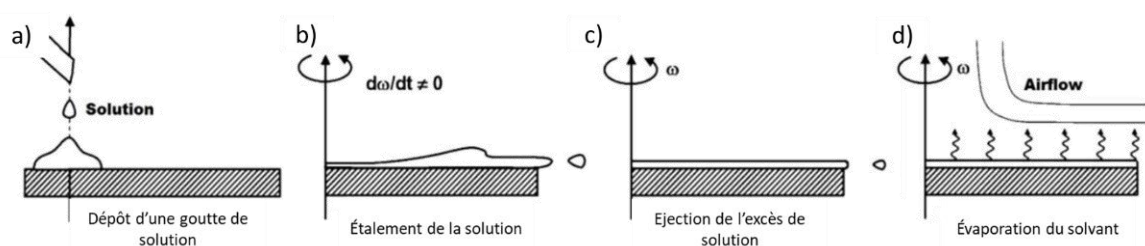


Figure n°II-14 : Schéma de principe du spin-coater divisé en quatre étapes a) le dépôt d'une goutte de solution sur le substrat immobile, b) mise en rotation du support et étalement de la solution jusqu'aux bords du substrat par force centrifuge, c) éjection de l'excès de solution et d) amincissement du film par évaporation du solvant. Issue de Aguilar and López 2011.

Il a été reporté dans la littérature que l'épaisseur du film résultant d'un dépôt par spin-coating s'exprime par :

$$e = k\omega^\alpha, \quad \text{Équation n°II-14}$$

où k est une constante traduisant la viscosité du mélange et l'affinité solvant-polymère, ω est la vitesse de rotation du spin-coater et α une constante traduisant les caractéristiques rhéologiques des solutions et est égale à -0,5 pour les solutions newtoniennes [Chang *et al.* 2005 ; Sukanek 1991 ; Extrand 1994].

Il est reporté dans la littérature que l'affinité entre le solvant utilisé dans la solution de polymère et le substrat influe sur la morphologie finale du film déposé par spin-coating [Petri 2002]. Cette étude stipule que lorsque l'affinité solvant-substrat est plus importante que l'affinité polymère-solvant, les chaînes de polymère sont écartées du substrat et peuvent s'agréger et former des films discontinus. Des films de polymères peuvent ainsi être obtenus quand l'affinité substrat-polymère est supérieure ou égale à l'affinité substrat-solvant. Toutefois, lorsque le solvant est fortement incompatible avec le substrat, un démouillage peut être obtenu [Petri 2002]. Ces notions de mouillabilité préférentielle doivent être nuancées par la vitesse d'évaporation du solvant. La vitesse d'évaporation dirige l'évolution de la viscosité de la solution et donc influe fortement sur la morphologie du film. Avec des solvants qui s'évaporent rapidement, la solution est très visqueuse dès le début du spin-coating, ce qui pourrait favoriser une hétérogénéité du film.

Certains défauts peuvent apparaître durant un dépôt par spin-coating [Kistler and Schweizer 1997] :

- *Un aspect trouble caractérisé par une apparence opaque.*
Cela peut résulter de la précipitation du polymère ayant dépassé sa limite de solubilité. Une autre origine possible de ce défaut est la contamination de la solution par de l'eau qui conduit à la précipitation du polymère qui n'est pas hydrosoluble.
- *Une surface à l'aspect peau d'orange.*
Ce défaut peut résulter d'une exposition inégale à un flux d'air ou un recuit inhomogène et peut apparaître en particulier quand le solvant utilisé à une faible température d'ébullition *i.e.* pour des solvants qui s'évaporent rapidement.
- *L'apparition de stries radiales et de cellules polygonales au centre de l'échantillon (Figure n°II-14).*
Ce dernier défaut est le résultat d'effets de Marangoni. Ces effets se manifestent lorsqu'un gradient de tension de surface est formé soit par un gradient de température soit par un gradient de concentration.
La variation de température dans le film durant un dépôt par spin-coating à température ambiante, est précisée comme négligeable [Bornside *et al.* 1989]. Un gradient de tension de surface est donc formé lors de l'évaporation du solvant qui

produit un gradient de concentration au sein du film. Le phénomène est alors qualifié d'effet de Marangoni solutal. Le solvant s'évapore par l'interface avec l'air et devient plus visqueux en surface jusqu'à former une « peau » structurée notamment par la force centrifuge (Figure n°II-15) [Bornsider *et al.* 1989].

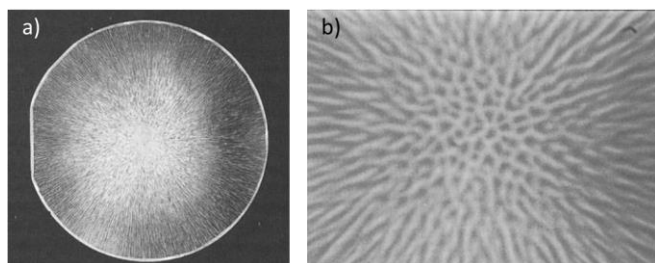


Figure n°II-15 : Photographies optiques d'un substrat après dépôt par spin-coating présentant des défauts de type a) stries radiales sur le wafer et b) cellules polygonales sur une vue agrandie du centre du wafer issue de Kistler and Schweizer 1997.

Rehg *et al.* ont montré que seul un domaine de viscosité intermédiaire donne des stries : les faibles et hautes viscosités n'en produisent pas (Figure n°II-16) [Rehg and Higgins 1992].

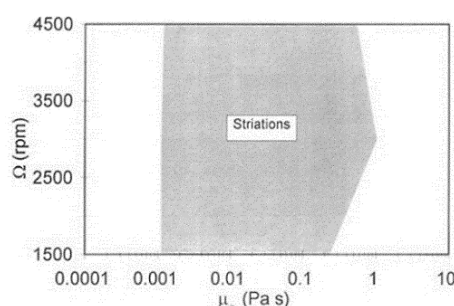


Figure n°II-16 : Représentation des conditions expérimentales : vitesse de rotation du support en rpm en fonction de la viscosité de la solution déposée en Pa.s, conduisant à des stries et des cellules polygonales au centre de l'échantillon durant un dépôt par spin-coating. Issue de Kistler and Schweizer 1997.

Il est expliqué que pour les solutions très visqueuses, la convection de Marangoni est compensée par les forces visqueuses présentes dans le mélange. Pour les solutions de faible viscosité, les films sont stabilisés par un amincissement dynamique. Durant ce processus, les stries formées sont de très faible amplitude puisque la solution est très fluide et sont supprimées par les forces visqueuses une fois que la viscosité ait été augmenté par l'évaporation du solvant [Rehg and Higgins 1992].

L'effet de Marangoni solutal a été peu étudié comparée à l'effet de Marangoni thermique. De plus, comme le souligne l'étude de Bekki *et al.*, les quelques expériences menées sur cet effet n'avaient pas réuni des conditions suffisamment rigoureuses pour parvenir à une observation interfaciale fine du phénomène [Bekki *et al.* 1990]. Cette étude met en évidence le caractère périodique de ce phénomène.

L'effet de Marangoni solutal est un effet complexe qui est par ailleurs toujours à l'étude aujourd'hui [Park *et al.* 2023].

Les phénomènes physiques mis en jeu dans l'élaboration de films minces par spin-coating sont des phénomènes complexes. Cette complexité s'ajoute dans cette étude, aux multiples phénomènes qui se produisent durant une SPIES. La section suivante recense les modèles du phénomène de SPIES dans des systèmes ternaires déposés par spin-coating.

III-b Modèles du phénomène de séparation de phases pour des mélanges ternaires composés de deux polymères dans un solvant déposé par spin-coating

Un des mélanges de polymères dans un solvant les plus étudiés et expérimentés est le couple PS-PMMA. Les recherches menées par Walheim *et al.* sont pionnières dans l'étude de la formation de films de polymères par séparation de phases causée par l'évaporation du solvant. Ils ont mis en évidence que différentes morphologies pouvaient être obtenues en fonction des conditions expérimentales [Walheim *et al.* 1997].

Ils soulignent d'abord l'influence de l'affinité solvant-polymère. Pour cela ils ont étudié un mélange composé de PS et de PMMA en proportions massique 50%/50% solubilisés à la concentration de 3% en masse dans trois solvants différents : le toluène, le THF et la butan-2-one. Les solutions sont déposées par spin-coating sur des substrats d'or puis analysés. Par une étude de la topographie des films par AFM et en procédant à des solubilisations sélectives des polymères, ils parviennent à reconstruire la morphologie du film.

En utilisant le toluène (Figure n°II-17 a, b et c), ils observent une matrice continue de PMMA surmontant des domaines de PS de 40 nm. Les domaines sont séparés par des interfaces nettes et les domaines de PS et de PMMA sont tous deux verticaux et présents de l'interface avec le substrat d'or jusqu'à l'interface air. L'emploi du THF (Figure n°II-17 d, e, f) comme solvant de mélange abouti à une structure avec des ilots interconnectés de PMMA surmontant les domaines de PS de 20 nm. La différence majeure observée avec le THF, est la couche de 30 nm de PMMA présente à l'interface avec le substrat d'or.

Enfin en utilisant le butan-2-one (Figure n°II-17 g, h, i), la structure du film obtenue est drastiquement différente puisque des ilots circulaire et isolés de PS surmontant de 50 nm une matrice continue de PMMA sont observés.

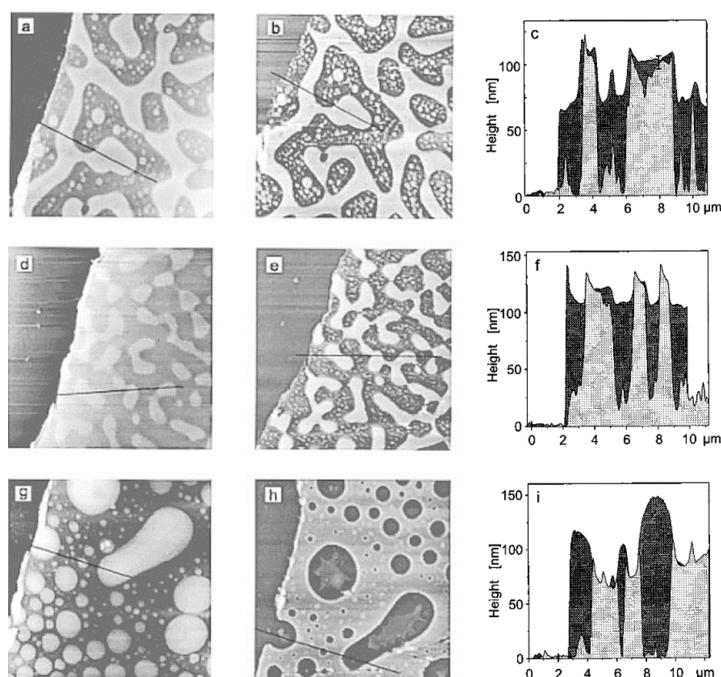


Figure n°II-17 : Images AFM d'un film de PS-PMMA en proportions 50 : 50 (a, d, g) après dépôt par spin-coating, (b, e, h) après extraction sélective du PS et (c, f, i) coupe du film avec le PS en noir et le PMMA en gris clair ; polymères solubilisés initialement dans trois solvant différents : (a, b, c) toluène, (d, e, f) THF et (g, h, i) butan-2-one. Issue de Walheim *et al.* 1997.

Ce changement de morphologie est attribué aux affinités préférentielles des polymères pour le solvant de mélange utilisé. Ils précisent en effet que le toluène et le THF sont des meilleurs solvants du PS que du PMMA et inversement que le butan-2-one est un meilleur solvant du PMMA que du PS [Walheim *et al.* 1997]. Ils ont estimé ces affinités par mesures de gonflement des films.

A partir de ces observations, ils ont élaboré un modèle qui peut se résumer par le schéma en Figure n°II-18. Dans ce modèle, le système passe par un état intermédiaire où le système liquide a une épaisseur relativement homogène en raison de faibles différences de tensions de surface. Ils expliquent ensuite que dans le cas d'un meilleur solvant pour le PS, la phase riche en PS est systématiquement plus gonflée par le solvant que la phase riche en PMMA. Ainsi au bout d'un certain temps d'évaporation du solvant, la phase riche en PMMA sera figée tandis que la phase riche en PS sera encore gonflée par le solvant. Le solvant s'évaporant encore ensuite de la phase riche en PS provoque le tassement de cette phase. Ce cas de figure aboutit à des structures du type montré en Figure n°II-18 c. Le cas de figure inverse est rencontré notamment avec le butan-2-one qui est rapporté comme étant un meilleur solvant du PMMA, donnant des îlots surmontés de PS (Figure n°II-18 d).

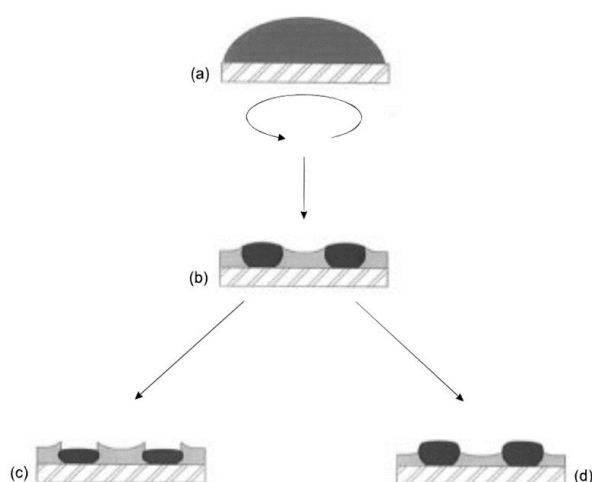


Figure n°II-18 : Schéma de formation d'un film après SPIES à partir d'un mélange de PS (noir) et PMMA (gris)

a) dépôt du mélange par spin-coating,

b) séparation liquide-liquide d'une phase riche en PS et d'une autre riche en PMMA toutes deux gonflées par le solvant avec un film d'épaisseur relativement homogène en raison des faibles différences de tensions de surface des deux phases,

c) état final d'un film dans le cas où le solvant est un meilleur solvant pour le PS et d) état final d'un film dans le cas où le solvant est un meilleur solvant pour le PMMA. issue de Walheim *et al.* 1997.

L'idée développée ici est que les différences de hauteur des phases formées peuvent s'interpréter en considérant l'affinité avec les solvants (plus l'affinité du polymère avec le solvant est importante, plus son épaisseur finale est importante).

Zeman *et al.* ont confirmé théoriquement que la stabilité thermodynamique du système ternaire est réduite lorsque leur affinité respective avec le solvant sont différentes. Ils ont pour cela tracé la courbe spinodale en faisant l'hypothèse que $\chi_{poly1-poly2} = 0$ (i.e. que les polymères sont parfaitement compatibles), ont varié uniquement les affinités des polymères avec le solvant et ont mis au jour l'existence de zones de démixtion lorsque $\chi_{poly1-solvant}$ et $\chi_{poly2-solvant}$ diffèrent [Zeman and Patterson 1972].

L'étude de Walheim *et al.* se concentrait également sur l'influence du substrat sur la morphologie du film. Ils ont donc utilisé deux autres substrats en plus du substrat d'or (Figure n°II-17) : un substrat recouvert de dioxyde de silicium (hydrophile) et un substrat organique (hydrophobe). La morphologie obtenue avec le substrat de dioxyde de silicium est identique au substrat d'or. En revanche l'utilisation d'un substrat organique hydrophobe amène des changements drastiques de la morphologie. En effet une couche continue de PMMA avec ponctuellement quelques ouvertures circulaires laissant apparaître le PS, est observée en Figure n°II-19 [Walheim *et al.* 1997].

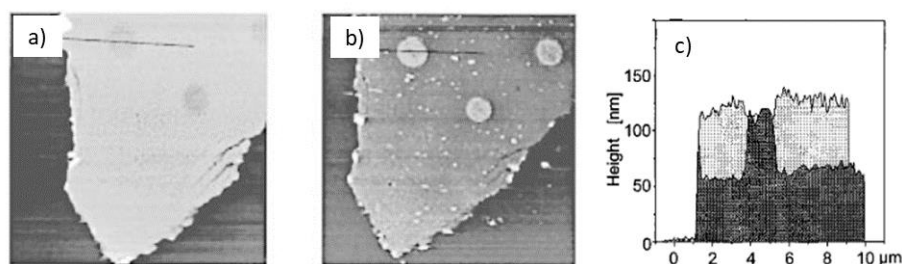


Figure n°II-19 : Images AFM d'un film de PS (noir)-PMMA (gris) en proportions 50 : 50 solubilisés dans du THF à 3% massique déposés par spin-coating sur une surface organique hydrophobe a) après le dépôt, b) après extraction sélective du PS et c) coupe du film. Issue de Walheim *et al.* 1997.

La seconde idée développée dans cette étude est que les polymères auront tendance à se ségréger à l'interface avec laquelle ils ont le plus d'affinité. Un substrat ayant des affinités similaires avec les deux polymères favorisent donc une séparation de phase latérale.

Dans cette même étude, ils émettent l'hypothèse que la séparation de phases se produit par décomposition spinodale de la même façon que dans le matériau massif à la manière de l'équation de Cahn-Hilliard [Cahn 1961]. Cette décomposition spinodale en trois dimensions serait suivie d'un élargissement des domaines jusqu'à ce que ces domaines rencontrent les interfaces avec le substrat et l'air leur donnant leur taille caractéristique et constituant donc les conditions aux limites du système. Ils confirment cette hypothèse en observant de plus petits domaines à mesure de la diminution de l'épaisseur du film par l'augmentation de la vitesse de rotation du spin-coater [Walheim *et al.* 1997]. Cette dépendance entre la morphologie du film est la vitesse de rotation du spin-coater est confirmée dans un même temps par Danolki-Veress *et al.* qui utilisent le système ternaire PS-PMMA-butan-2-one déposé à différentes vitesses de rotation. [Dalnoki-Veress *et al.* 1997].

Un modèle plus récent décrivant le mécanisme de formation des films de polymères formés par SPIES a fait l'objet d'une publication dans le journal Nature par Heriot et Jones [Heriot and Jones 2005]. Ils reprennent l'étape intermédiaire liquide figurant dans le modèle de Walheim *et al.* (Figure n°II-18 b)). L'introduction de mesures *in situ* SALS (Small Angle Light Scattering) et de réflectivité laser, indisponibles au moment de l'étude de Walheim *et al.*, a

permis d'analyser la formation des films durant le processus de SPIES et non plus seulement les films à l'état final mettant en évidence les phénomènes résumés en Figure n°II-20.

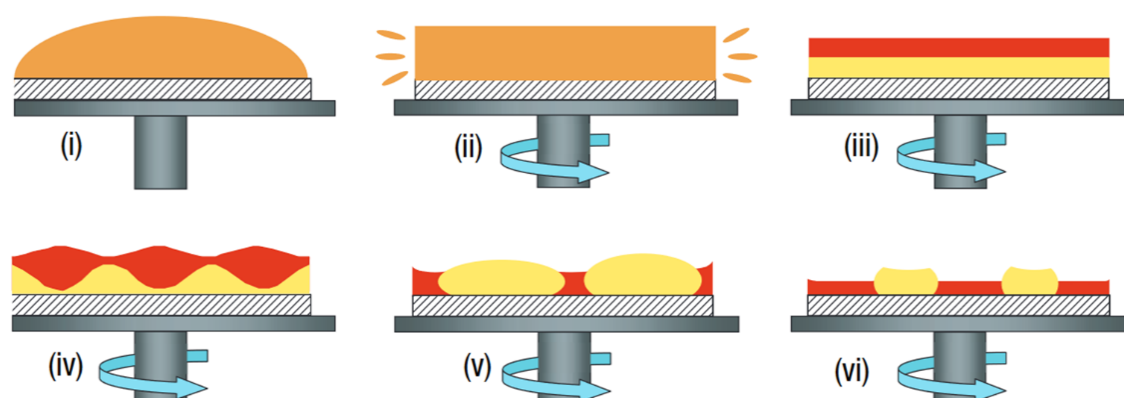


Figure n°II-20 : Représentation du modèle de formation de film de polymères par SPIES d'un mélange de polymères déposé par spin-coating : i) dépôt de la solution, ii) mise en rotation du spin-coater et étalement de la solution jusqu'aux rebords de l'échantillon et éjection de l'excédent par force centrifuge, iii) séparation verticale de deux couches liquides et amincissement du film par évaporation du solvant, iv) déstabilisation au niveau de l'interface entre les deux couches, v) séparation latérale des phases et vi) état final du film une fois la totalité du solvant évaporé. Issue de **Heriot and Jones 2005**.

L'originalité de ce modèle repose sur l'introduction des deux couches liquides superposées au début du processus. Ces deux couches riches en l'un ou l'autre des deux polymères et placées à l'interface avec le substrat ou en surface en fonction des affinités avec le substrat, sont formées en première étape par décomposition spinodale.

Le mécanisme proposé par Heriot et Jones, prouvé par les mesures *in situ*, est une véritable rupture par rapport aux précédents modèles. A mesure que le solvant s'évapore, la concentration augmente jusqu'à une valeur critique où l'interface entre les deux couches liquide-liquide est déstabilisée. Heriot et Jones attribuent cette déstabilisation à un gradient de concentration du solvant créé par l'évaporation en surface du film plus rapide que la diffusion du solvant dans l'épaisseur. L'interface entre les deux couches liquide-liquide étant parallèle au substrat, le système est propice aux effets de Marangoni. Cet effet de convection ségrège les deux couches qui se reconforment ensuite pendant l'évaporation du solvant.

Un peu plus tard, Mokarian-Tabari *et al.* confirment le modèle de Heriot et Jones en étudiant l'influence de la vitesse d'évaporation du solvant sur la morphologie du film obtenu [Mokarian-Tabari *et al.* 2010]. Ils ont mis en évidence que lors d'une évaporation rapide du solvant, une séparation latérale est observée. Ce phénomène est attribué au fait qu'un fort gradient de concentration est formé avec la partie la plus concentrée en surface du film. Ce gradient engendré par la rapide évaporation n'est pas compensé par la diffusion du solvant dans l'épaisseur du film. Le film à l'état intermédiaire avec deux couches liquides superposées, est alors déstabilisé par convection de Marangoni. A l'inverse lors d'une évaporation lente du solvant, une séparation verticale est observée. Dans ce cas le film à l'état intermédiaire n'est pas déstabilisé. Dans le cas de vitesses d'évaporation intermédiaires, ils ont observé la

formation de stries radiales et de cellules polygonales identiques à la Figures n°II-14. L'obtention de stries corrobore les observations effectuées par Rehg et Higgins pour des viscosités intermédiaires [Rehg and Higgins 1992].

Juste après cette étude, Ebbens *et al.* ont mis au point une méthode pour visualiser dans l'espace direct (et non plus dans l'espace réciproque comme les mesures SALS), le phénomène de séparation de phase en surface [Ebbens *et al.* 2011]. Ils ont ainsi visualisé via de la microscopie stroboscopique une séparation de phase spinodale pour un mélange de PS et de polyisopropylène (PPI). Ils observent que le phénomène de SPIES débute en surface, où la concentration en polymère est la plus élevée. Dans les premiers instants du spin-coating, ils ont observé une rugosité à grande échelle de l'échantillon attribuée à des effets de Marangoni. Dans cette étude, l'étape intermédiaire avec les deux couches liquide-liquide superposées n'est pas évoquée. Cependant leur étude *in situ* analyse uniquement la surface de l'échantillon sans explorer les phénomènes qui pourraient se produire dans l'épaisseur du film. Il est à noter tout de même que dans cette étude, le PS et le PPI utilisés ont des masses molaires très élevées, ce qui augmente la viscosité du mélange et le solvant utilisé est du o-xylène qui s'évapore très lentement. La solution dont la concentration n'est pas précisée est déposée par spin-coating à une faible vitesse de rotation 1500 rpm. Comme souligné dans de nombreuses études [Bornside *et al.* 1989 ; Rehg and Higgins 1992; Mokarian-Tabari *et al.* 2010], les effets de Marangoni sont affaiblis lorsque les solutions sont très visqueuses et lorsque le solvant s'évapore lentement, pouvant inhiber la formation des deux couches liquide-liquide et/ou leur déstabilisation. Ils n'ont donc peut-être pas constaté d'étape intermédiaire avec deux couches liquide-liquide superposées car les méthodes d'analyse employées ne leur permettaient pas, mais également car la première décomposition spinodale conduisant à cette étape transitoire a pu être inhibée.

Dans ce cadre, nous retiendrons que la morphologie finale (séparation de phases latérale vs verticale) est pilotée en partie par la vitesse d'évaporation du solvant (rapide vs lente).

Cette dernière étude, ainsi que celles qui ne s'intéressent pas à la structure interne des films au cours du procédé de spin coating répertoriées dans la revue de Toolan et Howse, [Toolan and Howse 2013], ne remettent pas en cause le modèle d'Hériot et Jones qui fait aujourd'hui consensus dans la communauté scientifique.

III-c Effet de la concentration et de la masse molaire des polymères : effet cinétique

Des films polymère perforés ont été réalisés dans le cadre de la thèse d'A.Vital à partir de mélange de PS et de PLA en proportions 70/30% m. dissout dans du 1,2-dichloroéthane [Vital 2017]. Il a été reporté dans cette étude que l'épaisseur du film obtenu augmente linéairement avec la concentration de la solution initiale (Figure n°II-22 a) et augmente avec la masse molaire des polymères en mélange.

Il est par ailleurs observé que le diamètre moyen de domaines de PLA augmente linéairement avec l'épaisseur du film quelles que soit les masses molaires utilisées des polymères (Figure n°II-22 b). La Figure n°II-22-b montre également que le diamètre moyen des domaines discrets de PLA est réduit avec la diminution de la masse molaire du PLA en mélange (droite orange, rouge puis violette par exemple). Par ailleurs, une étude de Zhang *et al.* a montré que les domaines de PLA diminuent à mesure que la proportion de PLA dans le mélange initiale diminue. Ce résultat intuitif est également observé lorsque la vitesse de rotation du spin-coater augmente [H. Zhang *et al.* 2016].

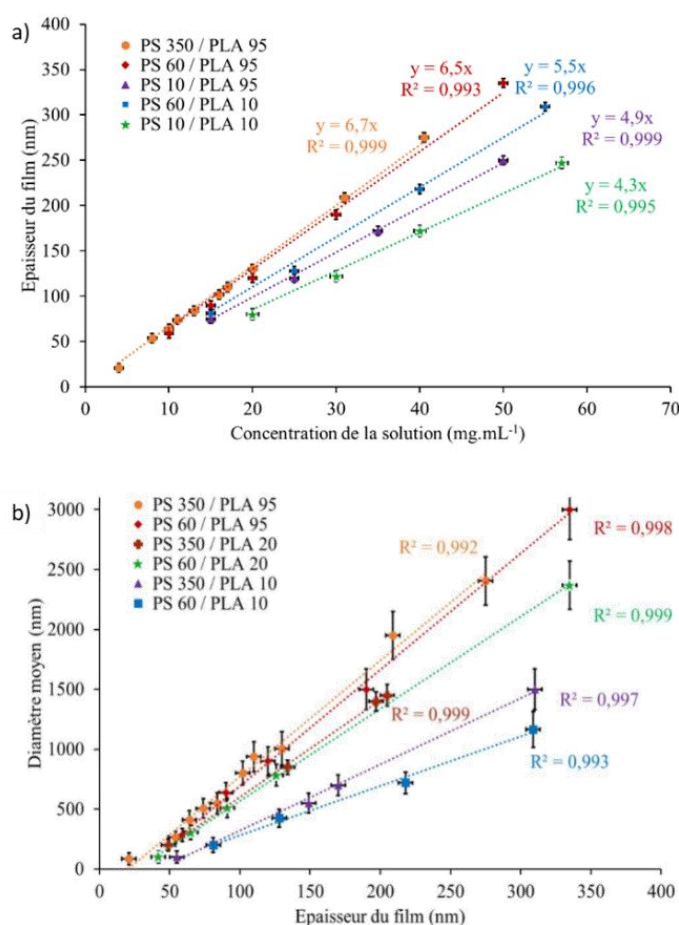


Figure n°II-21 :

a) Epaisseur de film de mélanges de PS-PLA en proportions 70/30 % dissout dans du 1,2-dichloroéthane en fonction de la concentration de la solution initiale pour trois masses molaires de PS 10, 60 et 350 kg/mol et pour trois masses molaires de PLA : 10, 20 et 95 kg/mol

b) Diamètres moyens de domaines de PLA après séparation de phase induite par évaporation du solvant d'un mélange de PS PLA à concentration identique ; pour deux masses molaires de PS 60 et 350 kg/mol et pour trois masses molaires de PLA : 10, 20 et 95 kg/mol.

Issue de Vital 2017.

Thermodynamiquement, l'augmentation de la masse molaire des polymères favorise l'incompatibilité entre les polymères et donc la séparation de phase. Ce résultat provient de la diminution de l'entropie de mélange avec l'augmentation de N (équation n°II-2). En abaissant ce terme entropique, la compensation du terme enthalpique se réduit. L'énergie libre de mélange ΔG_m peut alors devenir positive et provoquer la séparation de phase. A cet aspect purement thermodynamique, il faut cependant ajouter des considérations cinétiques. Ces aspects cinétiques affectent la mobilité des polymères pilotée par leur affinité avec le solvant mais aussi par leur masse molaire, leur concentration en solution et leur capacité à former des nœuds d'enchevêtrement.

En ce qui concerne la concentration de la solution de polymères, de Gennes souligne que la théorie de Flory-Huggins est adaptée pour les solutions diluées mais s'écarte de la réalité à mesure que la concentration augmente [Gennes 1979]. En effet lorsque la concentration dépasse une valeur critique C^* , les chaînes macromoléculaires se recouvrent et se contractent en créant des interactions voire des nœuds d'enchevêtrement entre-elles. Ces interactions à hautes concentrations, vont à l'encontre d'une séparation de phase [Perrin and Hourdet 1997]. La concentration critique de recouvrement C^* est fonction de la masse molaire du polymère et suit la loi :

$$C^* \propto N^{-4/5}, \quad \text{Équation n°II-15}$$

où N est un le nombre de segments du polymère. Le solvant est dans cette loi, considéré comme un bon solvant du polymère. Les polymères de hautes masses molaires commencent donc à se recouvrir pour une concentration assez faible, comme attendu intuitivement.

De la même façon, la masse molaire critique au-delà de laquelle un polymère est enchevêtré est définie par plusieurs études qui définissent les régimes dilué, semi-dilué et concentré (Figure n°II-23) [Graessley 1980 ; Ferry 1980]. L'augmentation de la masse molaire diminue fortement la mobilité des chaînes et s'oppose donc à la séparation de phase.

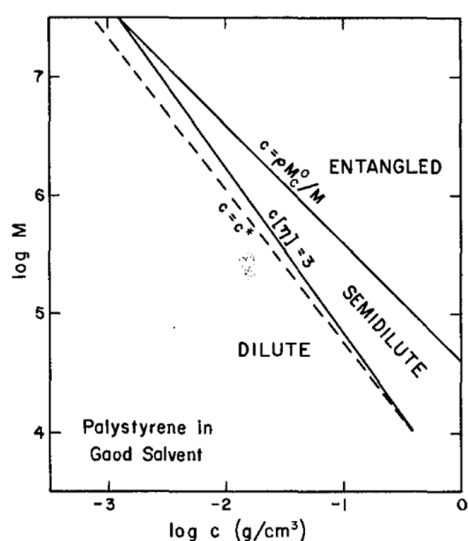


Figure n°II-22 : Les différents régimes dilué, semi-dilué et enchevêtré en fonction de la masse molaire et la concentration en échelle logarithmique, d'une solution de polystyrène avec un bon solvant. Issue de Ferry 1980.

La morphologie des films de polymères obtenue après une SPIES est ainsi le résultat complexe de la compétition entre des effets thermodynamiques et des effets cinétiques qui seront de plus en plus marqués à mesure que le solvant s'évapore.

III-d Séparation de phases secondaires

L'étude de Ebbens *et al.* a mis en évidence une **séparation de phases secondaire** dans les dernières secondes du processus. Cela consiste en de petites inclusions de la phase A dans un domaine composé d'une phase B [Ebbens *et al.* 2011]. Dans le processus de séparation de

phases après la déstabilisation et fragmentation des couches liquides en étape intermédiaire du modèle d'Heriot et Jones, une matrice d'une phase riche en A avec une part résiduelle de B et des domaines composés d'une phase riche en B avec des parts résiduelles de A, se forment. A mesure que le solvant s'évapore, les phases deviennent instables et se séparent de nouveau. Néanmoins, le taux de solvant étant devenu faible, la mobilité des chaînes polymère est réduite et les parts résiduelles de B et de A respectivement dans les phases riches en A et B, se figent formant une séparation de phases secondaire. Cette séparation de phases secondaire peut être néfaste à la création de masque de gravure en formant des résidus dans les ouvertures qui réduiraient l'accessibilité au substrat ou en créant une fine porosité dans la matrice qui perdrait son caractère imperméable.

Une séparation de phase secondaire a été observée pour le système PS-PLA par Leung *et al.* Pour cela, ils ont utilisé de l'X-PEEM : une méthode de microscopie électronique caractérisant la photoémission d'un matériau sous excitation par rayons X. Ils ont mesuré systématiquement du PS dans les régions de PLA et inversement du PLA dans les régions de PS sur des films obtenus par dépôt spin-coating de solution diluée à base de dichlorométhane [Leung *et al.* 2009]. La résolution surfacique de cette méthode est de 4 nm et est donc relativement fine mais l'épaisseur de la couche pouvant être analysée n'est que de 10 nm. Cette technique est donc réservée à l'analyse de surface. Même si les résultats de cette étude dépeignent qu'il y a systématiquement une séparation de phase secondaire, l'étude suggère qu'il est possible de purifier les domaines via des recuits thermiques.

Des structures de films peuvent être issues de séparation de phases latérales, verticales mais peuvent aussi être une combinaison des deux avec des domaines recouverts d'une couche continue [Mrdenovic *et al.* 2022]. Une séparation de phases secondaire peut également se former. Une étude des différentes morphologies des films est donc nécessaire pour comprendre leur formation. Cette compréhension servira ensuite à choisir judicieusement les paramètres expérimentaux et favoriser une séparation de phases latérale afin de créer des masques imperméables et donnant clairement accès au substrat pour la gravure chimique et électrochimique du silicium.

Conclusion de la partie III

Cette troisième partie a tout d'abord détaillé les phénomènes complexes régissant un dépôt par spin-coating de mélanges de polymères. Les principaux modèles de SPIES dans le cas d'un mélange de deux polymères dans un solvant, déposé par spin-coating ont ensuite été détaillées. Ces études ont exposé la complexité des phénomènes mis en jeu. Parmi les modèles évoqués, celui d'Heriot et Jones fait consensus au sein de la communauté scientifique. Une étape transitoire liquide y est exposée et consiste en deux couches liquide-liquide superposées composées d'une phase riche en l'un et l'autre polymère [Heriot and Jones 2005]. Il existe alors un gradient de concentration provenant de l'évaporation du solvant qui n'est pas compensée par la diffusion du solvant dans l'épaisseur du film. Ces couches transitoires peuvent être déstabilisées et fragmentées par effet de convection de Marangoni. Les domaines résultant se réarrangent de manière à abaisser leur énergie interfaciale et peuvent modifier leur composition par diffusion et peuvent coalescer. Ces changements de morphologie sont contraints par l'évaporation du solvant plus ou moins rapide et par la mobilité des chaînes de polymères dictée par la concentration de la solution, l'affinité solvant-polymère mais aussi la longueur de chaîne.

Les effets cinétiques, qui peuvent s'opposer à la séparation de phases ont ensuite été décrits. Enfin la séparation de phases secondaire, qui pourrait être un problème pour l'élaboration de masques a été expliquée.

Les effets simultanés de tous les paramètres expérimentaux parfois antagonistes, résumés en Tableau n°II-1, font de la SPIES dans un mélange de polymères déposé par spin-coating, un phénomène complexe. Il est donc nécessaire d'analyser la structure des films au cas par cas en prenant en considération leurs conditions expérimentales, pour proposer des mécanismes de formation cohérent avec la littérature.

De récents essais de modélisation ont été réalisés mais ils ne restent valables que dans des conditions spécifiques sans pouvoir être généralisés [Romay *et al.* 2021; Wang *et al.* 2024].

Tableau n°II-1 : Résumé des effets des différents paramètres expérimentaux sur la morphologie des films polymères obtenus par SPIES dans un mélange de deux polymères dans un solvant commun déposé par spin-coating pour la création de masques de gravure chimique et électrochimique du silicium après extraction sélective d'un des deux polymères

Paramètre		Effets sur la morphologie du film polymères	Références
Affinités	Solvant-substrat	L'affinité préférentielle solvant-substrat par rapport à l'affinité polymère-substrat favorise la formation d'agrégats hétérogènes de polymère. Des films homogènes sont favorisés dans le cas d'une affinité préférentielle polymère-substrat par rapport à l'affinité substrat-solvant ou dans le cas où les affinités sont équivalentes.	[Petri 2002]
	Polymère-substrat	Une affinité préférentielle du substrat pour un des deux polymères favorise la formation de couche de mouillage à l'interface avec le substrat ou à la surface du film (séparation de phases verticale) ou favorise une séparation de phases latérale dans le cas d'affinités polymères-substrat similaires	[Walheim <i>et al.</i> 1997]
	Entre polymères	Une incompatibilité importante des polymères (paramètre d'interaction de Flory-Huggins important) favorise une séparation de phase	[Zeman and Patterson 1972]
	Polymère-solvant	Une différence entre les affinités polymère-solvant augmente l'instabilité thermodynamique du système ternaire. et conditionne les différences de hauteur des domaines formés dans la morphologie finale	[Zeman and Patterson 1972] [Walheim <i>et al.</i> 1997]
Vitesse d'évaporation du solvant		Une évaporation rapide favorise une séparation de phases latérale. Une évaporation intermédiaire favorise l'apparition de stries radiales et de cellules polygonales. Une évaporation lente du solvant favorise une séparation de phase verticale. La taille des domaines est augmentée par les évaporations lentes qui permettent l'existence de phénomènes de diffusion après que l'interface liquide-liquide soit déstabilisée et fragmentée.	[Mokarian-Tabari <i>et al.</i> 2010] [Rehg and Higgins 1992] [H. Zhang and Takeoka 2012] [Vital 2017]

Masses molaires des polymères	L'augmentation des masses molaires provoque l'augmentation de l'épaisseur du film. L'augmentation de l'épaisseur du film provoque l'augmentation du diamètres moyens des ouvertures de masques et leur dispersion. L'augmentation de la masse molaire favorise la séparation de phase d'un point de vue thermodynamique mais peut provoquer des recouvrements voire des enchevêtrements de chaînes qui s'opposent à la séparation de phase (effets antagonistes)	[Vital 2017] [Graessley 1980 ; Ferry 1980].
Ratio massique des polymères en mélange	Lorsque le ratio polymère extractible/polymère matrice diminue, le diamètre des ouvertures diminue.	[H. Zhang <i>et al.</i> 2016]
Concentration globale de la solution	L'augmentation de la concentration provoque l'augmentation linéaire de l'épaisseur du film. L'augmentation de l'épaisseur du film provoque l'augmentation du diamètres moyens des ouvertures de masques. L'augmentation de la concentration peut provoquer un recouvrement voire un enchevêtrement des chaînes de polymères qui s'oppose à la séparation de phase.	[Vital 2017] [Perrin and Hourdet 1997]
Vitesse de rotation du spin-coater	L'augmentation de la vitesse de rotation réduit l'épaisseur du film et réduit le diamètre moyen des domaines. L'augmentation de la vitesse de rotation accélère l'évaporation du solvant et agit comme une trempe thermique.	[Walheim <i>et al.</i> 1997 ; H. Zhang <i>et al.</i> 2016 ; Vital 2017] [Dalnoki-Veress <i>et al.</i> 1997]

Conclusion

Ce second chapitre était décliné en trois parties. La première avait pour vocation à recenser les méthodes de structuration de polymères pour des applications de masquage. Il a été mis en évidence que la méthode la plus facile à mettre en œuvre est la séparation de phases induite par évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de polymères. Cette méthode nécessite peu de matériels si ce n'est une plaque d'agitation magnétique et un spin-coater, largement répandu dans les laboratoires.

La deuxième partie de ce chapitre avait pour objectif de rappeler les lois thermodynamiques régissant la miscibilité des polymères et leurs affinités dans un solvant ainsi que les phénomènes de séparation de phases. Pour simplifier la compréhension, le cas d'un unique polymère dans un solvant a d'abord été étudié puis un second polymère a été ajouté à la réflexion, introduisant avec lui les diagrammes ternaires.

La dernière partie de ce chapitre était dédiée aux exemples de la littérature d'études de SPIES dans des mélanges de polymère/solvant, notamment lors de procédés de dépôt par spin-coating. Dans ce cas, l'évaporation du solvant conduit à une déstabilisation thermodynamique du mélange ternaire. En dessous d'une concentration critique en solvant, le mélange se sépare en deux phases, par un mécanisme qui est fortement influencé par la présence des interfaces et par la géométrie du système (film mince). Les principaux mécanismes et modèles ont été exposés. Le modèle d'Heriot et Jones est le modèle globalement admis aujourd'hui par la communauté. Il permet d'expliquer la formation de films polymères présentant une séparation de phase verticale ou latérale au regard des forces en compétition dans le système. Les forces visqueuses, amplifiées par une haute concentration et de longues chaînes viennent à l'encontre d'une déstabilisation des couches intermédiaires liquides par effet de Marangoni. Cet effet de Marangoni est présent lors de fort gradient de concentration et est donc exacerbé avec les solvants qui s'évaporent rapidement et est très faible pour les solvants qui s'évaporent lentement. La vitesse d'évaporation du solvant est ainsi de prime importance puisqu'elle façonne le mécanisme de séparation de phase. Un compromis doit toutefois être déterminé pour la vitesse d'évaporation du solvant qui doit être assez rapide pour permettre la déstabilisation de l'interface liquide-liquide en étape intermédiaire du modèle d'Heriot et Jones, mais aussi assez lente pour permettre aux domaines de s'arranger et définir. Un compromis doit également être déterminé pour la masse molaire du polymère qui accroît thermodynamiquement l'immiscibilité du mélange (favorise la séparation des chaînes) tout en réduisant cinétiquement la mobilité des chaînes (et donc leur disposition à se séparer).

La complexité du phénomène de SPIES dans un mélange de polymères déposé par spin-coating, réside dans la multiplicité des paramètres qui agissent simultanément. L'objectif de ces travaux de thèse est d'optimiser ces paramètres afin de former des films minces de polymères sur un substrat de silicium, présentant une séparation de phases latérale régulière. Une solubilisation sélective d'un des deux polymères permettra l'ouverture du film et la création d'un masque afin de localiser la gravure chimique et électrochimique du silicium.

Bibliographie

- Aguilar, Ramón Gómez, and Jaime Ortiz López. 2011. 'Low Cost Instrumentation for Spin-Coating Deposition of Thin Films in an Undergraduate Laboratory' vol.5 n.2.
- Bekki, S, M Vignes-Adler, E Nakache, and P. M Adler. 1990. 'Solutal Marangoni Effect: I. Pure Interfacial Transfer'. *Journal of Colloid and Interface Science* vol.140 n.2 p.492–506.
- Benazzouz. 2014. 'Approches Comparées Des Paramètres de Hansen et Du Modèle COSMO-RS Pour l'étude Des Phénomènes de Solubilisation Application à La Caractérisation et à La Valorisation Des Agro-Solvants' PhD Thesis, Université de Lille 1.
- Bornside, D. E., C. W. Macosko, and L. E. Scriven. 1989. 'Spin Coating: One-dimensional Model'. *Journal of Applied Physics* vol.66 n.11 p.5185–5193.
- Bouyer, Denis, Catherine Faur, and Céline Pochat. 2011. 'Procédés d'élaboration de membranes par séparation de phases'. *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*.
- Chang, Chao-Ching, Chia-Ling Pai, Wen-Chang Chen, and Samson A. Jenekhe. 2005. 'Spin Coating of Conjugated Polymers for Electronic and Optoelectronic Applications'. *Thin Solid Films* vol.479 n.1–2 p.254–260.
- Chen, Yong. 2006. 'Nanoimpression et nanomoulage'. *Nanosciences et nanotechnologies*.
- Dalnoki-Veress, K., J.A. Forrest, J.R. Stevens, and J.R. Dutcher. 1997. 'Phase Separation Morphology of Spin-Coated Polymer Blend Thin Films'. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications* vol.239 n.1–3 p.87–94.
- Darmois, E. 1943. 'La thermodynamique des solutions'. *Journal de Physique et le Radium* vol.4 n.7 p.129–42.
- Dong, Renhao, Junlin Yan, Hongmin Ma, Yu Fang, and Jingcheng Hao. 2011. 'Dimensional Architecture of Ferrocenyl-Based Oligomer Honeycomb-Patterned Films: From Monolayer to Multilayer'. *Langmuir* vol.27 n.14 p.9052–9056.
- Donie, Yidenekachew J., Yingxuan Yuan, Isabel Allegro, Fabian Schackmar, Ihteaz M. Hossain, Robert Huber, Julie Roger, Ulrich W. Paetzold, Guillaume Gomard, and Uli Lemmer. 2022. 'A Self-Assembly Method for Tunable and Scalable Nano-Stamps: A Versatile Approach for Imprinting Nanostructures'. *Advanced Materials Technologies* vol.7 n.6 p.2101008.
- Ebbens, Stephen, Richard Hodgkinson, Andrew J. Parnell, Alan Dunbar, Simon J. Martin, Paul D. Topham, Nigel Clarke, and Jonathan R. Howse. 2011. 'In Situ Imaging and Height Reconstruction of Phase Separation Processes in Polymer Blends during Spin Coating'. *ACS Nano* vol.5 n.6 p.5124–5131.
- Extrand, Charles W. 1994. 'Spin Coating of Very Thin Polymer Films'. *Polymer Engineering & Science* vol.34 n.5 p.390–394.
- Fedors, Robert F. 1974. 'A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids'. *Polymer Engineering and Science* vol.14 n.2 p.147–154.
- Ferry, John D. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Third edition. New York Chichester Brisbane Toronto Singapore: John Wiley & Sons.
- Fontanille, Michel, and Yves Gnanou. 2014. *Chimie et Physico-Chimie Des Polymères Ed. 3*. Dunod.
- Gennes, Pierre-Gilles de. 1979. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press.
- Graessley, W. 1980. 'Polymer Chain Dimensions and the Dependence of Viscoelastic Properties on Concentration, Molecular Weight and Solvent Power'. *Polymer* vol.21 n.3 p.258–262.
- Han, Eunghak, and Padma Gopalan. 2010. 'Cross-Linked Random Copolymer Mats As Ultrathin Nonpreferential Layers for Block Copolymer Self-Assembly'. *Langmuir* vol.26 n.2 p.1311–1315.
- Hansen, Charles M. 2004. '50 Years with Solubility Parameters—Past and Future'. *Progress in Organic Coatings* vol.51 n.1 p.77–84.
- Heriot, Sasha Y., and Richard A. L. Jones. 2005. 'An Interfacial Instability in a Transient Wetting Layer Leads to Lateral Phase Separation in Thin Spin-Cast Polymer-Blend Films'. *Nature Materials* vol.4 n.10 p.782–786.
- Hiemenz, Paul C., and Timothy P. Lodge. 2007. *Polymer Chemistry*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press.

- Hoy, K.L. 1989. 'Solubility Parameter as a Design Parameter for Water Borne Polymers and Coatings'. *Journal of Coated Fabrics* vol.19 n.1 p.53–67.
- Huang, Cheng, Markus Moosmann, Jiehong Jin, Tobias Heiler, Stefan Walheim, and Thomas Schimmel. 2012. 'Polymer Blend Lithography: A Versatile Method to Fabricate Nanopatterned Self-Assembled Monolayers'. *Beilstein Journal of Nanotechnology* vol.3 p.620–628.
- Huang, E., L. Rockford, T. P. Russell, and C. J. Hawker. 1998. 'Nanodomain Control in Copolymer Thin Films'. *Nature* vol.395 n.6704 p.757–758.
- Jeong, Hyun-Seok, Jin Hee Noh, Chu-Gyun Hwang, Sang Ho Kim, and Sang-Young Lee. 2010. 'Effect of Solvent-Nonsolvent Miscibility on Morphology and Electrochemical Performance of SiO_2 /PVdF-HFP-Based Composite Separator Membranes for Safer Lithium-Ion Batteries'. *Macromolecular Chemistry and Physics* vol.211 n.4 p.420–425.
- John W Cahn. 1961. 'On Spinodal Decomposition'. *Acta Metallurgica*, vol.9 n.9 p.795-801.
- Kennemur, Justin G., Marc A. Hillmyer, and Frank S. Bates. 2012. 'Synthesis, Thermodynamics, and Dynamics of Poly(4- *Tert* -Butylstyrene- *b* -Methyl Methacrylate)'. *Macromolecules* vol.45 n.17 p.7228–7236.
- Keshavarz, Leila, Milad Asgarpour Khansary, and Saeed Shirazian. 2015. 'Phase Diagram of Ternary Polymeric Solutions Containing Nonsolvent/Solvent/Polymer: Theoretical Calculation and Experimental Validation'. *Polymer* vol.73 p.1–8.
- Kim, Seyong, Hyun Suk Wang, Youngson Choe, Soo-Hyung Choi, and Joona Bang. 2016. 'Controlling the Microdomain Orientation in Block Copolymer Thin Films via Cross-Linkable Random Copolymer Neutral Layer'. *Polymer Journal* 48 (4): 333–40. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.9>.
- Kim, S. H., M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, and T. P. Russell. 2004. 'Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation'. *Advanced Materials* vol.16 n.3 p.226–231.
- Kistler, Stephan F., and Peter M. Schweizer, eds. 1997. *Liquid Film Coating*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Krevelen, D. W. van, and K. te Nijenhuis. 2009. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. 4th, completely rev. ed ed. Amsterdam: Elsevier.
- Kulsreshath, M., A. Vital, P. Lefauchaux, C. Sinturel, T. Tillocher, M. Vayer, M. Boufnichel, and R. Dussart. 2018. 'High Aspect Ratio Etched Sub-Micron Structures in Silicon Obtained by Cryogenic Plasma Deep-Etching through Perforated Polymer Thin Films'. *Micro and Nano Engineering* vol.1 p.42–48.
- Laffite, G., M. Roumanie, C. Gourgon, C. Perret, J. Boussey, and P. Kleimann. 2011. 'Formation of Submicrometer Pore Arrays by Electrochemical Etching of Silicon and Nanoimprint Lithography'. *Journal of the Electrochemical Society* vol.158p .D10.
- Lehmann, V., and U. Grüning. 1997. 'The Limits of Macropore Array Fabrication'. *Thin Solid Films* vol.297 n.1–2 p.13–17.
- Leibler, Ludwik. 1980. 'Theory of Microphase Separation in Block Copolymers'. *Macromolecules* vol.13 n.6 p.1602–1617.
- Leung, Bonnie O., Adam P. Hitchcock, John L. Brash, Andreas Scholl, and Andrew Doran. 2009. 'Phase Segregation in Polystyrene–Polylactide Blends'. *Macromolecules* vol.42 n.5 p.1679–1684.
- Lindvig, Thomas, Michael L Michelsen, and Georgios M Kontogeorgis. 2002. 'A Flory–Huggins Model Based on the Hansen Solubility Parameters'. *Fluid Phase Equilibria* vol.203 n.1–2 p.247–260.
- Lodge, Timothy, and Paul C. Hiemenz. 2020. *Polymer Chemistry*. Third edition. Boca Raton London New York: CRC Press.
- Mendoza, Cesar, Viraj Pratap Nirwan, and Amir Fahmi. 2023. 'Nanofabrication of Hybrid Nanomaterials: Macroscopically Aligned Nanoparticles Pattern via Directed Self-assembly of Block Copolymers'. *Journal of Applied Polymer Science* vol.140 n.5 p.e53409.
- Michels, Jasper J., and Ellen Moons. 2013. 'Simulation of Surface-Directed Phase Separation in a Solution-Processed Polymer/PCBM Blend'. *Macromolecules* vol.46 n.21 p.8693–8701.

- Miquelard-Garnier, Guillaume, and Sébastien Roland. 2016. 'Beware of the Flory Parameter to Characterize Polymer-Polymer Interactions: A Critical Reexamination of the Experimental Literature'. *European Polymer Journal* vol.84 p.111–124.
- Mokarian-Tabari, P., M. Geoghegan, J. R. Howse, S. Y. Heriot, R. L. Thompson, and R. A. L. Jones. 2010. 'Quantitative Evaluation of Evaporation Rate during Spin-Coating of Polymer Blend Films: Control of Film Structure through Defined-Atmosphere Solvent-Casting'. *The European Physical Journal E* vol.33 n.4 p.283–289.
- Mrdenovic, Abbot, Mougél, Su, Kumar, and Zenobi. 2022. 'Visualizing Surface Phase Separation in PS-PMMA Polymer Blends at the Nanoscale'. *ACS Applied Materials & Interfaces* vol.14 p.24938–24945.
- Mulder, Marcel. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Negi, Vikas, Olga Wodo, Jacobus J. Van Franeker, René A. J. Janssen, and Peter A. Bobbert. 2018. 'Simulating Phase Separation during Spin Coating of a Polymer–Fullerene Blend: A Joint Computational and Experimental Investigation'. *ACS Applied Energy Materials* vol.1 n.2 p.725–735.
- Nguyen, Thi Hoa. 2013. 'Films minces de copolymères à blocs pour la réalisation de gabarits à porosité contrôlée' PhD Thesis, Université d'Orléans.
- Nilsson, Svante, Andrzej Bernasik, Andrzej Budkowski, and Ellen Moons. 2007. 'Morphology and Phase Segregation of Spin-Casted Films of Polyfluorene/PCBM Blends'. *Macromolecules* vol.40 n.23 p.8291–8301.
- Noshay, Allen, and James E. McGrath. 2013. *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*. Elsevier.
- Ouk Kim, Sang, Harun H. Solak, Mark P. Stoykovich, Nicola J. Ferrier, Juan J. De Pablo, and Paul F. Nealey. 2003. 'Epitaxial Self-Assembly of Block Copolymers on Lithographically Defined Nanopatterned Substrates'. *Nature* vol.424 n.6947 p.411–414.
- Park, Sunghak, Luhao Liu, Çayan Demirkir, Onno Van Der Heijden, Detlef Lohse, Dominik Krug, and Marc T. M. Koper. 2023. 'Solutal Marangoni Effect Determines Bubble Dynamics during Electrocatalytic Hydrogen Evolution'. *Nature Chemistry* vol.15 n.11 p.1532–1540.
- Pennec, Aurélie Le. 2021. 'Développement de procédés de lithographie avancée par auto-assemblage de copolymères à blocs de haute résolution' PhD Thesis, Université de l'Université Grenoble Alpes.
- Perrin, Patrick, and Dominique Hourdet. 1997. 'Polymères en solution'.
- Petri, D. F. S. 2002. 'Characterization of Spin-Coated Polymer Films'. *Journal of the Brazilian Chemical Society* vol.13 n.5 p.695–699.
- Pino, Guillaume. 2021. 'Synthèse et auto-assemblage de copolymères à blocs à paramètre d'interaction de Flory-Huggins élevé', PhD Thesis, Université de Bordeaux.
- Qin, Shan, Hong Li, Wang Zhang Yuan, and Yongming Zhang. 2012. 'Fabrication of Polymeric Honeycomb Microporous Films: Breath Figures Strategy and Stabilization of Water Droplets by Fluorinated Diblock Copolymer Micelles'. *Journal of Materials Science* vol.47 n.19 p.6862–6871.
- Rehg, Timothy J., and G. Higgins. 1992. 'Spin Coating of Colloidal Suspensions'. *AIChE Journal* vol.38 n.4 p.489–501.
- Rodríguez-Hernández, Juan, and Edward Bormashenko. 2020. *Breath Figures: Mechanisms of Multi-Scale Patterning and Strategies for Fabrication and Applications of Microstructured Functional Porous Surfaces*. Cham: Springer International Publishing.
- Romay, Marta, Nazely Diban, and Ane Urtiaga. 2021. 'Thermodynamic Modeling and Validation of the Temperature Influence in Ternary Phase Polymer Systems'. *Polymers* vol.13 n.5 p.678.
- Sarrazin, Aurelien, Nicolas Posseme, Patricia Pimenta-Barros, Sebastien Barnola, Ahmed Gharbi, Maxime Argoud, Raluca Tiron, and Christophe Cardinaud. 2018. 'Block Copolymer Selectivity: A New Dry Etch Approach for Cylindrical Applications'. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* vol.36 n.4 p.041803.

- Sharma, Ekta, Reena Rathi, Jaya Misharwal, Bhavya Sinhmar, Suman Kumari, Jasvir Dalal, and Anand Kumar. 2022. 'Evolution in Lithography Techniques: Microlithography to Nanolithography'. *Nanomaterials* vol.12 n.16 p.2754.
- Sinturel, Christophe, Marylène Vayer, Michael Morris, and Marc A. Hillmyer. 2013. 'Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films'. *Macromolecules* vol.46 n.14 p.5399–5415.
- Small, P. A. 1953. 'Some Factors Affecting the Solubility of Polymers'. *Journal of Applied Chemistry* vol.3 n.2 p.71–80.
- Sreenivasan, S.V. 2017. 'Nanoimprint Lithography Steppers for Volume Fabrication of Leading-Edge Semiconductor Integrated Circuits'. *Microsystems & Nanoengineering* vol.3 n.1 p.17075.
- Stefanis, Emmanuel, and Costas Panayiotou. 2008. 'Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution Method'. *International Journal of Thermophysics* vol.29 n.2 p.568–585.
- Sukanek, Peter C. 1991. 'Dependence of Film Thickness on Speed in Spin Coating'. *Journal of The Electrochemical Society* vol.138 n.6 p.1712.
- Tallegas, Salomé, Thierry Baron, Guillaume Gay, Claire Aggrafeil, Billel Salhi, Thierry Chevolleau, Gilles Cunge, *et al.* 2013. 'Block Copolymer Technology Applied to Nanoelectronics'. *Physica Status Solidi c* vol.10 n.9 p.1195–1206.
- Tang, Yabing, Baojun Lin, Hanzhang Zhao, Tao Li, Wei Ma, and Han Yan. 2020. 'Significance of Dopant/Component Miscibility to Efficient N-Doping in Polymer Solar Cells'. *ACS Applied Materials & Interfaces* vol.12 n.11 p.13021–13028.
- Tiron, R., A. Gharbi, M. Argoud, X. Chevalier, J. Belledent, P. Pimmenta Barros, C. Navarro, *et al.* 2013. 'The Potential of Block Copolymer's Directed Self-Assembly for Contact Hole Shrink and Contact Multiplication'. In , edited by William M. Tong and Douglas J. Resnick, 868012. San Jose, California, USA.
- Toolan, Daniel T. W., and Jonathan R. Howse. 2013. 'Development of in Situ Studies of Spin Coated Polymer Films'. *J. Mater. Chem. C* vol.1 n.4 p.603–616.
- Tozar, Ali, Orkun Taşbozan, and Ali Kurt. 2021. 'Analytical Approximation for Cahn-Hilliard Phase-Field Model for Spinodal Decomposition of a Binary System'. *Journal of New Theory*, vol.36 p.11–17.
- Vital, Alexane. 2017. 'Elaboration de masques nano poreux de polymères et gravure profonde du silicium' PhD Thesis, Université d'Orléans.
- Vital, Alexane, Marylène Vayer, Thomas Tillocher, Rémi Dussart, Mohamed Boufnichel, and Christophe Sinturel. 2017. 'Morphology Control in Thin Films of PS:PLA Homopolymer Blends by Dip-Coating Deposition'. *Applied Surface Science* vol.393 p.127–133.
- Walheim, Stefan, Martin Böltau, Jürgen Mlynek, Georg Krausch, and Ullrich Steiner. 1997. 'Structure Formation via Polymer Demixing in Spin-Cast Films'. *Macromolecules* vol.30 n.17 p.4995–5003.
- Wang, Alexander, Samuel Chen, Matthew Chang, Evan Xie, Anthony Zhu, Adam Hansen, John Jerome, and Miriam Rafailovich. 2024. 'Utilizing Machine Learning to Model Interdependency of Bulk Molecular Weight, Solution Concentration, and Thickness of Spin Coated Polystyrene Thin Films'. Preprint. Chemistry.
- Weill, G. n.d. 'Thermodynamique des solutions de polymères'. *Bulletin de l'union des physiciens*.
- Zalusky, Andrew S., Roberto Olayo-Valles, Johanna H. Wolf, and Marc A. Hillmyer. 2002. 'Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Polylactide Block Copolymers'. *Journal of the American Chemical Society* vol.124 n.43 p.12761–12773.
- Zeman, L., and D. Patterson. 1972. 'Effect of the Solvent on Polymer Incompatibility in Solution'. *Macromolecules* vol.5 n.4 p.513–516.
- Zhai, Yi, Chao Li, and Longcheng Gao. 2023. 'Degradable Block Copolymer-Derived Nanoporous Membranes and Their Applications'. *Giant* vol.16 p.100183.
- Zhang, Hong, Mao Fujii, Yosuke Okamura, Li Zhang, and Shinji Takeoka. 2016. 'Massive Fabrication of Polymer Microdiscs by Phase Separation and Freestanding Process'. *ACS Applied Materials & Interfaces* vol.8 n.25 p.16296–16302.

- Zhang, Hong, and Shinji Takeoka. 2012. 'Morphological Evolution within Spin-Cast Ultrathin Polymer Blend Films Clarified by a Freestanding Method'. *Macromolecules* vol.45 n.10 p.4315–4321.
- Zhang, Xiaojiang, Kenneth D. Harris, Nathanael L. Y. Wu, Jeffrey N. Murphy, and Jillian M. Buriak. 2010. 'Fast Assembly of Ordered Block Copolymer Nanostructures through Microwave Annealing'. *ACS Nano* vol.4 n.11 p.7021–7029.
- Zhu, Yingdan, Ruilong Sheng, Ting Luo, Hui Li, Jingjing Sun, Shengdian Chen, Wenyan Sun, and Amin Cao. 2011. 'Honeycomb-Structured Films by Multifunctional Amphiphilic Biodegradable Copolymers: Surface Morphology Control and Biomedical Application as Scaffolds for Cell Growth'. *ACS Applied Materials & Interfaces* vol.3 n.7 p.2487–2495.

CHAPITRE III :

Matériel et méthodes

Table des matières

Introduction du chapitre	103
I- Matériaux	104
II- Préparation des solutions de polymères.....	106
III- Dépôt des solutions et post-traitements	107
III-a Préparation des échantillons.....	107
III-b Méthode de dépôt	107
III-c Post-traitements des échantillons.....	108
i- Exposition à des vapeurs de solvant.....	108
ii- Recuits thermiques.....	108
IV- Gravures des échantillons.....	109
IV-a Dispositif de gravure électrochimique	109
IV-b Dispositif de gravure MaCE (Metal assisted Chemical Etching).....	110
IV-c Gravure alcaline : initiation de macropores et révélation des zones poreuses	111
V- Caractérisation	112
V-a Mesures des épaisseurs de films d'homopolymères	112
i- Réflectométrie.....	112
ii- Ellipsométrie.....	113
V-b Imagerie	114
i- Imagerie optique.....	114
ii- AFM : Microscopie à force atomique.....	114
iii- MEB : Microscopie électronique à balayage.....	115
V-c Mesure d'énergie de surface par angle de goutte	116
Conclusion	119
Bibliographie.....	120

Introduction du chapitre

Le premier chapitre a permis de détailler les voies de formation du silicium poreux ainsi que ses spécificités. L'objectif de cette thèse est de localiser la formation du silicium via des masques polymères élaborés par séparation de phases induite par évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de polymères en solution, déposé par spin-coating, suivie d'une extraction sélective. Cette méthode de structuration simple à mettre en place mais mettant en jeu des phénomènes physiques complexes, a été détaillée en chapitre n°2.

Ce troisième chapitre vise à expliciter les produits, le matériel et les méthodes utilisés dans cette thèse afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Les matériaux seront tout d'abord recensés. Ensuite la méthode de préparation des solutions de polymères sera détaillée. Le dépôt des solutions et les possibles post-traitements seront explicités par la suite. Puis les conditions des différentes gravures seront décrites. Enfin les différentes caractérisations seront précisées.

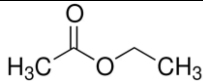
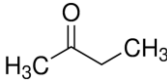
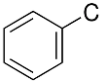
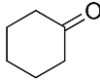
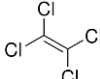
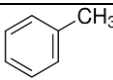
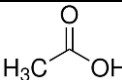
I- Matériaux

Les polymères utilisés dans cette étude sont répertoriés dans le Tableau n°III-1. Les acides, solvants et autres produits utilisés sont référencés dans le Tableau n°III-2. Tous les produits sont utilisés sans purification.

Tableau n°III-1 : Liste des polymères et de leurs caractéristiques

Nom	Abréviation	Formule	N° CAS	Fournisseur et référence	Caractéristiques et remarques
Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)	PVDF-HFP		9011-17-0	Sigma-Aldrich 427187	Pas de masse molaire indiquée ni les proportions des motifs VDF et HFP
THV DYNEON 221 AZ®	THV		25190-89-0	3M ID 7100090861	Pas de masse molaire indiquée
Poly (chlorure de vinyle)	PVC		9002-86-2	Sigma-Aldrich 389293	$\overline{M}_n = 99\,000\text{ g.mol}^{-1}$
Polystyrène	PS		9003-53-6	Sigma-Aldrich 331651	$\overline{M}_w = 35\,000\text{ g.mol}^{-1}$
				Sigma-Aldrich 430102	$\overline{M}_w = 192\,000\text{ g.mol}^{-1}$
				Sigma-Aldrich 441147	$\overline{M}_w = 350\,000\text{ g.mol}^{-1}$ et $\overline{M}_n = 170\,000\text{ g.mol}^{-1}$
Poly (vinyle acétate)	PVAc		9003-20-7	Sigma-Aldrich 189480	$\overline{M}_w = 100\,000\text{ g.mol}^{-1}$
Poly (acide D, L-lactique)	PLA		106989-11-1	Sigma Aldrich 764620	$\overline{M}_n = 10\,000\text{ g.mol}^{-1}$
				PolyScitech AP002	$\overline{M}_n \cong 30\,000\text{ g.mol}^{-1}$ $\overline{M}_n = 25\,000 - 35\,000\text{ g.mol}^{-1}$ Terminaison ester
				PolyScitech AP072	$\overline{M}_n \cong 90\,000\text{ g.mol}^{-1}$ $\overline{M}_n = 85\,000 - 95\,000\text{ g.mol}^{-1}$ Terminaison ester

Tableau n°III-2 : Liste des acides, solvants et autres produits

Nom	Abréviation	Formule	N° CAS	Fournisseur et référence	Caractéristiques et remarques
Acétate d'éthyle	EtOAc		141-78-6	Sigma-Aldrich 319902	Pureté ≥ 99,5 %
Butan-2-one	MEK		78-93-3	Sigma-Aldrich 360473	Pureté ≥ 99,0 %
Chlorobenzène	CB		108-90-7	Sigma-Aldrich 8017911000	Pureté ≥ 99,0 %
Cyclohexanone	CH		108-94-1	Sigma-Aldrich C102180	Pureté ≥ 99,8 %
Tétrahydrofurane	THF		109-99-9	Sigma-Aldrich 401757	Pureté ≥ 99,9 %
Tétrachloroéthylène	TCE		127-18-4	Sigma-Aldrich 251402	Pureté ≥ 99,5 %
Toluène			108-88-3	Sigma-Aldrich 244511	Anhydre, Pureté ≥ 99,8%
Acide fluorhydrique		HF	7664-39-3	CMC Materials 133680	Concentration 50%
Acide acétique	AA		64-19-7	CMC Materials 126463	Concentration 99%
Acide nitrique		HNO ₃	7697-37-2	CMC Materials 126737	Concentration 69,5%
Peroxyde d'hydrogène		H ₂ O ₂	7722-84-1	TECHNIC France PN ST :2CAC0961	Concentration 30%
Nitrate d'argent		AgNO ₃	7761-88-8	VWR Chemicals 30471.294	Concentration molaire 1mol/L
Hydroxyde de potassium		KOH	1310-58-3	Honeywell 221473	Pureté ≥ 85%

II- Préparation des solutions de polymères

La préparation des films polymères incluant la solubilisation des polymères et le dépôt des solutions par spin-coating, a été effectuée dans une salle blanche classe 100. Dans cet environnement, il fait constamment 22°C avec un taux d'hydrométrie de $42 \pm 2\%$.

Les polymères sous forme solide : granules ou poudres, sont déposés dans un flacon et pesés avec une balance d'analyse ABT 120-5DM de la marque KERN®. Cette balance a une capacité de charge minimale de 1 mg avec une précision de $\pm 0,1$ mg et est placée sur une plaque de marbre épaisse afin de minimiser les vibrations environnantes.

La quantité de solvant est calculée puis ajoutée en fonction de la concentration visée en mg/mL, en se basant sur les densités des solvants indiquées par le fabricant. L'introduction du solvant est réalisée de sorte que le solvant ne soit pas exposé en dehors de la sorbonne. Sauf mention contraire, la concentration utilisée dans l'étude est 30 mg/mL.

La solution solvant-polymère(s) est agitée à minima deux heures par un agitateur magnétique à température ambiante de la salle blanche. La solution obtenue doit être totalement transparente. Dans le cas contraire, le solvant est fortement soupçonné d'être un mauvais solvant du polymère.

Les mélanges de polymères étudiés par dans cette étude sont le PS/PVAc et le PS/PLA. Sauf mention particulière, les mélanges de polymères sont généralement effectués à 70% en masse de PS et 30% en masse de PLA ou de PVAc. Les densités du PS et du PLA et du PVAc sont respectivement : $d_{PS} = 1,02$, $d_{PLA} = 1,18$ et $d_{PVAc} = 1,18$. Pour un mélange à 70% en masse de PS et 30% en masse de PLA ou de PVAc, les proportions volumiques sont de 73% et 27%.

Les tests de solubilité mentionnés en première partie du chapitre n°4, consistent d'abord en un filtrage des solvants en déposant une goutte du solvant étudié sur un film mince de polymère. Cette goutte est ensuite soufflée par un flux d'air comprimé. La surface du film mince est ensuite étudiée en microscopie optique. Si la surface du film de polymère est intègre, le solvant est classé comme non-solvant du polymère. En revanche, si la surface du polymère est altérée ou retirée, un second test de solubilité est réalisé en préparant une solution de ce polymère avec ce solvant à 30 mg/mL. La solution est agitée pendant 2h sans chauffage. Si un film mince continu et homogène est obtenu par spin-coating avec cette solution, le solvant est considéré comme un bon solvant du polymère. Par contre, si la solution obtenue ne permet pas d'obtenir des films minces continus homogènes, le solvant est considéré comme étant un mauvais solvant du polymère.

Ces tests sont effectués hors de l'environnement salle blanche aux prémices de l'étude. C'est la raison pour laquelle certains solvants non-autorisés dans un tel environnement ont été utilisés afin de tester d'autres solvants qui eux, sont tolérés dans cet environnement de travail. L'extraction sélective du PS a également été faite en dehors de la salle blanche car elle nécessite du TCE, non-autorisé sans extraction appropriée.

III- Dépôt des solutions et post-traitements

III-a Préparation des échantillons

Les substrats utilisés dans cette étude sont issus de plaquettes de silicium, plus communément appelées wafers. Ces plaquettes sont fournies par MEMC Electronic Materials S.p.A[®]. Sauf indication particulière, elles sont dopées p⁺ au bore avec une résistivité de 0,01-0,02 mΩ.cm. Les plaquettes sont orientées <100>, d'une épaisseur de 508 ± 15 µm et polies en face avant (face sur laquelle la couche poreuse est formée). Les wafers sont désoxydés en les plongeant dans un bain d'acide fluorhydrique à 50%, rincés à l'eau déionisée par un QDR (« Quick Dump Rinse » : Rinçage par immersion rapide) puis séchés au diazote de sorte que seul un oxyde natif de quelques nm soit présent à la surface du substrat. Les plaquettes sont ensuite sciées en carrés de 1,5 cm de côté.

Les substrats ainsi obtenus sont rincés à l'acétone et à l'isopropanol puis séchés sous diazote avant le dépôt du masque polymère.

III-b Méthode de dépôt

Les dépôts sont réalisés grâce à un spin-coater RC 8 de la marque SUSS MicroTec[®], placé en salle blanche, compatible avec des échantillons centimétriques jusqu'à des wafers 6 pouces (Figure n°III-1).

Le dépôt se déroule en plusieurs étapes successives : l'échantillon est tout d'abord placé sur un support aspirant, maintenant l'échantillon par le vide. Le support est mis en rotation à 10 tours/min avec le capot du spin-coater ouvert, afin de vérifier que l'échantillon est bien maintenu et bien centré sur le support. Une fois cette vérification faite, la rotation s'arrête et une certaine quantité de solution est placée au centre de l'échantillon. Il est admis que la quantité de résine ou de solution déposée au centre du substrat, doit recouvrir à minima 2/3 de la surface avant le début de la rotation pour garantir une couverture entière de l'échantillon. Le capot est ensuite refermé et le support est mis en rotation. Sauf mention contraire, la rotation est effectuée en deux phases : une première phase d'accélération à 3 000 rpm/s pendant 1s et une seconde phase à vitesse constante à 3000 rpm pendant 30s.

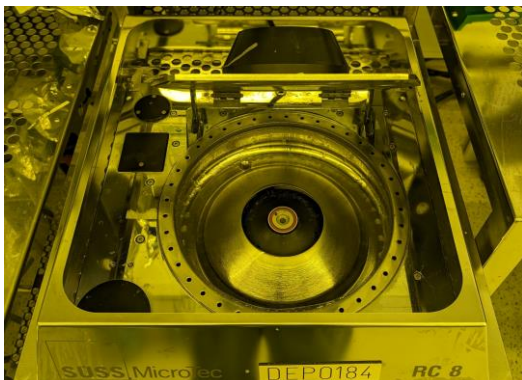


Figure n°III-1 : Photographie du spin-coater utilisé

III-c Post-traitements des échantillons

i- Exposition à des vapeurs de solvant

Un échantillon est placé sur un support contenu dans une enceinte dans laquelle ont été versé 2 mL de solvant. L'enceinte, le couvercle et le support sont constitués de PTFE. L'échantillon placé sur le support, n'est pas en contact avec le solvant, comme le représente la Figure n°III-2. L'exposition à des vapeurs de solvant s'effectue en refermant l'enceinte hermétiquement pendant un temps donné.

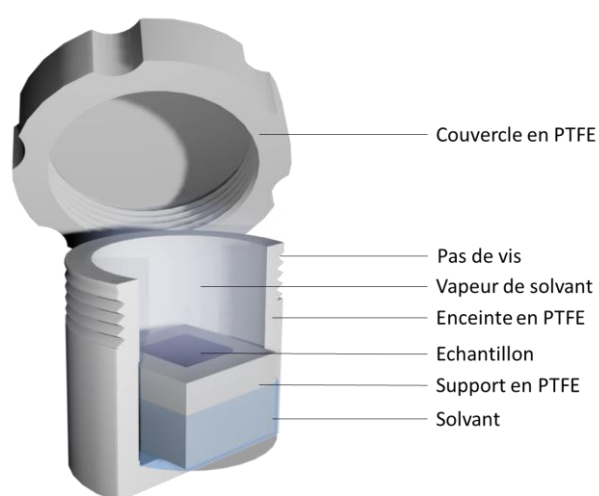


Figure n°III-2 : Représentation du dispositif d'exposition aux vapeurs de solvant (l'enceinte est présenté en coupe)

ii- Recuits thermiques

Les échantillons peuvent également être soumis à un recuit thermique en étant placés dans une étuve pour une température et un temps donné. L'étuve utilisée dans cette étude est une étuve Memmert UM300®.

IV- Gravures des échantillons

IV-a Dispositif de gravure électrochimique

Les gravures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule électrochimique comme l'illustre la Figure n°III-3. Cette cellule est un cylindre creux en PVDF avec une ouverture dans la partie inférieure d'un diamètre de 1 cm. Cette ouverture débouche sur l'échantillon à graver et est surmontée d'un joint EPDM pour assurer l'étanchéité du système. La face arrière de l'échantillon est accolée à une plaque de cuivre afin d'assurer un contact électrique. Cette face arrière ne doit donc pas être recouverte d'un matériau isolant électrique. Le tout est maintenu par un disque de PVDF vissé au cylindre.

Une fois le fond de la cellule hermétiquement fermé, l'électrolyte à base de HF est versé dans la cuve. La composition exacte de l'électrolyte employé sera précisée dans le chapitre n°5. La contre-électrode, un filament de platine, est partiellement immergée dans l'électrolyte. Les électrodes, le fil de platine et la plaque de cuivre sont reliées à un générateur de courant par des fils et des pinces crocodiles. Le générateur de courant utilisé est une source 2401 Keithley® 1A / 20V pilotée par LabView®.

Cette cellule est placée dans une sorbonne dédiée à la gravure électrochimique dans laquelle il y a un QDR (Quick Dump Rinse), un bac de rinçage par immersion rapide assurant que l'échantillon n'est plus contaminé au HF, une fois la gravure faite.

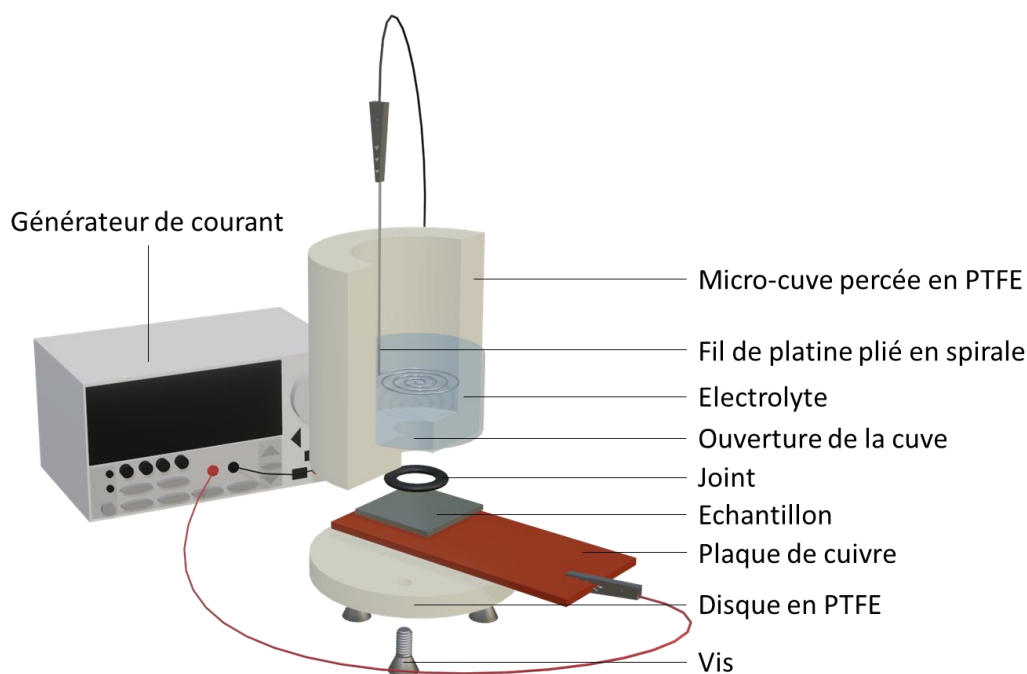


Figure n°III-3 : Représentation du dispositif de gravure électrochimique (cellule à réservoir unique présentée en coupe)

IV-b Dispositif de gravure MaCE (Metal assisted Chemical Etching)

La gravure chimique assistée par métal (MaCE), peut être effectuée par argent ou par or au laboratoire.

Le MaCE par argent consiste à immerger l'échantillon de silicium, recouvert ou non d'un masque polymère, dans une solution à base de nitrate d'argent et d'acide fluorhydrique. Cette solution est préparée avec 0,02 M de nitrate d'argent AgNO_3 et 4,8 M de HF (50% m.) massique. Le reste de la solution est de l'eau déionisée. L'échantillon est immergé dans cette solution pendant un temps donné, il est rincé à l'eau déionisée puis est ensuite immergé dans une seconde solution, composée d'acide nitrique HNO_3 69,5% diluée au tiers avec de l'eau déionisée pendant 5 min. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau déionisée puis séché sous azote. Lors de la gravure MaCE par argent, des dendrites métalliques se forment et constituent un agglomérat épais pareil à une éponge, autour de l'échantillon [Peng *et al.* 2002]. L'acide nitrique est employé pour dissoudre ces dendrites d'argent [Defforge *et al.* 2015].

Pour réaliser le MaCE par or, un dépôt de 10 nm d'or est tout d'abord effectué à l'aide d'un évaporateur MBE550S de la marque Plassys® (Figure n°III-4) sur des échantillons recouverts d'un masque ouvert polymère. Il est possible d'effectuer un lift-off en plongeant les échantillons dans un bécher de chlorobenzène pendant 5 min, dans un bac à ultrasons. Un lift-off est une méthode de structuration dans laquelle un matériau en couche mince est déposé sur un matériau sacrificiel présentant préalablement un motif. Après le dépôt, le matériau sacrificiel est dissout et détache en même temps des parties du matériau en couche mince, en lui transférant le motif.

Les conditions expérimentales d'Elnathan *et al.* ont ensuite été reproduites pour la préparation de la solution [Elnathan *et al.* 2015]. Celle-ci est ainsi composée de 4,8 M de HF (50% m.), 0,01 M de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et d'eau déionisée. L'échantillon est plongé dans cette solution pendant 1h puis rincé avec de l'eau déionisée. Ces gravures MaCE sont réalisées dans des béchers ou dans des cristallisoirs en PVDF ou PTFE selon les dimensions de l'échantillon.



Figure n°III-4 : Photographie de l'évaporateur
MBE550S Plassys®

IV-c Gravure alcaline : initiation de macropores et révélation des zones poreuses

Les solutions alcalines ont la propriété de graver le silicium de manière anisotrope [Zhang 2001]. L'orientation cristalline (100) est gravée plus rapidement que la direction (111) (Figure n°III-5). Les vitesses de gravure dépendent également de la concentration de la solution, de la température mais aussi de la présence ou non d'agitation [Zhang 2001].

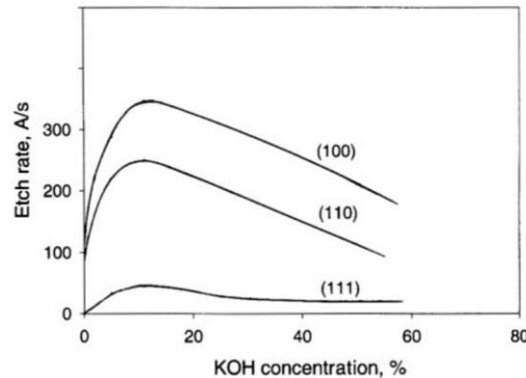


Figure n°III-5 : Vitesse de gravure du silicium par une solution de KOH en fonction de la concentration de la solution et en fonction de l'orientation cristalline du substrat. Issu de **Zhang 2001**

Les gravures alcalines peuvent être employées pour dissoudre une couche de silicium poreux. En effet, le silicium poreux présentant une grande surface spécifique sera gravé plus rapidement que le silicium non-poreux. Cette propriété est exploitée pour élaborer des couches sacrificielles ou encore pour révéler la morphologie d'une couche poreuse (Figure n°I-12 b en chapitre I).

V- Caractérisation

V-a Mesures des épaisseurs de films d'homopolymères

i- Réflectométrie

L'épaisseur de films de minces d'homopolymères est mesurée avec un réflectomètre F20 de Filmetrics® doté du logiciel FILMeasure®. La mesure non-destructive de la réflectance du matériau dans le domaine du visible entre 380 et 800 nm, permet de déterminer des épaisseurs de couches minces allant de 15 nm à 100 µm avec une précision de 5%. Au préalable, une calibration est faite en mesurant la réflectance du substrat de silicium avec sa couche d'oxyde natif. La courbe expérimentale obtenue de la réflectance en fonction de la longueur d'onde, est ensuite ajustée avec un modèle de Cauchy transparent pour déterminer l'épaisseur de films polymères.

Cette méthode de mesure a été également utilisée pour les mesures de gonflement aux solvants des polymères. Pour cela un dispositif identique au dispositif d'expositions aux vapeurs de solvant est utilisé, à l'exception que le couvercle présente un hublot en verre afin de laisser passer le faisceau et d'effectuer les mesures (Figure n°III-6). L'influence du hublot en verre sur la mesure est prise en compte au moment de la calibration.

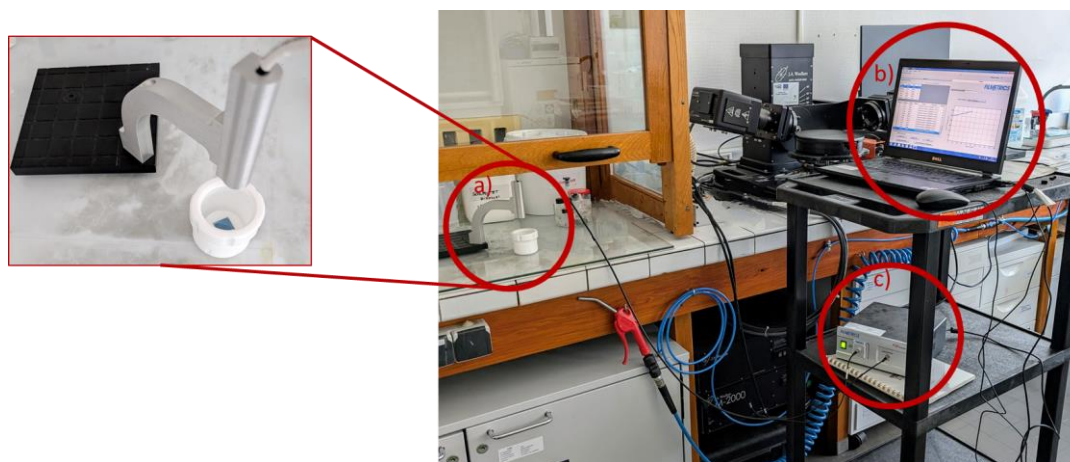


Figure n°III-6 : Photographie du dispositif de mesure de gonflement par réflectométrie avec a) le support de la fibre optique focalisé sur la boîte avec un hublot en verre contenant l'échantillon soumis à des vapeurs de solvant, b) l'ordinateur avec le logiciel d'acquisition et c) la source

La mesure de gonflement permet de confirmer l'affinité solvant-polymère prédite par les paramètres d'interaction de Flory-Huggins. Cependant il est difficile d'effectuer la mesure pour les solvants, en particulier ceux qui s'évaporent rapidement comme le THF. Le solvant peut se condenser sur la paroi en verre du hublot, faussant fortement les mesures, comme le montre la photographie en Figure n° III-7 :

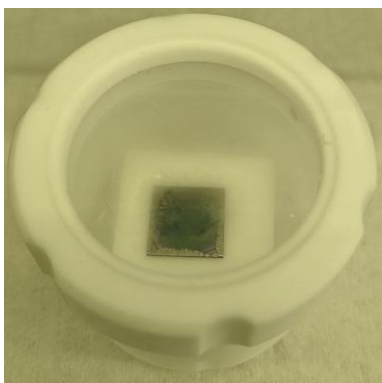


Figure n°III-7 : Photographie d'une exposition de vapeur de PS au THF avec un gonflement du film non-mesurable en raison de la condensation du solvant sur le hublot

L'usage de cette technique de mesure est cependant peu recommandé pour l'analyse de films rugueux ou comportant des domaines avec des épaisseurs différentes. De telles irrégularités sont présentes sur les films élaborés par SPIES qui doivent donc être caractérisés par d'autres moyens.

ii- Ellipsométrie

L'ellipsométrie est la seconde méthode de mesure non-destructive de l'épaisseur d'un matériau utilisée. Le principe réside dans l'envoi d'un faisceau de lumière polarisée sur la surface du matériau. La nature du matériau et son épaisseur vont modifier l'état de polarisation de la lumière. Le signal réfléchi va ensuite être mesuré par un détecteur et sera comparé à des modèles propres aux matériaux mesurés afin d'en extraire l'épaisseur. L'ellipsomètre utilisé dans cette étude est un SE-2000 de SEMILAB® (Figure n°III-9) fonctionnant avec les logiciels SAM® pour la mesure et SEA® pour l'interprétation des résultats. En théorie, cette méthode de mesure est adaptée aux couches avec une épaisseur de plusieurs μm jusqu'aux couches très minces monoatomiques. Cette méthode est adaptée à la caractérisation de films de polymères [Hilfiker *et al.* 2017], mais aussi à la caractérisation de couches de silicium poreux [Fried *et al.* 1996 ; Fodor *et al.* 2017].

Tout comme le réflectomètre, la taille du spot lumineux est large (une dizaine de mm^2) comparé aux domaines de polymères formés ; la mesure obtenue est donc moyennée. Les films élaborés par SPIES ne peuvent donc pas être caractérisés par ellipsométrie au laboratoire. Seuls les films d'homopolymères sont caractérisés par cette méthode.

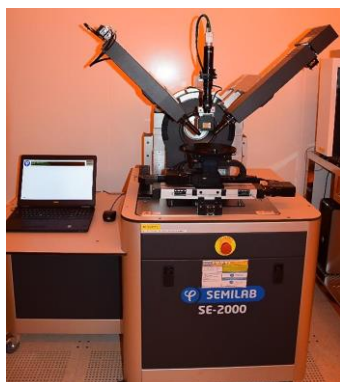


Figure n°III-8 : Photographie de l'ellipsomètre SE-2000 SEMILAB®

V-b Imagerie

i- Imagerie optique

La surface des échantillons est imagée avec un microscope Olympus MX50® équipé du logiciel AnalySIS Work® (Figure III-9). Le mode d'acquisition des images se fait exclusivement en réflexion. Les réglages sont maintenus lors de la comparaison de différentes surfaces et en particulier lors de l'observation de la surface de film avant et après l'extraction sélective d'un des deux polymères.

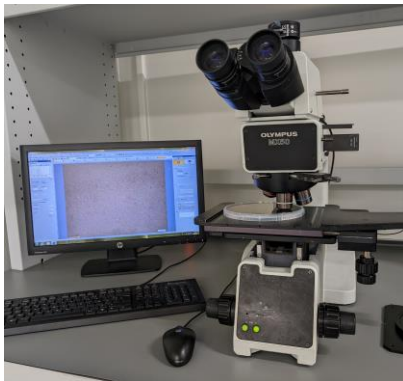


Figure n°III-9 : Photographie du microscope optique

ii- AFM : Microscopie à force atomique

Les images AFM ont été réalisées avec un AFM BRUKER ICON Dimension® (Figure n°III-10) en mode tapping standard dans l'air. Les pointes utilisées sont des modèles TESPA-V2® de la marque BRUKER® faites de silicium dopé N à l'antimoine avec une résistivité de 0,01-0,025 Ohm.cm et une fréquence de résonance de 320 kHz. Les images sont analysées avec les logiciels NanoScope Analysis® et Gwyddion®.

Principe de fonctionnement

Un AFM en modes contact et tapping consiste à retranscrire la topographie de surface d'un échantillon en exploitant les forces d'interaction entre une pointe et la surface. Pour cela la pointe placée au bout d'un levier piézoélectrique, sur lequel est focalisé un laser, est en contact avec la surface de l'échantillon. Le laser va être dévié en fonction du déplacement de la pointe et donc de la déviation du levier. Cette déviation est ensuite mesurée par une photodiode à quatre quadrants. La distance entre la pointe et la surface est maintenue constante par l'application d'une tension aux bornes du levier piézoélectrique via une boucle de régulation. Cette tension est mesurée afin de retranscrire la surface via un logiciel. L'intérêt du mode tapping comparé au mode contact, réside dans le caractère intermittent du contact entre la pointe et la surface. Cela permet ainsi de dégrader moins rapidement la pointe mais aussi d'éviter de détériorer des échantillons aux surfaces ductiles. La résolution latérale de cette méthode de caractérisation correspond au rayon de courbure de la pointe utilisée. Les

pointes TESPA-V2® utilisée ont un rayon de courbure annoncé par le fournisseur de 7 nm. La résolution verticale peut être quant à elle, bien plus élevée, de l'ordre de l'ångström.



Figure n°III-10 : Photographie du microscope à force atomique (AFM)

Méthode de mesure d'épaisseur et étude de la structure de films polymères

Dans cette étude, l'AFM en mode tapping a particulièrement été utilisé pour mesurer l'épaisseur des films de mélange de polymères. Pour mesurer l'épaisseur, une partie des films a été retirée avec une pince plastique afin de ne pas rayer le substrat en silicium. Cela permet d'obtenir un niveau zéro de référence.

Une succession de solubilisation sélective permet de déterminer la structure du film polymère [Walheim *et al.* 1997 ; Vital 2017]. L'épaisseur moyenne des films est mesurée avant et après l'extraction sélective du polymère extractible.

iii- MEB : Microscopie électronique à balayage

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés pour acquérir des images nécessaires à l'analyse des résultats obtenus. Le premier, un MEB JSM-IT299VL de la marque JEOL®, est dédié aux faibles grossissements jusqu'à x 30 000 et à l'analyse quotidienne des résultats (Figure n°III-11 a). Le second est un MEB haute résolution (HR) JSM-7900F de la marque JEOL® également (Figure n°III-11 b). Il est équipé d'un détecteur EDX SDD X-max de 150 mm² de Oxford Inst®, afin de faire de la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX) nécessaire à la détermination des différents éléments chimiques constituant un matériau. Ce MEB HR permet d'acquérir des images avec des grossissements pouvant dépasser les x 200 000.

Un MEB sonde la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. Ce faisceau interagit avec le matériau et produit plusieurs types d'émissions. Une émission d'électrons

secondaires caractérise la topographie de surface. Les électrons rétrodiffusés, dont l'énergie est proportionnelle au numéro atomique de l'atome qu'ils rencontrent, rendent compte du contraste chimique de l'échantillon. Enfin l'émission de photons X peut être exploitée par EDX. Dans le cadre de cette étude, l'examen de la topographie est essentiel, les électrons secondaires sont donc de premier intérêt. Etant donné que de forts grossissements sont nécessaires pour visualiser les zones de silicium poreux, le MEB haute résolution est principalement exploité avec une distance de travail généralement de 4 mm. Le détecteur généralement utilisé est un détecteur UED (Upper Electron Detector) qui capte les électrons secondaires mais aussi une partie des électrons rétrodiffusés qui vont apporter du contraste aux images.



Figure n°III-11 : Photographie a) du microscope électronique à balayage de table et b) du microscope électronique haute résolution

V-c Mesure d'énergie de surface par angle de goutte

Cette caractérisation permet d'évaluer le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface en y déposant une goutte d'eau. Si l'angle de contact est supérieur à 90° , la surface est considérée comme hydrophobe. Dans le cas contraire, la surface est hydrophile.

En déposant une goutte de solvant à la surface d'un matériau, il est possible d'estimer l'affinité avec le substrat.

La mesure d'angle de goutte débute par le dépôt précis d'une goutte d'un liquide de référence à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon étudié. La surface de l'échantillon est alignée avec une caméra intégrée dans l'appareil Digidrop® (Figure n°III-12). Le logiciel GBX Digidrop® permet ensuite de mesurer l'angle entre la surface et la goutte du liquide. L'angle considéré est l'angle à l'intérieure de la goutte. Pour l'ensemble des mesures faites avec ce dispositif, trois gouttes sont déposées, leurs angles respectifs sont mesurés puis moyennés.



Figure n°III-12 : Dispositif de mesure d'angle de goutte

Ce dispositif permet également de mesurer l'énergie de surface d'un échantillon solide notée γ_S . L'énergie de surface (mN/m) est la somme d'une composante polaire γ_S^P et une composante dispersive γ_S^D :

$$\gamma_S = \gamma_S^P + \gamma_S^D. \quad \text{Équation n°III-1}$$

De même, la tension superficielle (mN/m) d'un liquide se compose d'une contribution polaire et dispersive :

$$\gamma_L = \gamma_L^P + \gamma_L^D. \quad \text{Équation n°III-2}$$

Pour les solvants utilisés dans cette étude, les valeurs de tension superficielle et des contributions polaire et dispersive sont des données connues et tabulées dans la littérature.

Pour déterminer l'énergie de surface d'un solide, différentes méthodes existent [Fowkes 1962; Zisman 1964; Owens and Wendt 1969; Van Oss *et al.* 1988; Wu 2007].

La méthode utilisée au laboratoire est la méthode de régression d'Owens Wendt. [Owens and Wendt 1969]. L'équation d'Owens-Wendt relie l'angle de contact θ aux composantes d'énergie de surface par :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D \times \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \times \gamma_L^P} \quad \text{Équation n°III-3}$$

En divisant l'équation n°III-1 par $2\sqrt{\gamma_L^D}$, l'équation affine n°III-2 du type $Y = ax + b$ peut être obtenue :

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_S^P} \times \frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}} \quad \text{Équation n°III-4}$$

avec $Y = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}}$, $a = \sqrt{\gamma_S^P}$ la pente de la droite, $x = \frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}}$ et $b = \sqrt{\gamma_S^D}$, l'ordonnée à l'origine de la droite.

En mesurant l'angle de goutte de trois liquides différents, il est possible de tracer les droites affines et de déterminer ainsi la contribution polaire et dispersive de l'énergie de

surface d'un échantillon. Les trois liquides utilisés sont l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane :

Tableau n°III-3 : Tension superficielle des liquides utilisés et leurs composantes polaire et dispersive, utilisés pour la détermination de l'énergie de surface et ses composantes d'un échantillon solide

Liquide	Tension superficielle γ_L (mN/m)	Contribution polaire γ_L^P (mN/m)	Contribution dispersive γ_L^D (mN/m)
Eau	72,8	51,0	21,8
Ethylène glycol	48,0	19,0	29,0
Diiodométhane	50,8	0,0	50,8

L'énergie interfaciale peut-être calculée par des méthodes d'Owens Wendt et Wu [Owens and Wendt 1969 ; Wu 2007]. Il est également possible de procéder plus simplement à la différence des énergies de surface

L'énergie interfaciale se calcule selon Owens-Wendt par [Owens and Wendt 1969] :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^D \gamma_2^D} - 2\sqrt{\gamma_1^P \gamma_2^P}. \quad \text{Équation n°III-5}$$

L'énergie interfaciale se calcule selon Wu par [Wu 2007] :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^D \gamma_2^D}{\gamma_1^D + \gamma_2^D} - \frac{4\gamma_1^P \gamma_2^P}{\gamma_1^P + \gamma_2^P}. \quad \text{Équation n°III-6}$$

L'énergie interfaciale calculée par la différence de l'énergie de surface :

$$\gamma_{12} = |\gamma_1 - \gamma_2|. \quad \text{Équation n°III-7}$$

Les mesures d'énergie de surface seront exploitées afin d'estimer l'affinité des polymères pour l'interface avec le substrat ou pour l'interface avec l'air dans le chapitre IV. Les calculs d'énergies interfaciales seront utilisés pour le choix des couples de polymères *protecteur-extractible* employés pour la méthode de structuration par SPIES (séparation de phases induite par évaporation du solvant dans un mélange de polymères déposé par spin-coating).

Conclusion

Ce troisième chapitre avait pour objectif d'énumérer de manière exhaustive l'ensemble des produits, matériels et méthodes utilisées dans ces travaux de thèse. La préparation des solutions de polymères, les conditions de leur dépôt et de leur post traitements ont été détaillées. Pour ce qui est de la gravure électrochimique ou chimique du silicium, le mode opératoire a été précisé. Enfin les différentes méthodes de caractérisation des échantillons ont été décrites en précisant l'intérêt et les limites de chacune.

Les méthodes décrites dans ce chapitre ont permis d'élaborer des films de différentes morphologies détaillées en chapitre IV. Certains de ces films peuvent être convertis en masque après une extraction sélective d'un des deux polymères. Les substrats de silicium sur lesquels ont été déposés ces masques ont ensuite été gravés par voie chimique ou électrochimique. Les résultats des gravures sont précisés dans le chapitre V. Ce dernier chapitre aura pour objectif d'évaluer la pertinence des masques polymères élaborés par SPIES pour la localisation du silicium poreux.

Bibliographie

- Defforge, T. 2012. 'Optimisation de La Gravure de Macropores Ordonnés Dans Le Silicium et de Leur Remplissage de Cuivre Par Voie Électrochimique : Application Aux via Traversants Conducteurs'. PhD Thesis, Université François-Rabelais de Tours.
- Defforge, Thomas, Sanahan Vijayakumar, Armando Loni, Arnaud Chaix, Audrey Sauldubois, Caroline Andreazza-Vignolle, Frederique Cunin, Francesco Di Renzo, Leigh T Canham, and Gael Gautier. 2015. 'Porosity Control and Transfer in Silicon Nanostructures through Electrochemical & Chemical Etching'. *ECS Transactions* vol.69 n.2 p.47–53.
- Elnathan, Roey, Lucio Isa, Daniel Brodoceanu, Adrienne Nelson, Frances J. Harding, Bahman Delalat, Tobias Kraus, and Nicolas H. Voelcker. 2015. 'Versatile Particle-Based Route to Engineer Vertically Aligned Silicon Nanowire Arrays and Nanoscale Pores'. *ACS Applied Materials & Interfaces* vol.7 n.42 p.23717–23724.
- Fodor, Balint, Thomas Defforge, Emil Agocs, Miklos Fried, Gael Gautier, and Peter Petrik. 2017. 'Spectroscopic Ellipsometry of Columnar Porous Si Thin Films and Si Nanowires'. *Applied Surface Science* vol.421 p.397–404.
- Fowkes, F. M. 1962. 'Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces'. *The Journal of Physical Chemistry* vol.66 n.2 p.382–382.
- Fried, M., T. Lohner, O. Polgar, P. Petrik, E. Vazsonyi, I. Barsony, JP Piel, and JL Stehle. 1996. 'Characterization of Different Porous Silicon Structures by Spectroscopic Ellipsometry'. *Thin Solid Films* vol.276 n.1–2 p.223–227.
- Hilfiker, James N., Michael Stadermann, Jianing Sun, Tom Tiwald, Jeffrey S. Hale, Philip E. Miller, and Chantel Aracne-Ruddle. 2017. 'Determining Thickness and Refractive Index from Free-Standing Ultra-Thin Polymer Films with Spectroscopic Ellipsometry'. *Applied Surface Science* vol.421 p.508–512.
- Lehmann, V., and H. Föll. 1990. 'Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in N-Type Silicon'. *Journal of the Electrochemical Society* vol.137 p.653.
- Owens, D. K., and R. C. Wendt. 1969. 'Estimation of the Surface Free Energy of Polymers'. *Journal of Applied Polymer Science* vol.13 n.8 p.1741–1747.
- Peng, K-Q, Y-J Yan, S-P Gao, and J Zhu. 2002. 'Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry'. *Advanced Materials* vol.14 n.16 p.1164–1167.
- Van Oss, C. J., R. J. Good, and M. K. Chaudhury. 1988. 'Additive and Nonadditive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles'. *Langmuir* vol.4 n.4 p.884–891.
- Vital, Alexane. 2017. 'Elaboration de masques nano poreux de polymères et gravure profonde du silicium', PhD Thesis, Université d'Orléans.
- Walheim, Stefan, Martin Böltau, Jürgen Mlynek, Georg Krausch, and Ullrich Steiner. 1997. 'Structure Formation via Polymer Demixing in Spin-Cast Films'. *Macromolecules* vol.30 n.17 p.4995–5003.
- Wu, Souheng. 2007. 'Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems'. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* vol.34 n.1 p.19–30.
- Zhang, X.G. 2001. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. Springer Us.
- Zisman, W. A., ed. 1964. 'Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution'. vol. 43. *Advances in Chemistry*. American Chemical Society.

CHAPITRE IV :

Elaboration de masques par séparation de phases induite par évaporation de solvant dans des mélanges de polymères

Table des matières

Introduction.....	123
I – Sélection des polymères protecteurs et extractibles	124
I-a Sélection du polymère protecteur : tests préliminaires.....	124
i- Tests de solubilité.....	125
ii- Tests de résistance chimique.....	132
I-b Sélection des polymères extractibles.....	137
i- Miscibilité des polymères extractibles.....	137
ii- Affinité PS-polymères extractibles.....	139
Conclusion de la partie I	141
II- Étude de mélanges de polymères	142
II-a Étude des mélanges de PS-PVAc	143
i- Description des morphologies et identification du type de séparation de phase.....	143
ii- Interprétations : propositions de mécanismes de formation.....	156
Conclusion de la partie II-a : mélanges PS 70% /PVAc 30%	165
II-b Étude du système PS/PLA	166
i- Description des morphologies et identification du type de séparation de phases	166
ii- Interprétations : proposition de mécanismes de formation.....	176
Conclusions de la partie II-b : mélanges de PS 70%/PLA 30%.....	186
Conclusion	188
Bibliographie.....	191

Introduction

L'objectif de l'étude est d'élaborer des masques polymères pour la localisation de la gravure chimique et électrochimique du silicium. Un masque est défini comme étant un film mince présentant des ouvertures donnant accès au substrat de silicium.

La séparation de phases induite par évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de polymères déposé par spin-coating s'est révélée dans le chapitre II comme étant la méthode de structuration de films polymère la plus adaptée à l'étude pour la réalisation de ces masques. Cette méthode est en effet simple à mettre en œuvre, rapide et peu onéreuse. Néanmoins, cette méthode reste difficile à maîtriser compte-tenu des phénomènes thermodynamiques et cinétiques mis en jeu (voir Chapitre II). Un mélange de polymères est constitué d'un polymère protecteur et d'un polymère extractible. Ces deux polymères sont solubilisés dans un solvant commun. L'ouverture des masques est réalisée par une extraction sélective d'un des deux polymères par un solvant sélectif.

Ce chapitre est dédié à l'élaboration de masques polymère par SPIES d'un mélange de polymères déposé par spin-coating suivie d'une extraction sélective d'un des deux constituants du mélange initial. Il est divisé en deux parties principales.

La première consiste à expliciter le choix des polymères de l'étude. Ce choix est motivé par différents critères, dont les deux principaux sont la solubilité des polymères et l'inertie chimique à l'électrolyte du polymère protecteur. Ces critères sont vérifiés grâce à des tests préliminaires. À l'issue de ces tests, des mélanges : *polymère protecteur – polymère extractible - solvant commun* seront identifiés.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à l'étude des différentes morphologies des films réalisés à partir de ces mélanges. Ces morphologies seront caractérisées après variations de divers paramètres expérimentaux afin de mieux comprendre leurs mécanismes de structuration. La compréhension de ces mécanismes, et des facteurs les influençant permettront ensuite d'optimiser les paramètres expérimentaux pour des masques dédiés à la localisation de la gravure électrochimique et chimique du silicium.

I – Sélection des polymères protecteurs et extractibles

La formation du silicium poreux par voie électrochimique est un procédé pouvant être réalisé en conditions expérimentales sévères. Le masque nécessaire à la gravure localisée doit résister à un électrolyte à base d'acide fluorhydrique, pouvant être concentré jusqu'à 30% en masse (pour de nombreuses applications au laboratoire) et soumis à un courant électrique. L'inertie chimique du polymère protecteur constituant le masque est ainsi primordiale et constitue le premier critère de sélection.

La séparation de phase induite par évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de polymères est la méthode utilisée pour structurer ce polymère protecteur. Cette technique a été utilisée au sein du laboratoire ICMN, notamment par A. Vital pour protéger une partie d'un substrat de silicium, de la gravure plasma [Vital *et al.* 2015]. Cette méthode de structuration nécessite la mise en solution d'un polymère protecteur et d'un second polymère sélectivement extractible. Les miscibilités polymère/solvant constituent le second critère de sélection. Les paramètres d'interaction de Flory-Huggins ont été utilisés afin d'identifier des solvants communs et sélectifs des polymères.

L'environnement salle blanche d'étude et les contraintes industrielles auxquelles est soumise cette étude, limite l'utilisation de certains solvants. En effet, l'utilisation de solvants classés cancérigènes, mutagènes et/ou reprotoxiques (CMR) est très restreinte et le chauffage de solvant est strictement interdit.

I-a Sélection du polymère protecteur : tests préliminaires

Le polymère constituant les cuves pour les gravures électrochimiques a tout d'abord été envisagé en tant que polymère protecteur en raison de son inertie chimique. Il s'agit d'un polymère thermoplastique fluoré, appelé poly (fluorure de vinylidène) ou « (PVDF) »⁸. L'excellente résistance chimique à l'acide fluorhydrique de ce polymère a été reportée dès 1964 [Ingraham and Wooley 1964].

Cette stabilité chimique est due à sa cristallinité [Gregorio and Ueno 1999], mais aussi à la grande stabilité chimique de la liaison carbone-fluor [Leblanc 2006; Garg *et al.* 2024]. Cette grande stabilité engendre cependant des difficultés à solubiliser le polymère. Le PVDF se solubilise dans des solvants souvent classés CMR, incompatibles avec l'environnement salle blanche de l'étude. De surcroît, cette dernière solubilisation ne peut se faire qu'en chauffant le solvant à minima à 60°C et en agitant le solvant pendant une semaine [Bottino *et al.* 1988]. Bien qu'il ait été réalisé des membranes épaisses poreuses de PVDF par des procédés de séparation de phase induite par un non-solvant [Li *et al.* 2013 ; Marshall *et al.* 2021] ou induite thermiquement [Gu *et al.* 2006], les conditions nécessaires à la solubilisation du PVDF ne peuvent pas être réunies au laboratoire en particulier le chauffage de solvant classé toxique.

⁸ Il est rencontré également sous les noms commerciaux de « Dyfluor » par la société Evonik®, « Kynar » par Arkema® ou encore « Solef » par Solvay®.

Pour pallier ces difficultés de solubilisation, les copolymères statistiques fluorés représentent une voie envisageable. En effet, ces polymères comme le Poly (vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) ou le terpolymère THV commercialisé par la société 3M®, composé de motifs tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène et fluorure de vinylidène, présentent une plus faible cristallinité que le PVDF. Ils sont ainsi théoriquement solubles dans des solvants usuels comme l'acétone à température ambiante.

Des polymères plus classiques peuvent aussi être envisagés comme polymères protecteurs :

- Le poly (chlorure de vinyle) (PVC) est employé pour la fabrication de certains équipements de protection individuels (EPI) en particulier les tabliers. Néanmoins ces EPI épais n'ont une durée d'usage maximale autorisée que de 8h. Bien qu'il y ait cette limite d'utilisation, le PVC pourrait être un matériau pertinent pour la protection du silicium des gravures électrochimiques courtes du silicium.
- Le polystyrène (PS) est également un candidat prometteur. Il est reporté par l'équipe Liu *et al.* que le polystyrène résiste à l'acide fluorhydrique (HF) dilué à 20% pendant 12h [Liu *et al.* 2003]. Dans ces travaux, le HF est utilisé afin de déterminer le taux de greffage de PS sur des nano-sphères de silice. De même, des travaux ont montré que HF dilué à 15% pouvait être utilisé pour dissoudre les blocs de PDMS d'un film épais de copolymères à blocs de PS-b-PDMS [Lee *et al.* 2022], sans dégrader le PS. Le film épais, poreux et ordonné de PS restant est ensuite utilisé comme structure sacrificielle pour l'élaboration d'une couche ordonnée de SiO₂ élaboré par procédé sol-gel.

Après cette revue de la littérature, les polymères protecteurs sélectionnés pour les tests préliminaires sont le PVDF-HFP, le THV, le PS et le PVC.

i- Tests de solubilité

La solubilisation des polymères est nécessaire pour mettre en œuvre la méthode de dépôt utilisée dans le cadre de cette étude : le spin-coating. Cette méthode, largement répandue dans l'industrie microélectronique, est un procédé rapide qui permet de recouvrir une seule face de l'échantillon. Le recouvrement d'une seule face de l'échantillon est impératif compte-tenu du dispositif de gravure électrochimique du laboratoire (Figure n° III-3) où le contact électrique est assuré en face arrière de l'échantillon.

La détermination des solvants des polymères a priori protecteurs est indispensable pour leur dépôt en couche mince par spin-coating, durant lequel se produit la séparation de phase induite par évaporation dans un mélange de polymères. Afin de réaliser ces mélanges de polymères, des solvants communs entre polymère a priori protecteur et un polymère extractible doivent être identifiés. L'ouverture des films et donc la création des masques est réalisée par solubilisation sélective du polymère extractible au moyen d'un solvant sélectif. La sélectivité de ce solvant doit être vérifiée : il ne doit pas dégrader le polymère a priori protecteur et solubiliser correctement le polymère extractible.

La détermination de ces solvants communs et sélectifs est divisée en deux étapes : une évaluation théorique des interactions solvant-polymère et une évaluation expérimentale de

la miscibilité des couples solvant-polymère. La morphologie des films obtenus sera examinée pour compléter les tests afin de vérifier que les films sont bien continus et homogènes.

Les paramètres d'interaction de Flory-Huggins χ_{12} sont calculés à partir des caractéristiques des solvants (volume molaire et paramètre de solubilité de Hildebrand) et des paramètres de Hansen des polymères et des solvants. (Tableaux n° IV-I-1 et IV-2). Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins $\chi_{1,2}$ est calculé à partir de l'équation n° II-12, rappelée en équation n° IV-I-1 [Lindvig *et al.* 2002].

$$\chi_{12} = 0,6 \frac{V_m}{RT} \left((\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + 0,25(\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + 0,25(\delta_{H,1} - \delta_{H,2})^2 \right) \text{ Équation n° IV-I-1}$$

Tableau n° IV-I-1 : Caractéristiques des solvants : pression de vapeur saturante à 298K, volume molaire et paramètres de Hansen

Solvant	Pression de vapeur saturante P _{vp} (mmHg)	Volume molaire (cm ³ /mol)	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	δ_t (MPa ^{1/2})
Acétone	201	74,0	15,5	10,4	7	19,9
Acétate d'éthyle	76	98,5	15,8	5,3	7,2	18,2
Butanone	77	90,1	16,0	9,0	5,1	19,1
Chlorobenzène	12	102,1	19,0	4,3	2,0	19,6
Cyclohexanone	5	104,2	17,8	8,4	5,1	20,3
Tétrahydrofurane	129	81,7	16,8	5,7	8,0	19,5
Acide acétique	11	57,1	14,5	8,0	13,5	21,4

Plusieurs paramètres de Hansen des polymères sont rencontrés dans la littérature. Les valeurs des paramètres de Hansen dans le Tableau n°IV-I-2 en sont les moyennes.

Tableau n° IV-I-2 : Caractéristiques et paramètres de Hansen des polymères

Polymère	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	δ_t (MPa ^{1/2})	Références
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	16,2	5,7	3,3	17,8	[Wypych 2012c; Hansen 2007]
Polyfluorure de vinylidène (PVDF)	15,8	11,7	9,0	22,5	[Bottino <i>et al.</i> 1988; Wypych 2012f; Hansen 2007; Barton 1990]
Hexafluoroéthylène (HFP)	1,7	4,6	0,8	9,5	[Hansen 2007; Barton 1990]
Polyfluorure de vinylidène-co-hexafluoroéthylène (PVDF-HFP)	14,2	13,9	6,8	22,3	[Wypych 2012g; Hansen 2007; Barton 1990]
THV ¹	14,4	8,6	5,9	19,2	Calculé à partir en pondérant les caractéristiques du PTFE, HFP et PVDF par les proportions indiquées par le fournisseur : 39%, 11%, 50%
THV ²	17,0	7,4	7,2	19,9	[Korzeniewski <i>et al.</i> 2024]
Polychlorure de vinyle (PVC)	18,1	8,6	5,8	21,0	[Wypych 2012e; Hansen 2007; Barton 1990]
Polystyrène (PS)	19,4	4,0	2,5	20,2	[Wypych 2012b; Hansen 2007; Barton 1990]
Acide poly lactique (PLA)	18,5	9,7	6,0	21,7	[Wypych 2012a]
Polyvinyle acétate (PVAc)	18,4	8,7	8,4	22,0	[Wypych 2012d; Hansen 2007; Barton 1990]

Les paramètres de Hansen du THV ont été calculés en pondérant les paramètres de Hansen du PVDF, du HFP et du PTFE par les proportions indiquées par le fournisseur 39%, 11% et 50% respectivement. Une publication récente de Korczeniewski *et al.* avance la composition du THV par RMN du fluor en indiquant des proportions molaires de 41,9%, 11,9% et 46,2% pour les motifs VDF, HFP et TFE respectivement [Korczeniewski *et al.* 2024]. Les paramètres de Hansen du THV calculés et ceux donnés par Korczeniewski *et al.* diffèrent modérément. Cet écart peut être dû au fait que le calcul pondéré prend en compte les paramètres de Hansen des polymères et non des monomères constitutifs du THV. Cet écart peut également provenir des proportions légèrement différentes entre celles données par le fournisseur et celles mesurées par RMN du fluor.

Le Tableau n° IV-I-3 donne les paramètres de Flory-Huggins calculés pour les couples solvant-polymère à partir de l'équation n° IV-I-1. Le Tableau n° IV-I-3 présente les paramètres d'interaction de Flory-Huggins et les tests de dissolution effectués sur les polymères « candidats protecteurs » associés à chaque couple solvant-polymère. Les résultats des tests de solubilité sont indiqués en trois niveaux : bon solvant, mauvais solvant (obtention de films hétérogènes ou dissolution seulement partielle du polymère) et non-solvant.

Tableau n° IV-I-3 : Paramètres de Flory-Huggins χ et résultats des tests de mise en solution

	PVDF-HFP	THV		PVC	PS
		1	2		
Acétone	0,10 ✓	0,0 ~	0,08	0,20 ✗	0,50 ~
Acétate d'éthyle	0,50 ~	0,12 ✓	0,06	0,19 ✗	0,45 ✓
Butan-2-one	0,22 ~	0,10 ✓	0,06	0,11 ✗	0,43 ✓
Chlorobenzène	1,28 ✗	0,73 ✗	0,33	0,19 ✗	0,01 ✓
Cyclohexanone	0,54 ✗	0,30 ✗	0,05	0,01 ✓	0,23 ✓
THF	0,47 ~	0,18 ~	0,02	0,09 ~	0,30 ✓
Acide acétique	0,28 ✗	0,20 ✗	0,22	0,39 ✗	0,81 ✗

✓ bon solvant, ~ mauvais solvant : obtention de films hétérogènes ou altération très forte du polymère sans solubilisation complète, ✗ non-solvant et paramètres de Flory-Huggins associés

¹ Paramètres de Flory-Huggins calculés en pondérant les paramètres de Hansen du PVDF, HFP et PTFE

² Paramètres de Flory-Huggins calculés à partir des paramètres de Hansen donnés par Korczeniewski *et al.* 2024

Selon les paramètres de Flory-Huggins calculés en Tableau n° IV-I-3, la **miscibilité théorique** des polymères ($\chi < 0,5$) est la suivante :

- Le PVDF-HFP est théoriquement soluble dans : l'acétone, la butan-2-one, le THF et l'acide acétique et insoluble dans l'acétate d'éthyle et chlorobenzène.
- Le THV est théoriquement soluble dans : l'acétone, l'acétate d'éthyle, la butan-2-one, la cyclohexanone, le THF et l'acide acétique et insoluble dans le chlorobenzène selon la première méthode de calcul).
- Le PVC est théoriquement soluble dans tous les solvants puisque tous les $\chi < 0,5$.

- Le PS est théoriquement soluble dans l'acétate d'éthyle, la butan-2-one, le chlorobenzène, la cyclohexanone et le THF et insoluble dans l'acétone et l'acide acétique.

Les prédictions théoriques précédentes ont été confrontées à la **réalité expérimentale**.

Le nombre de solvants possibles étant important, une présélection a été effectuée par des tests de solubilité par dépôt de goutte de solvant. Pour cela des solutions de polymères ont été préparées avec des solvants connus et ont été déposées par spin-coating. Une goutte du solvant étudié a été ensuite déposée sur le film obtenu, puis éliminée par un jet d'air comprimé. Le film a ensuite été observé en microscopie optique. À la suite de cette observation, si le polymère est éliminé par le solvant, une solution du polymère avec ce solvant a été préparée à 30 mg/mL afin de confirmer la miscibilité. Un film mince présente en effet plus de surface spécifique que le polymère sous forme commerciale en granules ou en poudres. En couche mince, un polymère peut donc être beaucoup plus sensible à un solvant que sous sa forme commerciale. Une bonne miscibilité est considérée lorsque la solution est transparente en moins de 2h d'agitation sans chauffage et qu'après son dépôt par spin-coating sur un substrat de silicium, un film polymère homogène et continu est obtenu. Un solvant est considéré comme un non-solvant lorsqu'une altération d'un film mince est observée en microscopie optique. Enfin, un solvant est considéré comme un mauvais solvant lorsqu'une altération forte d'un film mince est observée en microscopie optique après le dépôt et l'élimination d'une goutte de solvant et/ou lorsqu'une solution de polymère ne permet pas d'obtenir un film mince homogène et continu après son dépôt par spin-coating.

Des **écarts entre les prédictions théoriques et l'expérimentation** sont observés (Tableau n° IV-I-3).

Le solvant ayant le plus faible paramètre d'interaction de Flory-Huggins avec le PVDF-HFP est l'acétone avec $\chi_{\text{PVDF-HFP-acétone}} = 0,1$, qui est bien un solvant du PVDF-HFP. L'acétate d'éthyle, la butan-2-one et le THF ont un $\chi < 0,5$ et altèrent fortement la surface d'un film mince sans pour autant réaliser une solution. Aucune altération de la surface n'a été décelée en microscopie optique avec l'acide acétique qui pourtant a un $\chi < 0,5$. Enfin, les solvants ayant un $\chi > 0,5$: le chlorobenzène et la cyclohexanone, ne sont pas des solvants du PVDF-HFP.

Il est possible de réaliser des solutions de THV avec l'acétone, l'acétate d'éthyle et la butan-2-one, les solvants avec les plus faibles χ calculés par la première méthode de calcul avec respectivement : $\chi_{\text{THV-acétone}} = 0,0$, $\chi_{\text{THV-acétate d'éthyle}} = 0,12$ et $\chi_{\text{THV-butan-2-one}} = 0,10$. Le THF avec $\chi < 0,5$ altère fortement la surface d'un film de THV, mais il n'est pas possible de réaliser une solution de THV avec ce solvant. Aucune altération de la surface n'a été décelée en microscopie optique avec la cyclohexanone et l'acide acétique qui pourtant ont un $\chi < 0,5$. Enfin, le solvant ayant un $\chi > 0,5$: le chlorobenzène, n'est pas un solvant du THV.

Dans le cas du PVC de nombreux écarts à la théorie sont observés. Seule la cyclohexanone avec $\chi_{\text{PVC-cyclohexanone}} = 0,01$ le plus faible, est un solvant du PVC. Le THF avec le deuxième plus faible χ , avec $\chi_{\text{PVC-THF}} = 0,09$ permet d'élaborer une solution donnant des films très hétérogènes en spin-coating. Enfin, aucune altération des films de PVC n'a été décelée avec l'acétone, l'acétate d'éthyle, la butan-2-one, le chlorobenzène et l'acide acétique dont $0,10 < \chi < 0,40$ et qui sont donc des non-solvants.

Enfin, les prédictions corroborent les tests expérimentaux réalisés avec le PS puisque l'acétate d'éthyle, la butan-2-one, le chlorobenzène, la cyclohexanone et le THF sont des solvants du PS et ont $\chi < 0,5$. L'acétone dont $\chi_{\text{PS-acétone}} = 0,5$, altère la surface d'un film de PS, mais il n'est pas possible de réaliser une solution de ce polymère avec ce solvant dans les conditions de l'étude. Aucune altération du film n'a été décelée en microscopie optique avec l'acide acétique dont $\chi > 0,5$.

Les écarts observés peuvent provenir du fait que les paramètres de Hansen utilisés pour le calcul de χ sont des paramètres moyens qui ne tiennent donc pas compte de la masse molaire ou des terminaisons de chaînes, des polymères testés expérimentalement. Les expérimentations corroborent les prédictions théoriques avec le PS. Nous nous baserons par la suite sur les résultats des tests de solubilité expérimentaux.

Dans le but d'élaborer des masques pour la gravure humide du silicium, la **morphologie** des films a été examinée après dépôt. Le film doit être continu et avoir une surface homogène.

• PVDF-HFP

L'acétone est un solvant du PVDF-HFP. Une solution acétone-PVDF-HFP est réalisée à 30 mg/mL et est déposée par spin-coating. La topographie du film est examinée à l'AFM après le dépôt (Figure n° IV-I-1).

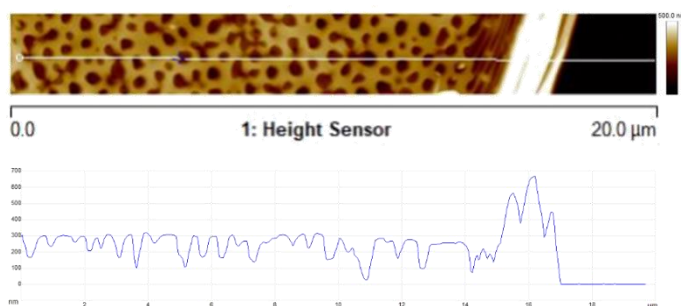


Figure n° IV-I-1 : Images AFM 5 x 20 µm d'un film de PVDF-HFP obtenu par dépôt spin-coating d'une solution de PVDF-HFP-acétone 30 mg/mL rayée en partie droite et coupe associée, échelle de hauteur 500 nm

Le film de PVDF-HFP obtenu présente une structure alvéolaire. Ces alvéoles peuvent présenter une profondeur pouvant aller jusqu'aux 2/3 de l'épaisseur (Figure n° IV-I-1 a). Cette structure alvéolaire est analogue aux structures formées par l'ajout d'un non-solvant (chapitre II, I-c) et pourrait être envisagée comme masque. Néanmoins certaines alvéoles ne sont pas perforantes et le substrat de silicium n'est pas accessible de façon homogène.

• THV

L'ajout d'un troisième motif dans le copolymère statistique est susceptible d'augmenter la solubilité. C'est bien le cas du THV qui est soluble dans plus de solvants que le

PVDF-HFP. Le THV est soluble dans l'acétate d'éthyle et la butan-2-one et peu soluble dans l'acétone. Des films de THV ont été préparés avec des solutions à 30 mg/mL avec de l'acétone, l'acétate d'éthyle et la butan-2-one. Après dépôt, les morphologies en Figure IV-2 sont obtenues en microscopie AFM et optique.

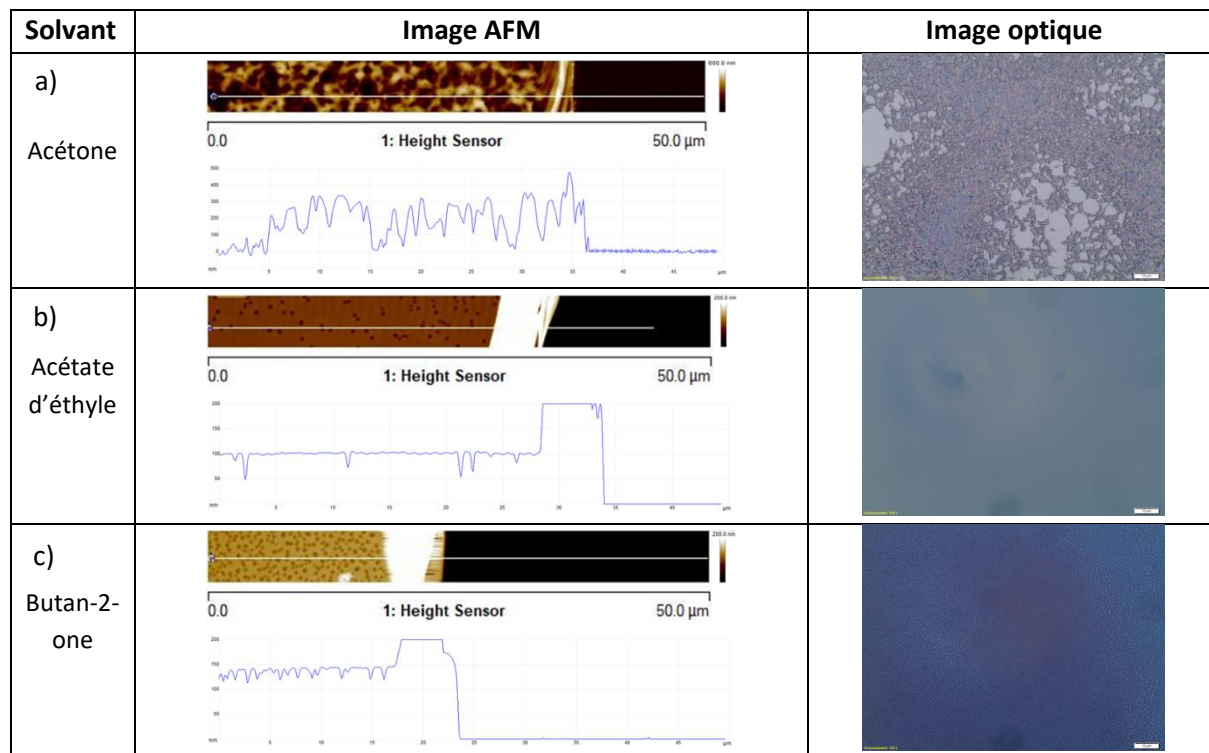


Figure n° IV-I-2 : Images AFM 5 x 50 μm de films minces de THV 30 mg/mL solubilisé dans a) de l'acétone, b) de l'acétate d'éthyle et c) de la butan-2-one et images optiques associées échelle 10 μm
Echelle de hauteur image AFM : 600 nm (a), 200 nm (b et c)

Ces observations montrent que l'acétone ne permet pas d'obtenir un film mince continu homogène (Figure n° IV-I-2 a) et présente une rugosité de 115 nm. Le film de THV élaboré avec l'acétate d'éthyle présente des dépressions et une rugosité de 7 nm (Figure n° IV-I-2 b). Enfin, la butan-2-one produit un film présentant des piqûres bien plus nombreuses qu'avec l'acétate d'éthyle (Figure n° IV-I-2 c) et une rugosité de 23 nm. Pour ces deux derniers solvants, la profondeur des piqûres est comprise entre 15 et 60% de l'épaisseur du film. De telles hétérogénéités d'épaisseurs ne sont pas souhaitables pour la gravure électrochimique du silicium. Ces différences d'épaisseurs de matériau isolant électrique pourraient créer des effets capacitifs lors de la gravure électrochimique du silicium. Ces hétérogénéités ne sont néanmoins pas suffisantes à ce stade de l'étude, pour écarter le PVDF-HFP ou le THV puisque des recuits thermiques pourraient permettre de réduire ces effets, par un effet de fluage de la matière.

- PVC

Le PVC produit des films minces homogènes et continus seulement lorsqu'il est solubilisé avec la cyclohexanone (Tableau n° IV-I-3). La surface de ce film a été caractérisée par AFM en Figure n° IV-I-3 et présente une rugosité de 0,6 nm.

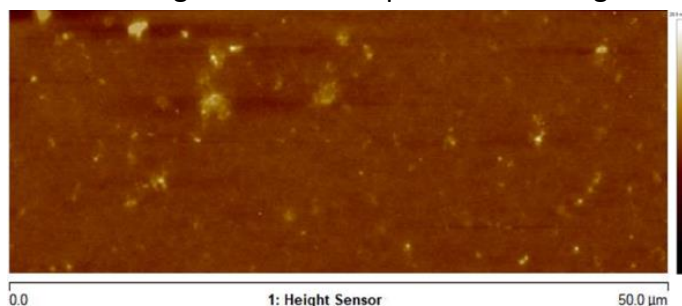


Figure n° IV-I-3 : Image AFM 20 x 50 μm de la surface d'un film après le dépôt d'une solution de PVC-cyclohexanone à 30 mg/mL, échelle de hauteur 20 nm

- PS

Le PS produit des films minces homogènes et continus avec l'acétate d'éthyle, la butan-2-one, le chlorobenzène, la cyclohexanone et le THF (Tableau n° IV-I-3). Une image AFM d'un film de PS-acétate d'éthyle est représentée en Figure n° IV-I-4. La rugosité de ce film est de 0,3 nm.

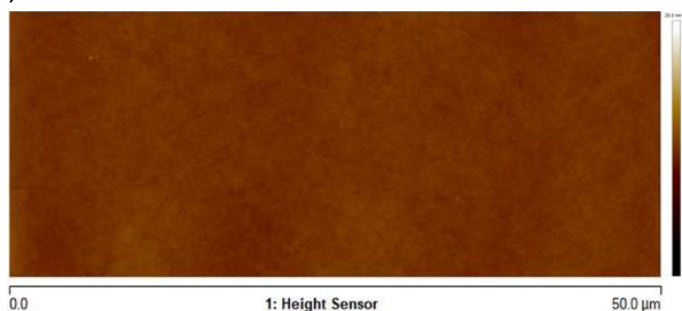


Figure n° IV-I-4 : Images AFM 20 x 50 μm de la surface d'un film après le dépôt d'une solution de PS-acétate d'éthyle à 30 mg/mL, échelle de hauteur 20 nm

Ces premiers tests permettent de réaliser des films minces homogènes et continus déposés par spin-coating de PVC et de PS. Des films de PVDF-HFP et de THV sont également obtenus, toutefois, ils présentent une porosité.

ii- Tests de résistance chimique

Une fois les polymères à priori protecteurs déposés en couches minces, leur résistance chimique à l'électrolyte peut être éprouvée. Il est important de tester cette résistance chimique sur des films minces, format du futur masque puisque les propriétés des matériaux sous cette forme, diffèrent de celles du matériau volumique en présentant une surface très importante pour une faible quantité de matière.

Tests en conditions modérées

La résistance chimique des polymères en couches minces a été dans un premier temps, évaluée en conditions modérées avec un électrolyte faiblement concentré. Pour cela les films ont été immergés individuellement dans des béchers contenant une solution de HF 5 % en masse et AA 6,25 % en masse pendant 30 min à température ambiante.

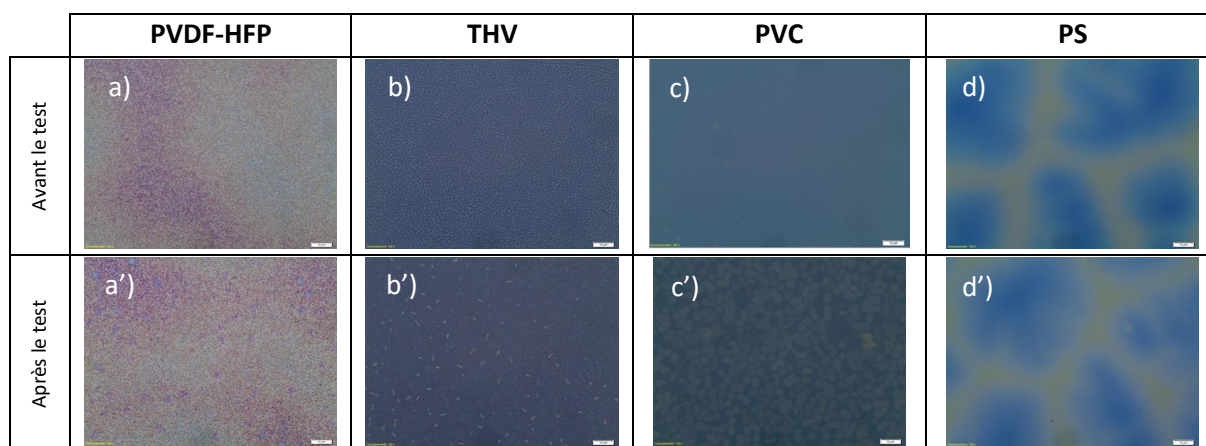


Figure n° IV-I-5 : Images optiques des films minces de polymères avant (a, b, c, d) et après (a', b', c', d') le test de résistance chimique en bain statique contenant 5 % HF et 6,25 % AA pendant 30min, échelle 10 μ m.

Le film de PVDF-HFP a été réalisé à partir d'une solution à 30 mg/mL dans l'acétone, le THV dans la butan-2-one, le PVC dans cyclohexanone et le PS dans l'acétate d'éthyle

La Figure n° IV-I-5 présente les images optiques de la surface des films avant et après le test de résistance chimique en bain statique.

- La surface du film de **PVDF-HFP** est très hétérogène initialement (cf Figure n° IV-I-1). Aucun changement notable de la surface n'est détecté en microscopie optique.
- La surface du film de **THV** présente de petites parties bombées après le test.
- La surface du film de **PVC** présente des taches blanchâtres après le test.
- Enfin la surface du film de **PS** est légèrement blanchie.

La surface des films a ensuite été imagée par AFM. Cette caractérisation avant et après le test permet de suivre l'évolution de la topographie, de l'épaisseur, mais aussi de la rugosité de surface. Une réduction de l'épaisseur de film indique d'une dégradation du polymère.

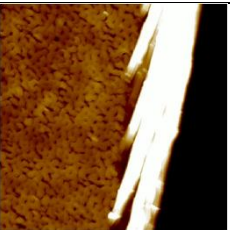
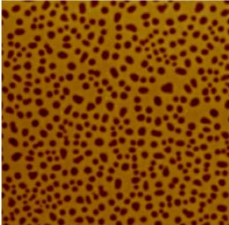
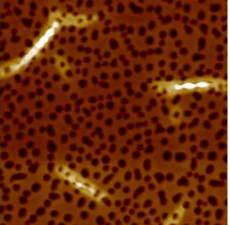
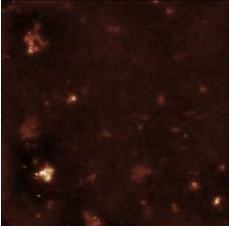
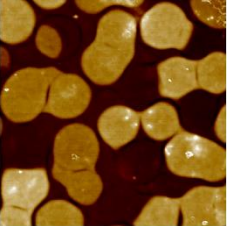
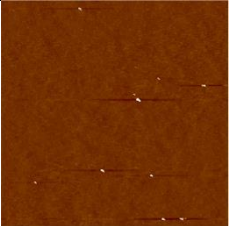
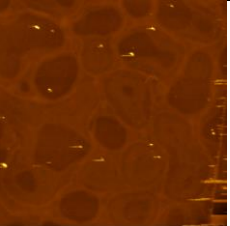
	Avant test		Après test	
PVDF-HFP	a)		a')	
		Epaisseur (nm) 247		Epaisseur (nm) 261 (+5,7%)
		Rugosité (nm) 63		Rugosité (nm) 28 (-56,7%)
THV	b)		b')	
		Epaisseur (nm) 132		Epaisseur (nm) 150 (+13,6%)
		Rugosité (nm) 23		Rugosité (nm) 25 (+10,6%)
PVC	c)		c')	
		Epaisseur (nm) 141		Epaisseur (nm) 150 (+6,4%)
		Rugosité (nm) 0,7		Rugosité (nm) 4,2 (+340%)
PS	d)		d')	
		Epaisseur (nm) 157		Epaisseur (nm) 155 (-1,3%)
		Rugosité (nm) 0,2		Rugosité (nm) 2,6 (+550%)

Figure n° IV-I-6 : Images AFM 20 x 20 μm avant (a, b, c, d) et après (a', b', c', d') le test de résistance chimique dans un électrolyte faiblement concentré sur un film de : a) PVDF-HFP (échelle de hauteur 500 nm), b) THV (échelle de hauteur 220 nm), c) PVC (échelle de hauteur 20 nm) et d) PS (échelle de hauteur 20 nm), épaisseur et rugosité associées

La Figure n° IV-I-6 rassemble les images AFM des surfaces des films de PVDF-HFP, THV, PVC et PS avant et après le test de résistance chimique en bain statique en conditions modérées. Les images de PVDF-HFP (Figure n°IV-I-6 a et a') présentent un retrait intentionnel du polymère en partie droite (rayure). Le retrait du polymère ne figure pas sur les autres images, car la boursouffle créée par le retrait d'une partie du film, occulte leur topographie de surface par un effet d'échelle.

• PVDF-HFP

Comme révélé précédemment par les tests de solubilité en Figure n° IV-I-1, le film mince de PVDF-HFP/ solvant possède une microstructure alvéolaire (Figure n° IV-6 a). Le PVDF-HFP gonfle de 247 à 261 nm et sa rugosité diminue de 63 à 28 nm (Figure n° IV-6 a'). Même si cette rugosité diminue, elle reste tout de même élevée. Les alvéoles que présentait le PVDF-HFP avant le test semblent en partie obstruées par le gonflement du polymère. Cela pourrait expliquer la diminution de rugosité.

- THV

De la même manière que le PVDF-HFP, les Figures n° IV-I-6 b et b' montrent que le THV gonfle de manière importante dans l'électrolyte avec une augmentation de l'épaisseur moyenne de 13,6%. Cela se reflète par l'apparition de bosses de près de 100 nm de hauteur. Il est possible que le gonflement du polymère n'ait pas, comme dans le cas du PVDF-HFP, comblé suffisamment les micro-piqûres pour faire diminuer la rugosité.

Le PVDF-HFP et le THV seuls présentent une microstructure après le dépôt par spin-coating. Des essais de recuits thermiques à une température de 150°C, légèrement supérieure à la température de fusion des polymères (130°C pour le THV et 140°C pour le PVDF-HFP) ont été menés afin de colmater les piqûres et dépressions et aplanir les films de polymère. Cela s'est révélé sans succès puisque les polymères démouillent avant de se colmater. Par ailleurs, le changement de morphologie révélé par AFM montre qu'ils ne sont pas inertes à l'électrolyte.

Pour ces raisons, ces deux polymères ont été écartés de l'étude. Ils constituent néanmoins des polymères très intéressants pour d'autres applications telles que l'élaboration de membranes épaisses alvéolées pour du stockage d'énergie [Farooqui *et al.* 2018 ; Tripathi *et al.* 2019; W. Liu *et al.* 2017] ou encore pour des applications de filtration [Cardea Stefano *et al.* 2019].

- PVC

Les mesures d'épaisseur moyenne du film de PVC indiquent que le polymère a gonflé de 141 à 150 nm durant le test. Les images AFM avant et après le test (Figure n° IV-I-6 et c') présentent un gonflement en terrasses. Ces terrasses sont plus hautes de 10 nm par rapport à la surface de base. L'apparition de ces terrasses provoque une augmentation de la rugosité de 0,7 à 4,2 nm. Cette rugosité reste néanmoins faible en comparaison avec la rugosité des films de polymères fluorés.

Ce gonflement en terrasse démontre que le polymère n'est pas parfaitement inerte à l'électrolyte et n'est pas compatible avec des applications de masquage d'autant plus que les conditions expérimentales sont ici modérées. Toutefois, étant donné que la hauteur de ces terrasses demeure modérée et qu'aucune piqûre n'est détectée à la surface du film, des tests en conditions plus sévères permettront d'écarter ou non ce polymère de l'étude.

- PS

Le centre des films réalisés à partir de PS solubilisé dans de l'acétate d'éthyle présente des cellules polygonales et des stries radiales en périphérie. Ces défauts sont typiques d'un dépôt par spin-coating comme reporté dans la littérature [Bornside *et al.* 1989 ; Rehg and Higgins 1992 ; Kistler and Schweizer 1997] et témoignent d'une légère différence d'épaisseur du film.

L'épaisseur du film de polystyrène est identique avant et après le test de résistance chimique (Figure n° IV-I-6 d et d'). Une augmentation de la rugosité est constatée de 0,2 à

2,6 nm, mais reste néanmoins très faible. Cette augmentation de rugosité se produit en raison de l'apparition de domaines dont les délimitations sont bombées. Ces délimitations sont, au maximum, plus hautes de 5 nm par rapport à la surface. Les modifications de la surface du film de PS sont ainsi limitées et il ne semble pas y avoir d'altération du film par piqûres.

À l'issue de ces premiers tests de résistance chimique à l'électrolyte, les films de PVDF-HFP et le THV sont écartés de l'étude en raison de leur microstructure alvéolaire ou piquée pouvant nuire à l'imperméabilité du film. De plus, le gonflement ou de l'apparition de bosses provoquées par le test, démontrent que ces polymères ne sont pas inertes chimiquement à l'électrolyte.

Des tests de résistance chimique en conditions plus sévères ont alors été réalisés sur des films de PVC et de PS qui présentent des modifications modérées de leur surface après le premier test.

Tests de résistance chimique en conditions sévères

La résistance chimique de films minces de polymères a été évaluée dans les conditions les plus sévères qui peuvent être réunies au laboratoire. Des films minces des polymères étudiés (le PVC et le P), ont été immergés individuellement des béchers dans un bain statique composé de 30 % en masse de HF et de 25 % en masse d'AA pendant 13h. De telles conditions ne sont réunies que rarement, mais peuvent s'opérer lors de gravures longues exécutées la nuit afin de récupérer l'échantillon le lendemain matin.

Comme pour le test en conditions modérées, le PVC est solubilisé dans la cyclohexanone et le PS dans l'acétate d'éthyle à une concentration de 30 mg/mL puis déposé par spin-coating.

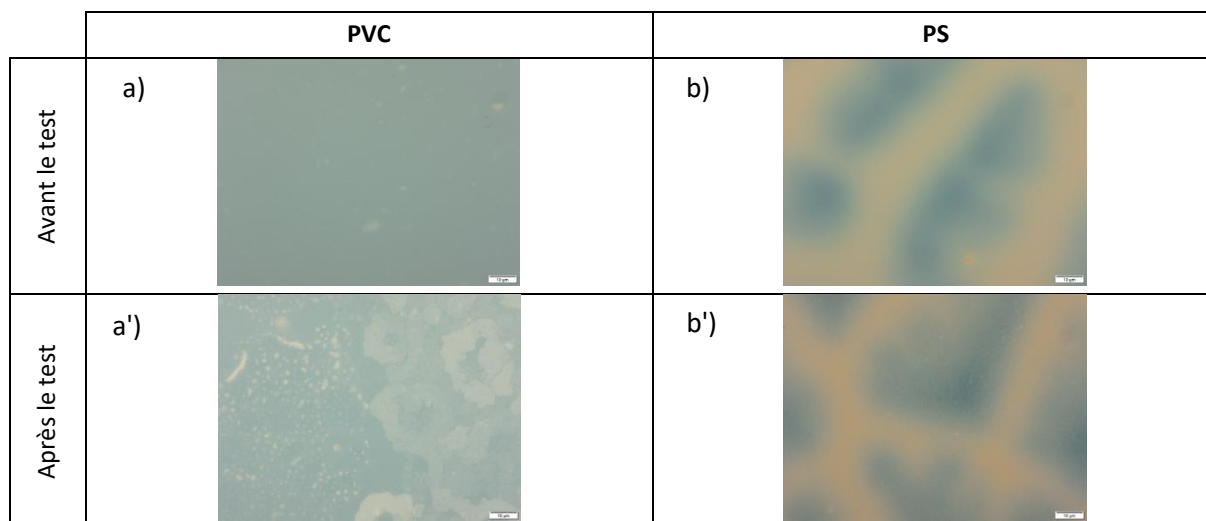


Figure n° IV-I-7 : Images optiques des films minces de polymères avant (a, b) et après (a', b') le test de résistance chimique en bain statique contenant 30 % HF et 25 % AA pendant 13h, échelle 10 μ m

La Figure n° IV-I-7 présente les images optiques de la surface des échantillons avant et après le test de résistance chimique en conditions sévères.

- PVC

Le PVC a été fortement dégradé pendant le test au regard des taches blanches apparues en surface (Figure n° IV-I-7 a et a'). Ces taches blanches sont trop larges pour être caractérisées par AFM et témoignent d'une altération macroscopique qui n'est pas compatible avec nos applications. C'est pourquoi le PVC a été écarté de notre étude.

- PS

Le PS présente comme lors du test de résistance chimique en conditions modérées, de légères lignes blanches (Figure n° IV-I-7 b'). La surface du film de PS a été analysée à l'AFM pour déterminer l'ampleur de la modification de la surface suite au test (Figure n° IV-I-8).

	Images AFM	Epaisseur (nm)	Rugosité (nm)
Avant le test		157	0,2
Après le test		161 (+2,5%)	4,6 (+2 200%)

Figure n° IV-I-8 : Image AFM 10 μm x 50 μm avant et après test de résistance chimique à l'électrolyte concentré en bain statique d'un film de PS, échelle de hauteur 500 nm, épaisseur et rugosité associée

La Figure n° IV-I-8 regroupe les images AFM du film de PS avant et après le test de résistance chimique en conditions sévères. De la même manière que le test en conditions modérées, le film présente des domaines avec des délimitations 5 nm plus hautes que la surface. Cela se traduit par une augmentation limitée de la rugosité de 0,2 à 4,6 nm (même si le % est très élevé puisque la valeur de rugosité initiale est très faible), similaire à l'augmentation de rugosité mesurée lors du test en conditions modérées. Aucune altération de type piqûre ou craquelure n'est observée suite au test.

Compte-tenu des résultats du test de résistance chimique en conditions sévères, le PS semble être le meilleur candidat en tant que polymère protecteur pour le masquage du silicium de la gravure chimique et électrochimique. L'étude s'inscrivant à l'origine dans un contexte industriel, la disponibilité et le coût du polymère sont d'autres critères à prendre en considération. Le PS répond à ces critères puisqu'il est l'un des polymères les plus produits mondialement [OECD 2022].

I-b Sélection des polymères extractibles

La section I-b a permis de sélectionner le polymère protecteur le plus prometteur pour des applications de masquage : le polystyrène (PS). Afin de le structurer par SPIES, il faut le solubiliser avec un second polymère dans un solvant commun. Ce second polymère devra être sélectivement extractible par un solvant afin de créer les ouvertures du masque. La miscibilité de ce second polymère constitue donc le premier critère pour sa sélection. Le polymère extractible doit dans le même temps être immiscible avec le PS, afin qu'il se produise une séparation de phase lors de l'évaporation du solvant (SPIES) durant le dépôt du mélange par spin-coating. Cette immiscibilité avec le PS constitue ainsi le second critère de sélection du polymère extractible.

Deux polymères se profilent comme étant de bons candidats pour être des polymères extractibles : le poly (acétate de vinyle) PVAc et l'acide poly lactique PLA. Le PVAc est un polymère synthétique vinylique obtenu par la polymérisation de l'acétate de vinyle. Ce polymère est utilisé pour la synthèse de l'alcool polyvinylique obtenu par l'hydrolyse du PVAc [Aruldass *et al.* 2019]. L'acide poly lactique (PLA) est un polymère connu au laboratoire ICMN, déjà étudié en mélanges avec du PS dans le cadre de la thèse d'A. Vital [Vital 2017]. Le PLA amorphe utilisé ici est plus précisément du PDLLA comportant une suite aléatoire de répétitions avec une configuration L-lactique et D-lactique. Les autres formes de PLA comme le PLLA sont cristallines et ne se solubilisent pas dans les mêmes solvants [Vayer *et al.* 2018].

i- Miscibilité des polymères extractibles

Le travail effectué pour les polymères protecteurs a été reproduit avec les polymères extractibles. Le PLA et le PVAc doivent présenter des solvants communs avec le PS, mais doivent être solubles dans un solvant n'ayant aucun effet sur le PS. Le Tableau n° IV-I-4 présente les paramètres d'interaction de Flory-Huggins et les tests de dissolution effectués sur les polymères et associés à chaque couple solvant-polymère.

Les solvants communs entre le PS et le PVAc et le PLA sont :

- L'acétate d'éthyle,
- La butan-2-one,
- Le chlorobenzène
- La cyclohexanone
- Le THF

Tableau n° IV-I-4 : Résultats des tests de mise en solution du PS, PVAc et du PLA

	PS	PVAc	PLA
Acétone	0,50 ~	0,20 ✓	0,20 ✓
Acétate d'éthyle	0,45 ✓	0,24 ✓	0,30 ✓
Butan-2-one	0,43 ✓	0,19 ✓	0,14 ✓
Chlorobenzène	0,01 ✓	0,38 ✓	0,29 ✓
Cyclohexanone	0,23 ✓	0,08 ✓	0,03 ✓
THF	0,30 ✓	0,10 ✓	0,16 ✓
Acide acétique	0,81 ✗	0,30 ✓	0,43 ✓

✓ bon solvant, ~ mauvais solvant / obtention de films hétérogènes ou altération très forte du polymère sans solubilisation complète, ✗ non-solvant et paramètres de Flory-Huggins associés

Ces tests de solubilisation révèlent également que l'acide acétique (AA) est un solvant du PVAc et du PLA alors qu'il n'altère pas le PS. L'AA est donc un solvant sélectif du PVAc et du PLA. Ce comportement est en accord avec les prédictions données par les paramètres de Flory-Huggins $\chi_{\text{PLA-AA}} = 0,43 < 0,5$ et $\chi_{\text{PVAc-AA}} = 0,30 < 0,5$ et $\chi_{\text{PS-AA}} = 0,81 > 0,5$.

L'extraction sélective du PLA et du PVAc par l'AA présente un intérêt supplémentaire. En effet, l'ouverture du masque pourrait se faire lors de l'introduction de l'échantillon dans la cuve électrochimique au contact de l'électrolyte contenant de l'AA comme agent de mouillage. Cette suppression d'étape est intéressante industriellement. Il est impératif de confirmer l'inertie du polymère protecteur, le PS, à l'AA. Pour cela, des mesures de gonflement à des vapeurs d'acide acétique sont effectuées par réflectométrie, sensible à de faibles variations d'épaisseur.

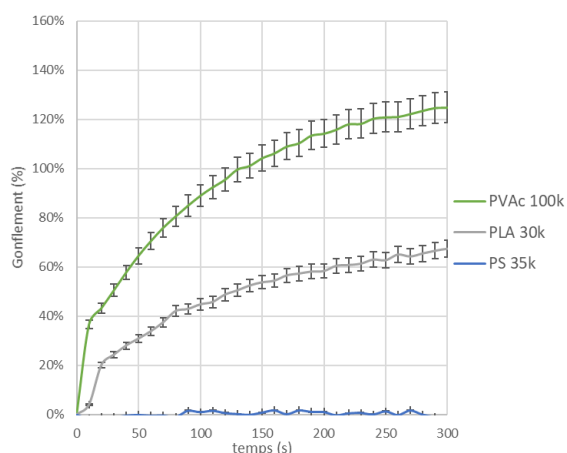


Figure n° IV-I-9 : Gonflement en % de film de PS 35k, PLA 30k et PVAc 100k à des vapeurs d'acide acétique

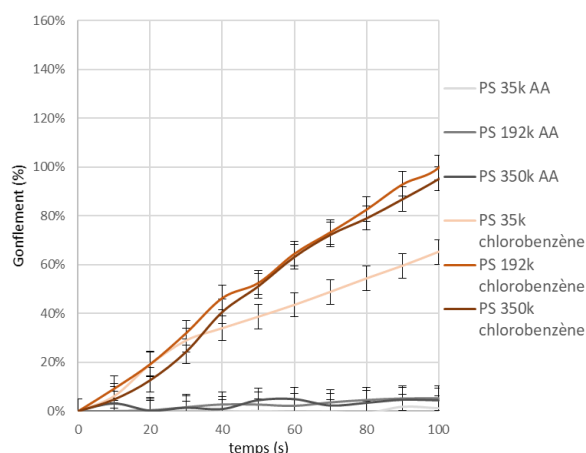


Figure n° IV-I-10 : Gonflement en % de films de PS 35k, 192k et 350k en présence de vapeurs de chlorobenzène et d'acide acétique

Les mesures en Figure n° IV-I-9 ci-dessus, confirment la grande sélectivité du solvant. En effet le PVAc et le PLA gonflent de manière importante alors que l'épaisseur du film de PS reste inchangée. Le PVAc gonfle plus que le PLA (Figure n° IV-I-9), en accord avec les paramètres de Flory-Huggins qui prédisent que l'acide acétique est un meilleur solvant du PVAc que du PLA avec $\chi_{PVAc-AA} = 0,30 < \chi_{PLA-AA} = 0,43$.

L'inertie du PS à l'acide acétique est valable indifféremment de la masse molaire du polymère. C'est ce qu'illustre la Figure n° IV-I-10 en représentant les gonflements de PS 35k, 192k et 350k en présence de vapeur d'AA. Le gonflement à des vapeurs de chlorobenzène est représenté à titre indicatif afin de comparer le gonflement du PS avec un bon solvant. Un gonflement de 60% pour le film de PS 35k et de 100% pour les films de PS 192k et 350k est observé après 100s en présence de vapeurs de chlorobenzène. Ces mesures sont en accord avec les travaux d'A.Vital où les taux de gonflement de PS et de PLA ont été mesurés [Vital 2017]. La masse molaire des polymères n'est pas évoquée lors de ces tests de gonflement, laissant entendre que ce n'est pas un facteur influençant l'affinité solvant-polymère.

Dans la pratique, l'extraction du PLA et du PVAc ne fonctionne pas avec de l'AA dilué au-delà d'un tiers. L'AA n'est pas un bon solvant du PVAc et du PLA, mais un solvant intermédiaire. De plus, l'eau n'est pas un solvant du PVAc et du PLA. L'AA est utilisée comme reçu (concentration 99%), sans dilution supplémentaire. L'extraction sélective n'est cependant pas aisée : il n'est pas possible de plonger l'échantillon de silicium recouvert du film polymère, car dans la majeure partie des cas, le film se délamine. Ce délaminage est attribué au fait que l'AA est un solvant très mouillant qui pourrait s'infiltrer sous le film. Il est d'ailleurs utilisé pour cette propriété, dilué dans l'électrolyte comme agent de mouillage pour faciliter l'extraction des bulles de dihydrogène formées durant la gravure électrochimique du silicium. Une méthode d'extraction adaptée doit donc être mise au point. Le principe est de déposer une goutte d'AA sur l'échantillon puis de rincer l'échantillon immédiatement avec de l'eau déionisée. Pour limiter le temps entre le dépôt de la goutte et le rinçage, un QDR piloté par une pédale est utilisé pour le rinçage.

ii- Affinité PS-polymères extractibles

Le PVAc et le PLA, sélectivement extractibles à l'AA, ont été évalués comme polymères immiscibles avec le PS pour la structuration par SPIES. Une immiscibilité intermédiaire avec le PS est souhaitée : suffisante pour provoquer une séparation de phase, mais limitée afin que les polymères présentent tout de même des solvants communs pour élaborer des mélanges. Leur affinité avec le PS a été estimée par Lai *et al.* pour le couple PS/PVAc et par Kennemur *et al.* pour le couple PS/PLA.

Pour le PS-PVAc [Lai *et al.* 2022] :

$$\chi(T) = \frac{7,31}{T} + 0,027 = 0,05 \quad (T = 298K) \quad \text{Équation n° IV-I-2}$$

Pour le PS-PLA [Kennemur *et al.* 2012] :

$$\chi(T) = \frac{57,4}{T} + 0,061 = 0,25 \quad (T = 298K) \quad \text{Équation n° IV-I-3}$$

Ces valeurs sont plus élevées que la valeur répertoriée à 0,034 pour le couple PS-PMMA étudié dans la littérature [Kennemur *et al.* 2012] pour lequel se réalise une séparation de phases [Walheim *et al.* 1997].

Étant donné que $\chi_{PS-PLA} > \chi_{PS-PVAc}$, le PS est plus incompatible avec le PLA qu'avec le PVAc.

L'immiscibilité entre le PS et les polymères extractibles peut être indiquée par l'énergie interfaciale des couples PS-PVAc et PS-PLA. L'énergie interfaciale entre les polymères peut être calculée via les équations n° III-6, 7 et 8 par les méthodes d'Owens Wendt et Wu [Owens and Wendt 1969 ; Wu 2007] et plus simplement par la différence des énergies de surface à partir de mesures de l'énergie de surface par angle de goutte répertoriés en Tableau n°IV-I-5. Les résultats des calculs d'énergie interfaciale sont répertoriés dans le tableau n° IV-I-6

Tableau n°IV-I-5 : Energie de surface et composante polaire et dispersive mesurée par angle de goutte pour le PS, le PVAc et le PLA

Polymère	Énergie de surface du solide (mN/m)	Composante polaire a ² (mN/m)	Composante dispersive b ² (mN/m)
PS	45,0	0,1	44,9
PVAc	40,3	6,2	34,1
PLA	38,4	5,9	32,5

Tableau n° IV-I-6 : Energie interfaciale pour les couples PS-PLA et PS-PVAc calculées par les méthodes d'Owens-Wendt, de Wu et par différence des énergies de surface, à partir des mesures d'angle de contact

Méthode de calcul	Energie interfaciale PS-PVAc (mN/m)	Energie interfaciale PS-PLA (mN/m)
Owens-Wendt	7,4	7,6
Wu	5,5	5,6
Différence des énergies de surface	4,7	6,6

Les valeurs calculées d'énergie interfaciale pour les couples PS-PVAc et PS-PLA indiquées dans le Tableau n°IV-I-6, restent relativement proches pour les trois modes de calculs. Néanmoins, quel que soit le mode de calcul, l'énergie interfaciale du PS-PLA est systématiquement un peu plus élevée que l'énergie interfaciale du PS-PVAc. Cela corrobore les valeurs d'énergies d'interaction segment-segment en Equation n°IV-I-2 et 3.

Les valeurs calculées sont plus élevées que la valeur d'énergie interfaciale du couple PS-PMMA de 1,69 mN/m relevé dans la littérature [Valera *et al.* 2006]. Les mélanges de PS-PVAc et de PS-PLA sont donc prompts à produire une séparation de phase durant l'évaporation du solvant lors d'un dépôt d'un mélange de polymères par spin-coating.

Conclusion de la partie I

Cette première partie du chapitre IV avait pour objectif de sélectionner les polymères protecteurs et les polymères extractibles.

Le choix du polymère protecteur a été réalisé au moyen de tests préliminaires qui consistaient en des tests de solubilité et des tests de résistance chimique de polymères à l'électrolyte utilisé lors de la gravure humide du silicium.

Les tests de solubilité avaient pour but de déterminer des solvants acceptés en environnement salle blanche, de polymères résistant chimiquement à l'électrolyte à base d'acide fluorhydrique. Les polymères candidats étaient : le PVDF-HFP, le THV, le PVC et le PS. Une fois leurs solvants déterminés, des couches minces ont pu être réalisées par spin-coating par le dépôt de solutions de ces polymères. La caractérisation de ces couches minces a mis en évidence la microstructure des copolymères statistiques fluorés que sont le PVDF-HFP et le THV. Cette structuration se présente sous forme d'alvéoles pour le PVDF-HFP et de films hétérogènes pour le THV non-continu avec l'acétone et continu mais présentant de nombreuses piqûres profondes avec l'acétate d'éthyle et la butan-2-one. La mise en solution du PVC et du PS permet quant à elle d'obtenir des films continus et homogènes.

Ces films ont ensuite été soumis à un test de résistance chimique à l'électrolyte utilisé pour la gravure électrochimique du silicium. Un test en conditions modérées avec un électrolyte faiblement concentré en HF a tout d'abord été mené. Ce premier test a mis en exergue le fait que les copolymères statistiques fluorés ne sont pas inertes à l'électrolyte. Les morphologies des masques réalisés avec ces polymères se modifieraient donc au cours de la gravure. Ce changement est incompatible avec des applications de masquage constituant un argument supplémentaire, en sus de leur microstructure alvéolée, à leur exclusion de l'étude. Ce premier test a également souligné l'apparition d'altérations sur le PVC. Le PS quant à lui, a présenté de très faibles différences morphologiques après le test. Cela a constitué une motivation pour procéder à des tests plus sévères sur ces deux polymères et ainsi estimer leur pertinence en tant que polymère protecteur. Les tests de résistance chimique en conditions sévères ont accentué l'altération du PVC par l'apparition d'un gonflement en terrasses important. Le PVC n'a donc pas été sélectionné comme polymère protecteur. Dans un même temps, ce dernier test permet d'étayer l'hypothèse d'une inertie chimique du PS, car aucun changement supplémentaire au test modéré n'a été détecté. Le PS apparaît ainsi comme le meilleur polymère candidat pour la protection du silicium de la gravure chimique et électrochimique.

Ce polymère protecteur déterminé, des polymères avec un solvant commun ont pu être définis par les tests de solubilité afin de préparer des solutions contenant les deux polymères. Ces polymères doivent en outre présenter un solvant sélectif afin d'être extraits spécifiquement. C'est le cas du PVAc et du PLA qui peuvent être extraits spécifiquement par de l'acide acétique concentré avec une méthode permettant d'éviter la délamination du film. L'inertie du PS à l'acide acétique a été confirmée par des tests de gonflement des films.

II- Étude de mélanges de polymères

La deuxième partie de ce chapitre porte sur l'étude de films issus d'une séparation de phases induite par évaporation de solvant (SPIES) dans des mélanges de PS/PVAc et de PS/PLA. Outre l'objectif de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors d'une SPIES dans un mélange de polymères déposée par spin-coating, l'objectif principal de cette seconde partie est l'élaboration de masques polymères pour la localisation du silicium poreux.

Ces masques doivent répondre à plusieurs critères dont le principal est l'inertie au procédé de gravure du silicium employant obligatoirement de l'acide fluorhydrique (HF). La résistance chimique au HF du polystyrène (PS), a été démontrée en première partie de ce chapitre. Le PS a donc été retenu comme polymère protecteur. Afin de créer les ouvertures du masque, le PS est mélangé, dans un solvant commun, à un second polymère dit « extractible » qui sera ensuite sélectivement extrait. Les polymères extractibles retenus sont le poly (acétate de vinyle) (PVAc) et l'acide poly lactique (PLA), sélectivement extractibles par l'acide acétique (AA). Les ouvertures créées par cette extraction devront être verticales et perforantes en donnant accès au substrat pour qu'il soit gravé. Cela implique l'absence de couche de mouillage ou de résidus à l'interface avec le substrat. Ce caractère perforant est indispensable à la suppression de l'étape de gravure plasma pour ouvrir traditionnellement les matériaux protecteurs durant le processus de photolithographie. L'élaboration de masques faciles à mettre en œuvre et donc peu onéreux, perforants sans l'emploi de gravure plasma, est la motivation principale de l'étude. Un diamètre moyen des ouvertures sub-micrométrique serait une plus-value par rapport à la photolithographie standard.

Cette seconde partie du chapitre IV est divisée en deux sections principales dédiées aux différentes morphologies formées par SPIES, à partir de mélanges de PS/PVAc et de PS/PLA. Il a été montré en partie I, que les polymères de ces deux couples sont incompatibles et donc prédisposés à se séparer. En faisant varier certains paramètres expérimentaux, notamment le solvant de mélange et la masse molaire des polymères, différentes morphologies sont formées. Elles seront décrites et commentées afin de proposer des mécanismes de formations au regard de la littérature en chapitre II.

L'efficacité de ces masques pour la localisation de la gravure électrochimique et chimique du silicium sera évaluée dans le chapitre V.

II-a Étude des mélanges de PS-PVAc

Les tests préliminaires ont permis d'identifier les solvants communs entre le PS et le PVAc à savoir : l'acétate d'éthyle, la butan-2-one, le chlorobenzène, la cyclohexanone et le tétrahydrofurane. Ces tests sont en accord avec les paramètres de Flory-Huggins rappelés dans le Tableau n° VI-IIa-1 puisqu'ils sont inférieurs à 0,5. Les paramètres de Flory-Huggins confirment que l'acide acétique est un solvant sélectif du PVAc et un non-solvant du PS.

Tableau n° VI-IIa-1 : Paramètre de Flory-Huggins pour le PS et le PVAc avec les différents solvants de l'étude

Polymère	Solvant	Cyclohexanone	Chlorobenzène	THF	Acétate d'éthyle	Butan-2-one	Acide acétique
PS		0,23	0,01	0,3	0,45	0,43	0,81
PVAc		0,08	0,38	0,10	0,24	0,19	0,30

Dans l'objectif d'obtenir des matrices perforées de PS, les proportions massiques des mélanges sont fixées à 70% de PS et 30% de PVAc. Il est en effet attendu que le polymère majoritaire forme la matrice continue et que le polymère minoritaire forme les domaines discrets.

Une seule masse molaire de PVAc est employée : $\overline{M}_W = 100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ et trois masses molaires de PS ont été utilisées : $\overline{M}_W = 35\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, $\overline{M}_W = 192\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\overline{M}_W = 350\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ notés respectivement 35k, 192k et 350k. L'ensemble des solvants communs déterminés précédemment entre le PS et le PVAc ont été utilisés.

i- Description des morphologies et identification du type de séparation de phase

Une description des morphologies des films obtenus est tout d'abord proposée au regard des images optiques et AFM prises avant et après l'extraction du PVAc à l'AA pour les trois mélanges de PS/PVAc réalisés avec le PS 35k, le PS 192k et le PS 350k et chaque solvant en Figures n°IV-IIa-1, 2, 3, 4 et 6. Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) viennent compléter ces observations. Ces observations permettront d'identifier le type de séparation de phases.

Un changement de couleur en microscopie optique après extraction peut être interprété par un changement d'épaisseur, signe d'une couche de la phase riche en polymère extractible en surface du film. Cela peut également correspondre à un changement d'indice (par exemple la création d'un film poreux). La discrimination entre ces deux hypothèses se fera par l'analyse des images AFM et les mesures d'épaisseurs.

L'épaisseur moyenne des films est mesurée avant et après l'extraction sélective à l'AA du polymère extractible via la microscopie AFM (il est à noter que les éventuels « plis » créés par l'extraction ne sont pas pris en compte dans ces mesures). La différence d'épaisseur moyenne est ensuite rapportée à l'épaisseur moyenne initiale du film afin de déterminer le pourcentage volumique extrait (%) par l'AA. Un écart est ensuite calculé entre ce pourcentage volumique extrait et le pourcentage volumique de polymère extractible incorporé dans le mélange initial selon l'équation n°IV-IIa-1. Cet écart permet d'estimer le partage des polymères dans les phases.

$$\text{écart (\%)} = \frac{\% \text{polymère extractible} - \% \text{extrait}}{\% \text{polymère extractible}} \times 100 \quad \text{Équation n°IV-IIa-1}$$

- Si l'écart de volume est **positif**, le volume extrait est alors **inférieur** au volume du polymère extractible incorporé au mélange : une partie du polymère extractible peut être emprisonnée dans le PS et protégée de l'extraction.
- Si l'écart est à l'inverse **négatif**, le volume extrait est **supérieur** au volume de polymère extractible incorporé dans le mélange : une partie du PS peut être emprisonnée dans le polymère extractible et peut être extraite en même temps que celui-ci

Les deux phénomènes peuvent coexister et se compenser.

Cyclohexanone

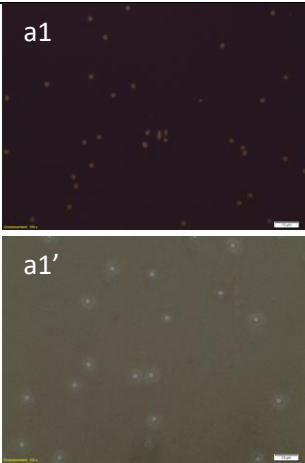
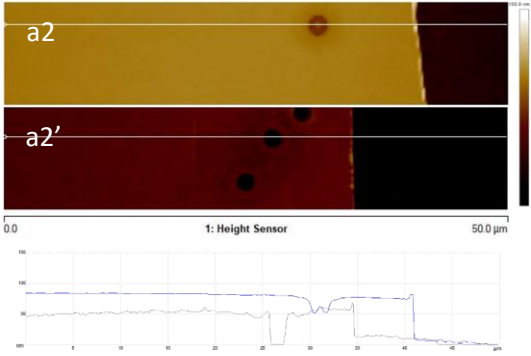
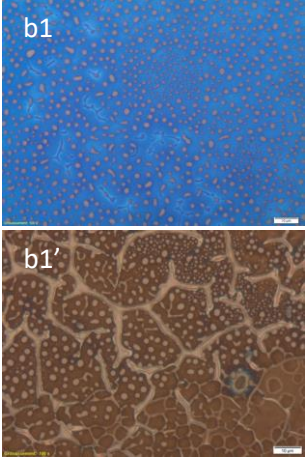
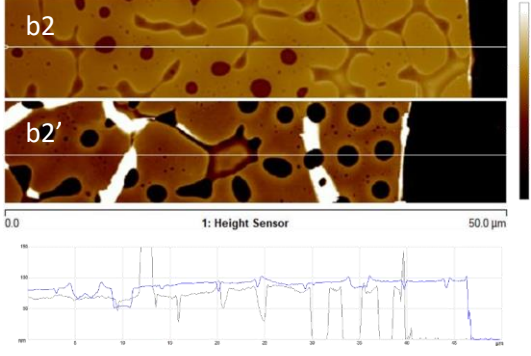
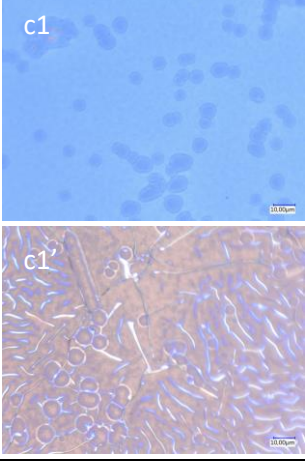
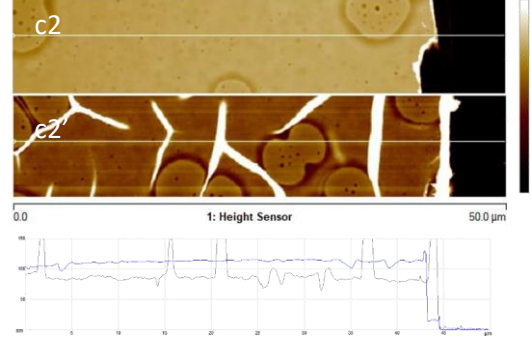
Masse molaire de PS	Images optiques	Images AFM	% volumique extrait et écart volumique
PS 35k			%vol extrait = 31% Ecart = -4%
PS 192k			%vol extrait = 24% Ecart = 10%
PS 350k			%vol extrait = 30% Ecart = -14%

Figure n°IV-IIa-1 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 5 x 50 μm et coupe associée, échelle de hauteur 150 nm (a, b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA ('') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec la cyclohexanone

Pour le mélange réalisé avec le **PS 35k**, les images optiques (Figure n°IV-IIa-1 a1 et a1'), révèlent un changement de couleur uniforme après l'extraction à l'AA pouvant être associé à une réduction homogène de l'épaisseur. Les images AFM (Figure n°IV-IIa-1 a2 et a2') confirment l'homogénéité des surfaces et la réduction de l'épaisseur des films qui passent de 74 nm à 51 nm (31%) après l'extraction à l'AA. La couche superficielle est donc constituée principalement de PVAc et représente 31% du volume total du film et la couche à l'interface avec le substrat est constituée majoritairement de PS.

La morphologie de ce film de PS 35k/PVAc/cyclohexanone est donc constituée de deux couches homogènes parallèles superposées, avec le PVAc en couche superficielle et le PS à l'interface avec le substrat. La séparation de phases est dans ce cas, verticale.

Pour le mélange réalisé avec le **PS 192k** (Figure n°IV-IIa-1 b1 et b1'), les images optiques révèlent une matrice continue comprenant des domaines discrets de quelques microns de diamètre. Un changement de couleur et des lignes ramifiées semblables à des plis sont observés après l'extraction à l'AA. Les images AFM (Figure n°IV-IIa-1 b2 et b2') confirment la réduction de l'épaisseur de la matrice continue de 110 à 95 nm (15 nm soit 24%) et la formation de domaines discrets (pour la plupart perforants) après l'extraction à l'AA. La couche superficielle et les domaines discrets sont donc constitués de PVAc. Les images AFM confirment également que les lignes ramifiées observées en microscopie optique, sont surélevées d'une hauteur de plusieurs microns et peuvent donc être assimilées à des plis.

La morphologie de ce film de PS 192k/PVAc/cyclohexanone est constituée d'une matrice de PS présentant des domaines de PVAc surmontée d'une couche superficielle de PVAc. La séparation de phases est dans ce cas, intermédiaire et combine une séparation de phases verticale et latérale.

Pour le mélange réalisé avec le **PS 350k** (Figure n°IV-IIa-1 c1 et c1'), les images optiques révèlent un changement de couleur avec des lignes ramifiées semblables à des plis et quelques hétérogénéités après l'extraction à l'AA (Figure n°IV-IIa-1 c1'). Les images AFM (Figure n°IV-IIa-1 c2 et c2') confirment le changement d'épaisseur uniforme passant de 113 à 79 nm (30%) après l'extraction du PVAc à l'AA. L'image AFM (Figure n°IV-IIa-1 c2') confirme que les lignes ramifiées observées en microscopie optique sont surélevées d'une hauteur de plusieurs microns et peuvent donc être assimilées à des plis.

La morphologie de ce film de PS 350k/PVAc/cyclohexanone est constituée de deux couches superposées avec le PVAc en surface. La séparation de phases est dans ce cas verticale.

Chlorobenzène

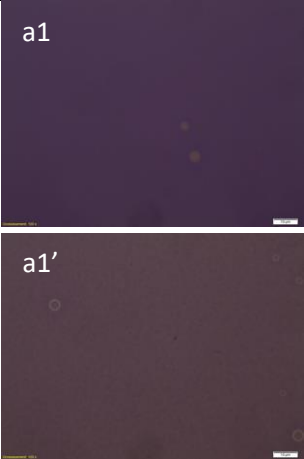
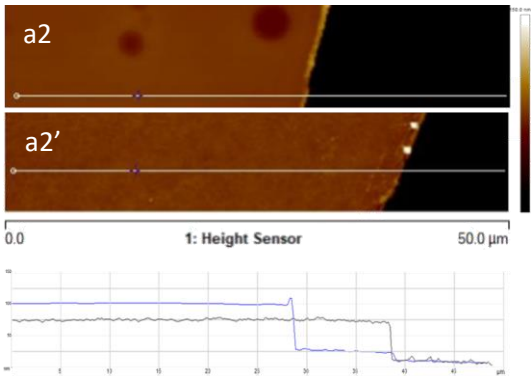
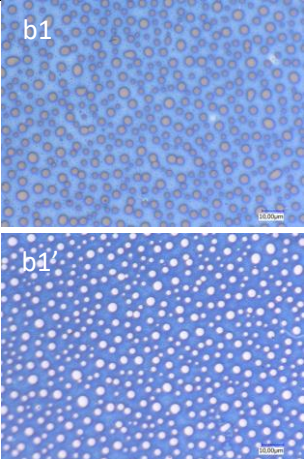
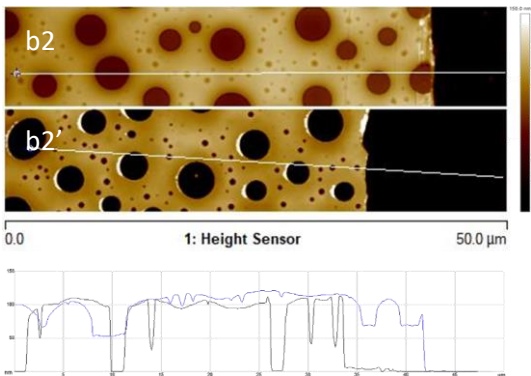
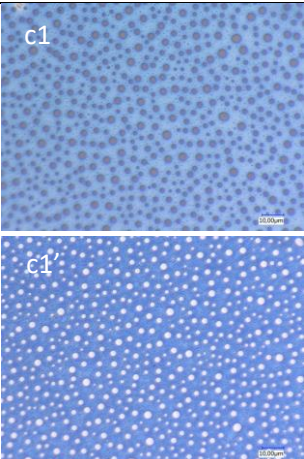
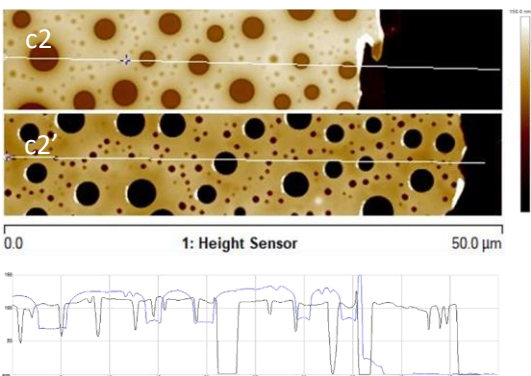
Masse molaire de PS	Images optiques	Images AFM	% volumique extrait et écart volumique
PS 35k			%vol extrait = 36% Ecart = -44%
PS 192k			%vol extrait = 28% Ecart = 2%
PS 350k			%vol extrait = 21% Ecart = 24%

Figure n°IV-IIa-2 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 5 x 50 μm et coupe associée, échelle de hauteur 150 nm (a, b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA (') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec le chlorobenzène

Pour le mélange réalisé avec le **PS 35k** (Figure n°IV-IIa-2 a1 et a1'), les images optiques montrent un changement de couleur uniforme après l'extraction à l'AA. Les images AFM (Figure n°IV-IIa-2 a2 et a2') confirment l'épaisseur homogène du film avant et après AA et un changement d'épaisseur de 92 à 69 nm (36%) après extraction sélective du PVAc à l'AA.

Ce film de PS 35k/PVAc/chlorobenzène est donc constituée de deux couches homogènes parallèles superposées avec le PVAc en surface. La séparation de phases est dans ce cas verticale.

Pour les mélanges réalisés avec le **PS 192k et 350k** (Figure n°IV-IIa-2 b1, c1 et b1', c1'), les images optiques révèlent une matrice continue comportant des domaines circulaires de quelques μm de diamètre et retirés après l'extraction à l'AA. Les images AFM (Figure n°IV-IIa-2 b2, c2 et b2', c2') permettent de mesurer l'épaisseur de la matrice (comprise entre 100 et 130 nm) et confirment que les domaines discrets de 80-90 nm de hauteur, retirés par l'AA, sont constitués de PVAc et sont perforants puisque le substrat est clairement accessible après extraction du PVAc. Entre les domaines discrets principaux, des domaines plus petits dits « secondaires » d'une centaine de nm de diamètre sont observés. La matrice n'est pas altérée après l'extraction et est donc constituée de PS. Son épaisseur est légèrement réduite après l'extraction, révélant une fine couche superficielle de PVAc de 5 à 10 nm d'épaisseur (4 à 10%). Les domaines discrets sont constitués de PVAc.

La morphologie des films de PS 192k ou 350k/PVAc/chlorobenzène est une matrice continue homogène de PS contenant des domaines verticaux traversants de PVAc séparés par des domaines secondaires de PVAc et recouverte d'une fine couche en PVAc en surface. La séparation de phases est dans ce cas principalement latérale.

THF

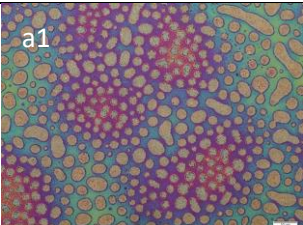
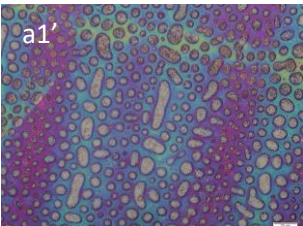
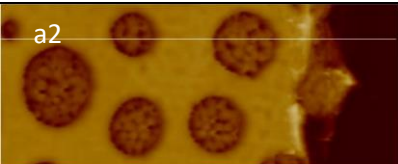
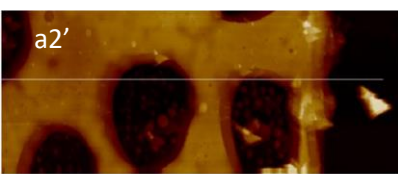
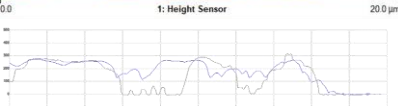
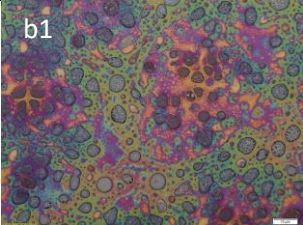
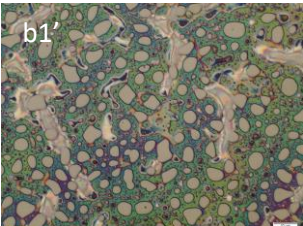
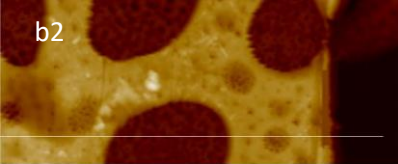
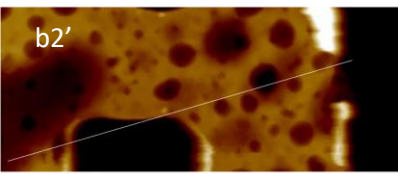
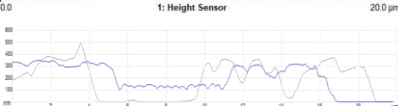
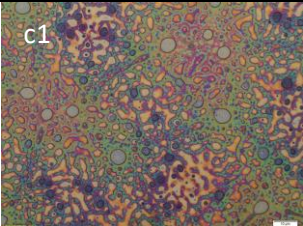
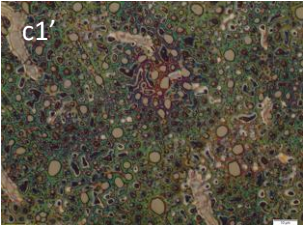
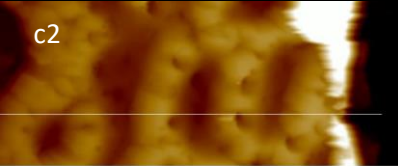
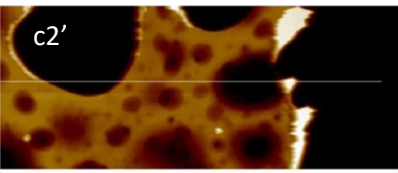
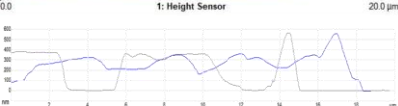
Masse molaire de PS	Images optiques	Images AFM	% volumique extrait et écart volumique
PS 35k	 	  	%vol extrait = 21% Ecart = 19%
PS 192k	 	  	%vol extrait = 11% Ecart = 60%
PS 350k	 	  	%vol extrait = 19% Ecart = 32%

Figure n°IV-IIa-3 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 8 x 20 μm et coupe associée, échelle de hauteur 600 nm (a, b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA (') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec le THF

Pour le mélange réalisé avec le **PS 35k**, les images optiques (Figure n°IV-IIa-3 a1) révèlent une matrice continue présentant une palette de couleurs variée, pouvant être le signe d'une grande hétérogénéité d'épaisseur, et comprenant des domaines discrets circulaires de 5 à plusieurs dizaines de μm de diamètre. Cette matrice est caractérisée par AFM (Figure n°IV-IIa-3 a2) et présente une épaisseur variant de 220 à 290 nm. Après l'extraction à l'AA (Figure n°IV-IIa-3 a2'), la matrice continue n'est pas affectée et est donc composée de PS. La hauteur des domaines discrets devient nulle après l'extraction indiquant qu'ils étaient composés de PVAc. Après l'extraction, de petits domaines discrets de PS d'un diamètre de quelques dizaines de nm à 1 μm sont visibles dans les zones précédemment composées de PVAc.

En conclusion, la morphologie de ce film de PS 35k/PVAc/THF peut être décrite comme une matrice continue de PS contenant des domaines discrets de PVAc dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets circulaires de PS. La séparation de phases est dans ce cas latérale avec probablement une séparation de phases secondaires comme le suggèrent les domaines de PS dans le PVAc.

Pour les mélanges réalisés avec le **PS 192k et 350k**, les images optiques (Figure n°IV-IIa-3 b1, c1 et b1', c1'), révèlent une matrice continue, présentant une large palette de couleurs et comprenant des domaines discrets micrométriques retirés après l'extraction sélective du PVAc à l'AA. Les images AFM avant (Figure n°IV-IIa-3 b2 et c2) et après extraction (Figure n°IV-IIa-3 b2' et c2') confirment l'existence d'une matrice continue de PS d'une épaisseur comprise entre 90 et 300 nm et au sein de laquelle sont dispersés des domaines discrets micrométriques de PVAc. D'autre part, l'AFM permet de mettre évidence la présence de nombreuses dépressions et fines perforations de la matrice continue de PS après extraction à l'AA, indiquant la présence de plus petits domaines de PVAc provenant probablement de la séparation de phases secondaire.

La morphologie des films de PS 192k ou 350k/PVAc/THF est constituée de domaines discrets micrométriques perforants de PVAc, dispersés dans une matrice continue. Cette matrice continue est composée majoritairement de PS dans laquelle sont dispersés de plus petits domaines (centaine de nm) de PVAc résultant probablement d'une séparation de phase secondaire. La séparation de phase est dans ce cas principalement latérale.

Acétate d'éthyle

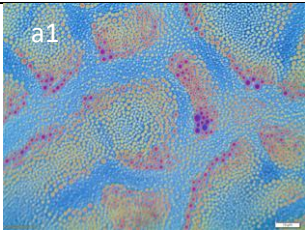
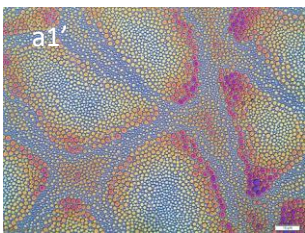
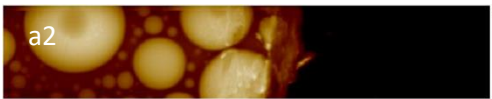
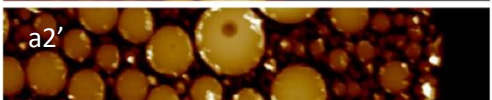
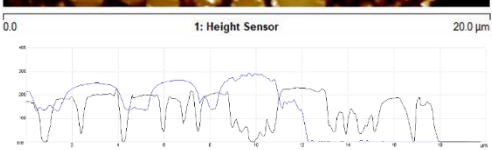
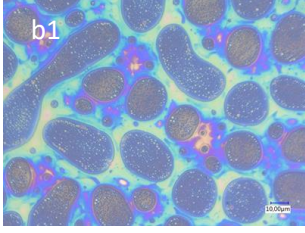
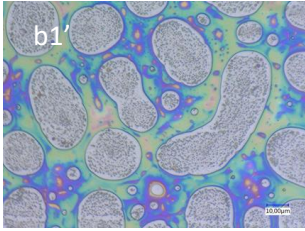
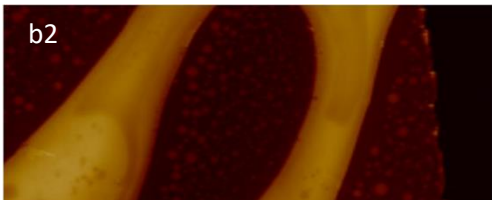
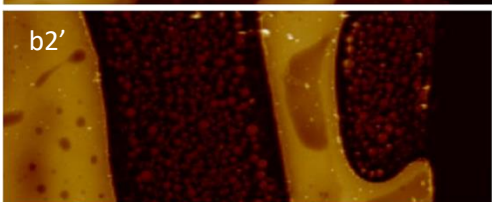
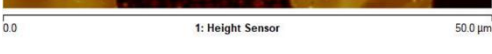
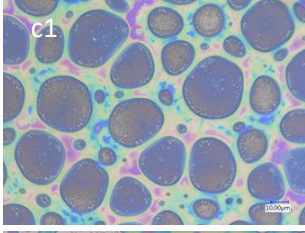
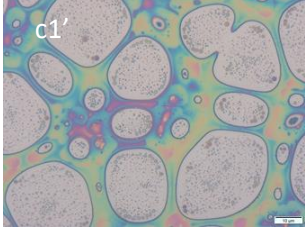
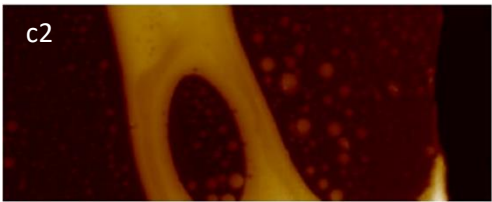
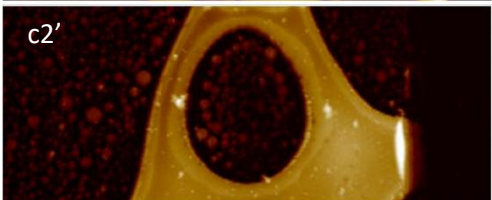
Masse molaire de PS	Images optiques	Images AFM	% volumique extrait et écart volumique
PS 35k	 	  	%vol extrait = 26% Ecart = 22%
PS 192k	 	  	Film trop hétérogène
PS 350k	 	  	Film trop hétérogène

Figure n°IV-IIa-4 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 4 x 20 μm et coupe associée, échelle de hauteur 350 nm (a) et 20 x 50 μm , échelle de hauteur 700 nm (b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA (') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec l'acétate d'éthyle

Pour le mélange réalisé avec le **PS 35k** (Figure n°IV-IIa-4 a1 et a1'), les images optiques montrent des domaines discrets après l'extraction à l'AA (« ilots de PS »). Cela suggère que ces domaines discrets sont constitués de PS et que la matrice continue est constituée de PVAc, malgré le fait que le PS soit le composant majoritaire (70%). Le diamètre de ces domaines discrets est mesuré à l'AFM (Figure n°IV-IIa-4 a2 et a2') et est compris entre plusieurs centaines de nm et plusieurs μm . La hauteur de ces domaines discrets varie entre 200 et 260 nm. Les images AFM confirment que la matrice continue est constituée de PVAc puisqu'elle est retirée par l'AA. Le retrait de la matrice continue révèle toutefois de nombreux domaines discrets secondaires entre les domaines principaux pouvant provenir d'une séparation de phase secondaire (Figure n°IV-IIa-5).

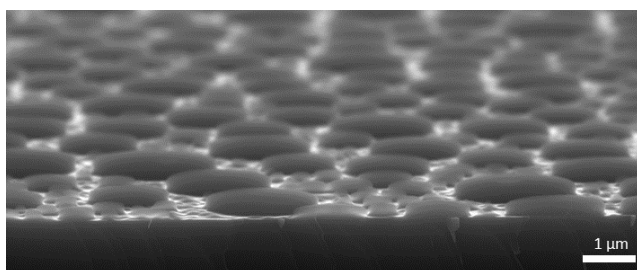


Figure n°IV-IIa-5 : Image MEB après extraction en vue transversale inclinée d'un film de PS 35k/PVAc/acétate d'éthyle après extraction à l'AA

D'un point de vue plus macroscopique les domaines discrets de PS principaux sont regroupés en cellules polygonales créant une répartition hétérogène des domaines (Figure n°IV-IIa-4a1).

En conclusion, le film de PS 35k/PVAc/acétate d'éthyle est constitué d'une matrice continue de PVAc dans laquelle sont dispersés des domaines discrets de PS bien que le PS soit le composé majoritaire du mélange. La séparation de phases est dans ce cas latérale.

Pour les mélanges réalisés avec les **PS 192k et 350k** (Figure n°IV-IIa-4 b1, b1', c1 et c1'), les images optiques montrent une matrice continue présentant une palette de couleur variée signe d'une hétérogénéité d'épaisseur et contenant des domaines discrets de plusieurs dizaines de μm de diamètre retirés après l'extraction à l'AA. Au sein des domaines de PVAc, de nombreux petits domaines sont observés après l'extraction. Le PVAc forme donc la phase dispersée et le PS la phase continue et les fins domaines discrets. Ces observations sont confirmées par AFM en Figure n°IV-IIa-4 b2 et c2 qui montre une matrice continue de 200-320 nm d'épaisseur, comprenant des domaines discrets d'un diamètre de plusieurs dizaines de μm dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets circulaires d'un diamètre micrométrique. Après l'extraction à l'AA (Figure n°IV-IIa-4 b2' et c2'), la phase constituant les larges domaines est totalement retirée, il s'agit donc de PVAc. La matrice continue et les fins domaines discrets ne sont pas affectés, indiquant qu'il s'agit de PS.

En conclusion, la morphologie du film de PS 192k ou 350k/PVAc/acétate d'éthyle peut être décrite comme une matrice continue de PS contenant des domaines discrets de PVAc dans lesquels sont dispersés de fins domaines discrets circulaires de PS. La séparation de phases est dans ce cas latérale (avec probablement une séparation de phase secondaire comme le suggèrent les domaines discrets de PS dans le PVAc).

Butan-2-one

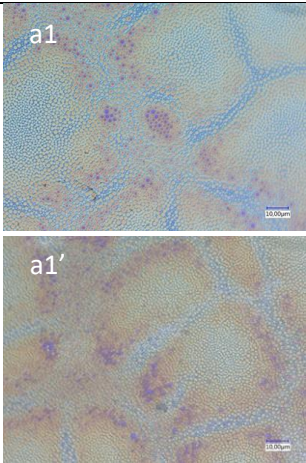
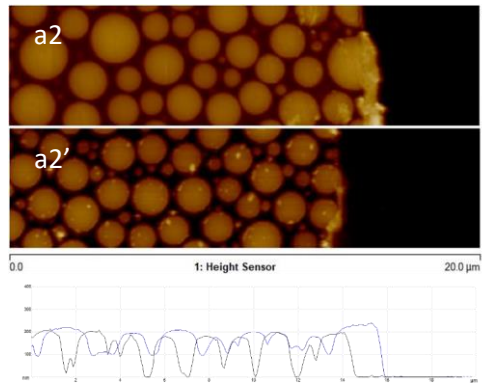
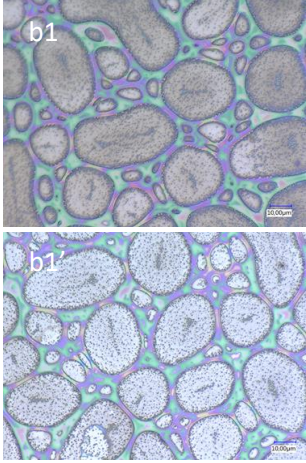
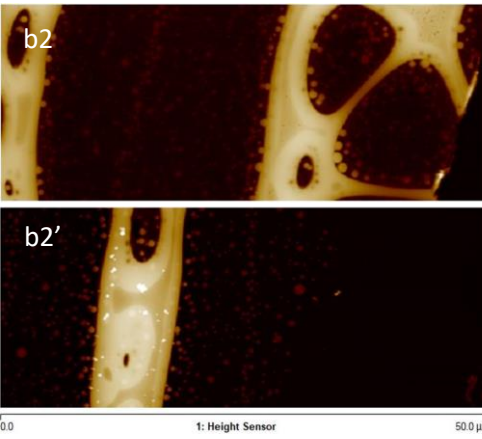
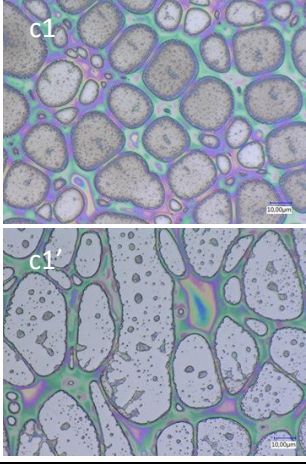
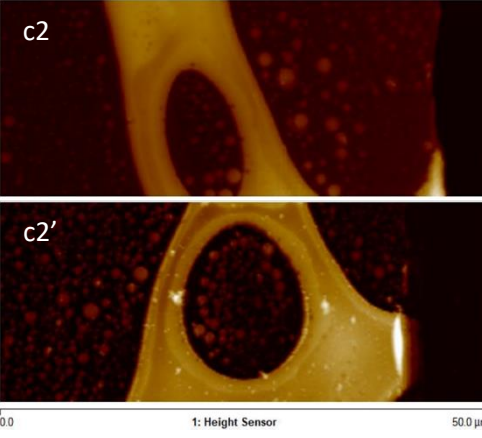
Masse molaire de PS	Images optiques	Images AFM	% volumique extrait et écart volumique
PS 35k			%vol extrait = 25% Ecart = 8%
PS 192k			Film trop hétérogène
PS 350k			Film trop hétérogène

Figure n°IV-IIa-6 : (1) Images optiques : échelle 10 μm et (2) Images AFM : 5 x 20 μm et coupe associée, échelle de hauteur 350 nm (a) et 20 x 50 μm , échelle de hauteur 800 nm (b et c), avant (coupe bleu) et après (coupe noire) l'extraction sélective à l'AA (') pour les mélanges de PS 35k (a), 192k (b) et 350k (c)/PVAc avec la butan-2-one

Pour le mélange réalisé avec le **PS 35k**, les images optiques et AFM (Figure n°IV-IIa-6 a) montrent une morphologie similaire au mélange PS 35k/PVAc/acétate d'éthyle. Des domaines discrets de PS (« ilots »), d'un diamètre compris entre 500 nm et 2 µm et dispersés dans une matrice continue de PVAc, sont observés malgré que le PS soit le composé majoritaire du mélange. La morphologie obtenue avec ce mélange diffère de celle obtenue avec l'acétate d'éthyle par le fait qu'il y ait peu de domaines discrets secondaires entre les domaines discrets principaux de PS comme le montre l'image MEB en Figure n°IV-IIa-7.

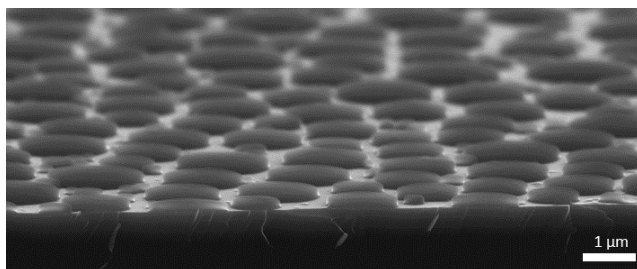


Figure n°IV-IIa-7 : Image MEB après extraction en vue transversale inclinée d'un film de PS 35k/PVAc/butan-2-one après extraction à l'AA

D'un point de vue macroscopique, les domaines discrets de PS sont regroupés en cellules polygonales de façon beaucoup moins marquée qu'avec l'acétate d'éthyle et sont donc répartis de façon plus homogène.

Pour résumer, la morphologie de ce film de PS 35k/PVAc/butan-2-one est constituée d'une matrice continue de PVAc dans laquelle sont homogènement dispersés des domaines discrets de PS. La séparation de phases est dans ce cas latérale.

Pour les mélanges réalisés avec le **PS 192k et 350k** (Figure n°IV-IIa-6 b et c), les images optiques et AFM révèlent des morphologies similaires aux morphologies obtenues avec l'acétate d'éthyle (Figure n°IV-IIa-4 b et c). Une matrice principale de PS est observée avec une épaisseur allant de 420 à 580 nm comprenant des domaines de PVAc d'un diamètre de plusieurs dizaines de µm et retirés par l'AA. Le retrait du PVAc met en évidence des domaines discrets de PS de quelques µm de diamètre, dispersés dans les domaines de PVAc, provenant probablement d'une séparation de phases secondaire.

La morphologie des films de PS 192k ou 350k/PVAc/butan-2-one est constituée d'une matrice continue de PS contenant des domaines de PVAc dans lesquels sont dispersés des domaines discrets circulaires de PS. La séparation de phases est dans ce cas latérale.

Conclusion des observations

Ces observations en microscopie optique et AFM ont permis de relever les différentes morphologies qui peuvent être formées par SPIES dans des mélanges de PS/PVAc avec cinq différents solvants (cyclohexanone, chlorobenzène, THF, acétate d'éthyle et butan-2-one), déposés par spin-coating. Les morphologies formées consistent en une séparation de phases verticales, latérales ou intermédiaires. Grâce aux observations, il est possible de classer les morphologies en trois catégories :

- **Structure bicouche (stratifiée), avec le PVAc en surface :**
PS 35k/PVAc/cyclohexanone, PS 35k/PVAc/chlorobenzène, PS 192k/PVAc/cyclohexanone, PS 350k/PVAc/cyclohexanone
- **Domaines discrets de PVAc dans une matrice continue de PS,**
 - D'épaisseur constante avec des ouvertures régulières et perforantes sans résidus dans les ouvertures après l'extraction à l'AA :
PS 192k/PVAc/chlorobenzène et PS 350k/PVAc/chlorobenzène
 - D'épaisseur variable et formant des ouvertures irrégulières comprenant des domaines discrets secondaires :
PS 35k/PVAc/THF, PS 192k/PVAc/THF, PS 350k/PVAc/THF, PS 192k/PVAc/acétate d'éthyle, PS 350k/PVAc/acétate d'éthyle, PS 192k/PVAc/butan-2-one et PS 350k/PVAc/butan-2-one
- **Domaines discrets de PS dans une matrice continue de PVAc,** formant des ilots de PS après extraction à l'AA :
PS 35k/PVAc/acétate d'éthyle et PS 35k/PVAc/butan-2-one

Ces différentes morphologies seront discutées dans la prochaine section afin de proposer des mécanismes de formation au regard de la littérature présentée en chapitre II.

ii- *Interprétations : propositions de mécanismes de formation*

Après avoir décrit les morphologies des films (bicouche, matrice de PS et domaines discrets de PVAc ou matrice de PVAc et domaines discrets de PS) et identifié le type de séparation de phases (verticale ou latérale), des mécanismes de formation des films sont proposés dans cette section. Les mécanismes proposés se basent sur le modèle d'Heriot et Jones. Selon ce modèle, le système évolue d'abord via une séparation de phase par décomposition spinodale formant un système de deux couches liquides superposées dont le placement aux interfaces avec le substrat ou l'air en surface, est pilotée par une affinité préférentielle des polymères avec les interfaces (voir chapitre II). Un gradient de concentration du solvant dans l'épaisseur du film provoque des effets de convection de Marangoni qui peuvent déstabiliser l'interface liquide-liquide et fragmenter les couches. Cela oriente la morphologie finale vers une séparation de phase latérale (déstabilisation de l'interface, puis fragmentation des phases) ou verticale (l'interface n'est pas déstabilisée) [Heriot and Jones 2005].

Des mécanismes de formation des films sont proposés au regard des différents paramètres : vitesse d'évaporation du solvant, affinités des polymères et énergie de surface. Ils s'appuieront sur les écarts entre le % volumique de PVAc incorporé au mélange et le % volumique extrait par l'AA, récapitulés en Figure n°IV-IIa-8.

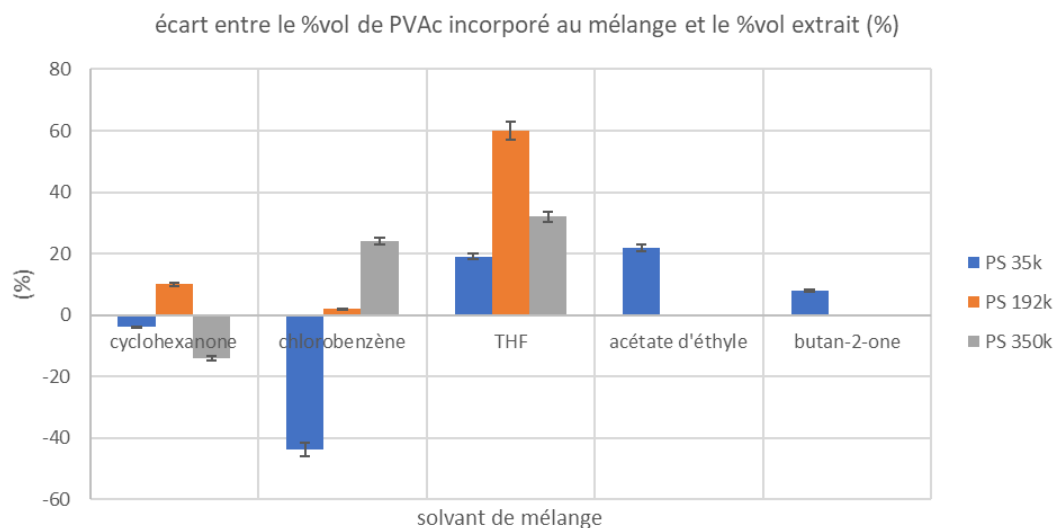


Figure n°IV-IIa-8 : écart (en %) entre le %vol de PVAc incorporé au mélange et le %vol extrait par l'AA en fonction du solvant et de la masse molaire de PS. Un écart positif(négatif) indique que le volume extrait est inférieur(supérieur) au volume extractible.

Par ailleurs, des essais ont été menés afin de relier les comportements des films aux diagrammes ternaires. En fixant arbitrairement un taux de solvant, il est possible de comparer les compositions des phases riches en PS et en PVAc pour chaque mélange ayant franchi la frontière de miscibilité. Un exemple de diagramme ternaire calculé avec la courbe spinodale

est représenté en Figure n°IV-IIa-9 dans le cas d'un mélange PS 35k/PVAc/cyclohexanone. La Figure n°IV-IIa-10 représente les parts résiduelles de PS dans la phase riche en PVAc (a) et de PVAc dans la phase riche en PS (b) pour les quinze mélanges de PS/PVAc réalisés. Ces pourcentages sont donnés pour un taux de solvant arbitraire de 85%. Ce taux de solvant ne correspond pas forcément au point de vitrification du système et permet seulement de comparer la composition du système.

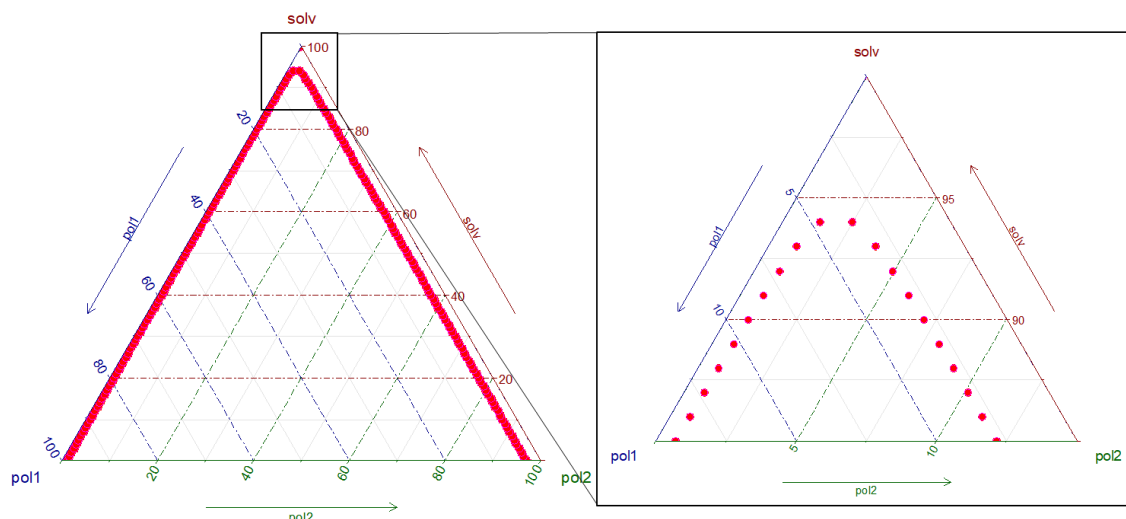
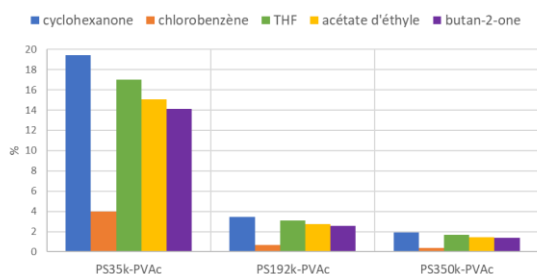


Figure n°IV-IIa-9 : Diagramme de phases ternaire avec la représentation de la courbe spinodale pour le mélange PS 35k(pol1)/PVAc(pol2)/cyclohexanone(solv) et agrandissement entre 85 et 100%vol de solvant

a) % de PS dans la phase PVAc-riche en fonction de la masse molaire du PS et du solvant



b) % de PVAc dans la phase PS-riche en fonction de la masse molaire de PS et du solvant

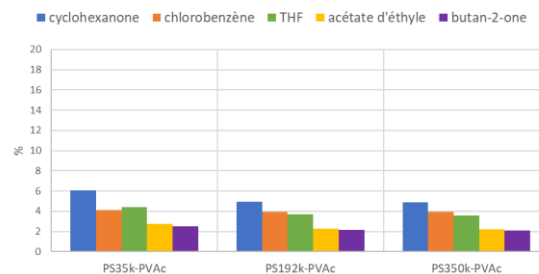


Figure n°IV-IIa-10 : a) part résiduelle (%) de PS dans la phase riche en PVAc et b) part résiduelle (%) de PVAc dans la phase riche en PS, relevées à partir des diagrammes ternaires pour un taux de solvant fixé arbitrairement à 85%, en fonction du solvant et de la masse molaire de PS en mélange

Ces parts résiduelles calculées sont non-nulles et confirment que le système se sépare en deux phases qui ne sont pas pures. La Figure n°IV-IIa-10 a montre que la part résiduelle du PS dans la phase riche en PVAc diminue lorsque la masse molaire du PS diminue. Thermodynamiquement, l'augmentation de la masse molaire du PS permet ainsi d'obtenir des phases plus pures. En revanche, la part résiduelle de PVAc dans la phase riche en PS reste modérée (< 6%) indépendamment de la masse molaire de PS (Figure n°IV-IIa-10 b).

De ces diagrammes ternaires, il est aussi possible d'extraire le point critique (*i.e.* le taux de solvant maximal de solvant en-dessous duquel commence la zone biphasique) en fonction des polymères et du solvant en mélange (Figure n°IV-IIa-11).

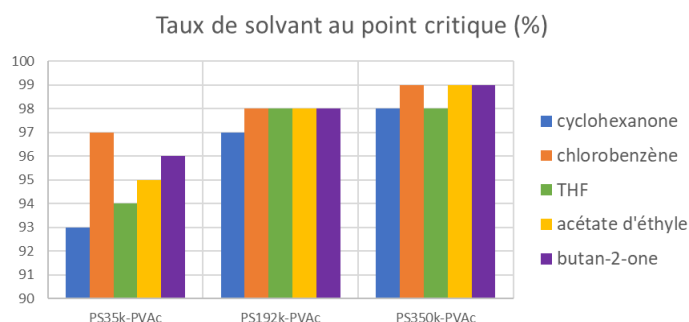


Figure n°IV-IIa-11 : Taux (%vol) de solvant au point critique en fonction de la masse molaire de PS et du solvant en mélange

La Figure n°IV-IIa-11 montre que le taux de solvant au point critique augmente avec l'augmentation de la masse molaire de PS. Cela confirme que la miscibilité du mélange est réduite avec l'augmentation de la masse molaire. Toutefois, le taux de solvant au point critique calculé ici est très élevé pour tous les mélanges de PS/PVAc et atteint même 99% pour certains mélanges alors qu'en pratique, il est possible de solubiliser ces polymères avec une concentration supérieure à 3%. Cet écart avec la réalité peut provenir d'une disparité de la taille des chaînes qui n'est pas prise en compte dans le calcul. Cet effet serait exacerbé pour le PS et PVAc dont seul la masse moyenne en poids $\overline{M}_w$ est donnée et sur-représente les longues chaînes. Cet aspect constitue une limite aux calculs des diagrammes ternaires dans notre cas.

Cyclohexanone et chlorobenzène

Les caractéristiques de la cyclohexanone et du chlorobenzène sont rappelées dans le Tableau n°IV-IIa-2.

Tableau n°IV-IIa-2 : Récapitulatif des caractéristiques de la cyclohexanone et du chlorobenzène

$P_{vap-cyclohexanone} = 5 \text{ mmHg}$	$\chi_{PS-cyclohexanone} = 0,23$	$\chi_{PVAc-cyclohexanone} = 0,08$
$P_{vap-chlorobenzène} = 12 \text{ mmHg}$	$\chi_{PS-chlorobenzène} = 0,01$	$\chi_{PVAc-chlorobenzène} = 0,38$

PS 35k cyclohexanone et chlorobenzène

Les observations AFM des films issus des mélanges de **PS 35k/PVAc/cyclohexanone** et **PS 35k/PVAc/chlorobenzène** ont révélé une structure bicouche similaire, composée de deux couches homogènes parallèles superposées de PVAc à l'interface film/air et de PS à l'interface film/air (Figure n°IV-IIa-1a et 2a).

Pour ces deux systèmes, la structure bicouche est conservée, ce qui peut s'expliquer par la lente évaporation de ces deux solvants, couplée à bonne miscibilité du mélange (faible masse de PS, bonne affinité avec les solvants) [Mokarian-Tabari *et al.* 2010]. Ceci aura pour effet de créer un gradient de concentration très faible dans l'épaisseur du film composée des deux couches liquides superposées. Cette situation est peu propice à la déstabilisation de l'interface entre les deux couches liquide-liquide. Après l'évaporation du solvant, les deux

phases liquides superposées deviendront alors deux phases solides superposées formant un film avec une séparation de phases verticale.

La position du PVAc en surface est guidée selon la littérature par les énergies de surface des polymères [Tanaka *et al.* 1996 ; Walheim *et al.* 1997 ; Winesett *et al.* 2000 ; Morita *et al.* 2001 ; Leung *et al.* 2009 ; Mincheva *et al.* 2019]. Des mesures d'énergie de surface par mesure d'angle de contact ont été effectuées sur des films minces de polymères secs. La Figure n°IV-IIa-12 montre que le PVAc et le PLA ont une énergie de surface légèrement inférieure à celle du PS, favorisant leur migration à la surface du film. Ces mesures sont cohérentes avec la littérature et les observations réalisées en microscopie AFM. Néanmoins les énergies de surface des polymères, restent tout de même relativement proches et sont moyennées lorsqu'ils sont en solution. Leurs différences d'énergie de surface sont donc réduites.

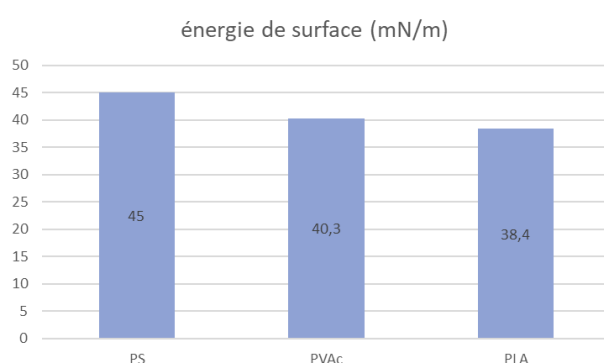


Figure n° IV-IIa-12 : Energie de surface mesurée sur des films de PS, PVAc et PLA par angle de contact

Bien que les mélanges de PS 35k/PVAc/cyclohexanone et PS 35k/PVAc/chlorobenzène présentent une morphologie similaire, nous avons constaté une différence importante entre le volume de PVAc incorporé au mélange et le volume extrait par l'AA en Figure n°IV-IIa-8. Un faible écart est constaté avec la cyclohexanone tandis qu'un écart important et négatif est constaté avec le chlorobenzène indiquant qu'une grande quantité de PS a été extraite en même temps que le PVAc. Une explication à ce phénomène peut être proposée sur la base des affinités des deux polymères pour le chlorobenzène. Le chlorobenzène est un excellent solvant du PS et un solvant intermédiaire voire un mauvais solvant du PVAc. Le PVAc, en surface du film à l'état liquide, serait figé bien plus tôt que le PS et pourrait bloquer la diffusion de chaînes de PS jusqu'à la phase riche en PS à l'interface avec le substrat. Ce blocage ne se produirait pas avec la cyclohexanone, solvant intermédiaire pour les deux polymères.

Les diagrammes ternaires en Figure n°IV-IIa-10a indiquent pourtant le comportement inverse : beaucoup de PS (19,4%) dans la phase riche en PVAc avec la cyclohexanone et une quantité modérée (4%) avec le chlorobenzène. Cela suggère que le comportement des systèmes est piloté pour une part importante par des effets cinétiques et que la seule analyse des diagrammes ternaires (thermodynamique) ne suffit pas à expliquer les phénomènes observés.

PS 192k et 350k cyclohexanone

La morphologie des films issus des mélanges de **PS 192k/PVAc/cyclohexanone** et **PS 350k/PVAc/cyclohexanone** sont respectivement une matrice de PS ponctuellement perforées de domaines de PVAc et recouverte d'une couche de PVAc en surface (séparation de phases

intermédiaire), et une structure purement bicouche avec une phase riche en PVAc en surface (séparation de phases verticale) (Figures n°IV-IIa-1 b et c).

D'un point de vue thermodynamique, l'augmentation de la masse molaire de PS, augmente l'immiscibilité du système qui est donc plus prompt à se séparer (*i.e.* se sépare à un taux de solvant plus élevé / *i.e.* taux d'évaporation plus faible), augmentant la probabilité d'une déstabilisation et fragmentation de l'interface liquide-liquide suivie d'un réarrangement des chaînes encore mobiles, pour produire une séparation de phase latérale. Dans le même temps et d'un point de vue cinétique, la mobilité des chaînes est réduite, car la taille des chaînes augmente (amplifiant les phénomènes d'enchevêtrement) et la vitrification du système est avancée dans le temps (*i.e.* se fige à un taux de solvant plus élevé). Ces deux effets sont antagonistes et la morphologie finale des films résulte de leur compétition.

Une explication à la formation des films issus des mélanges de PS /PVAc/cyclohexanone est ainsi proposée. L'interface liquide-liquide du système avec le PS 35k est peu perturbée ou perturbée trop tard, ce qui aboutit à une structure bicouche après l'évaporation du solvant. Avec l'augmentation de la masse molaire de PS, la miscibilité est réduite, déstabilisant l'interface liquide-liquide qui se fragmente partiellement et aboutissant à un film parfois perforé, observé avec le PS 192k. Dans le même temps, l'augmentation de la masse molaire accroît la résistance à la fragmentation de l'interface liquide-liquide. Avec la plus haute masse molaire de PS, 350k, la déstabilisation de l'interface pourrait être contrebalancée par des forces visqueuses empêchant sa fragmentation et conservant une structure bicouche.

PS 192k et 350k chlorobenzène

Les morphologies des films issus des mélanges de **PS 192k/PVAc/chlorobenzène** et **PS 350k/PVAc/chlorobenzène** présentent toutes les deux une matrice de PS continue avec des domaines discrets de PVAc (Figure n°IV-IIa-2 b et c). Les morphologies obtenues avec ces deux masses (PS 192k et 350k), sont très différentes de celles obtenues avec la cyclohexanone (bicouche avec des perforations ponctuelles pour le PS 192k et bicouche pour le PS 350k). La légère différence de vitesse d'évaporation pourrait être à l'origine de ce résultat. La cyclohexanone, s'évaporant plus lentement que le CB, favoriserait une séparation de phases verticale alors que le chlorobenzène, s'évaporant un peu plus rapidement permettrait de déstabiliser l'interface liquide-liquide et favoriserait donc la formation d'une séparation de phase latérale. Cette différence de morphologie pourrait également provenir de la préférence d'affinité très marquée du PVAc pour la cyclohexanone (bon solvant) et le chlorobenzène (mauvais solvant). Le PVAc en surface est peu gonflé avec le chlorobenzène avec qui il a peu d'affinité favorisant le départ des molécules de solvants et donc la création d'un fort gradient de concentration dans l'épaisseur du film. Cela favorise ainsi une déstabilisation du système pour taux de solvant élevé. Le système pourrait alors se fragmenter et se réarranger en domaines réguliers et perforants de PVAc.

Différences de hauteur entre les domaines

Les profils de hauteurs des images AFM montrent que les domaines respectivement riches en PS et en PVAc n'ont pas la même hauteur. Pour ces deux mélanges avec le chlorobenzène, la phase riche en PS est surélevée par rapport aux domaines riches en PVAc. Cette différence de hauteur observée s'oppose à ce qu'avait établi Walheim *et al.* Pour un mélange PS/PMMA 50%/50% sur une surface neutre vis-à-vis des deux polymères, la phase la plus haute correspond au polymère avec le moins d'affinité avec le solvant qui contient le moins de solvant et qui se fige en premier [Walheim *et al.* 1997]. Ici, le chlorobenzène est un excellent solvant du PS et un solvant intermédiaire voire mauvais solvant du PVAc. Le PVAc devrait donc être surélevé selon Walheim *et al.* Une observation similaire à celle de la présente étude est cependant faite par A.Vital qui a constaté des domaines abaissés de PLA pour un mélange de PS/PLA chlorobenzène, alors que le chlorobenzène est reporté comme étant un moins bon solvant du PLA que du PS [Vital 2017].

Une hypothèse pouvant expliquer ces observations repose sur la faible vitesse d'évaporation du chlorobenzène, qui pourrait permettre aux molécules de solvant de s'extraire de la phase riche en PVAc sans la figer brusquement. Les molécules de solvant peuvent s'extraire par évaporation, mais aussi en rejoignant la phase riche en PS ayant plus d'affinité avec le solvant. La phase riche en PS serait ainsi plus gonflée, car contenant plus de solvant. Cette lente évaporation du solvant permettrait ainsi d'obtenir des films thermodynamiquement stables.

Ces différences de hauteur signifient que le taux d'ouverture du masque n'est pas égal à la proportion de polymère extractible incorporé au mélange. Pour réaliser des gravures électrochimiques du silicium avec une densité de courant souhaitée, le taux d'ouverture doit donc être mesuré.

Séparation de phases secondaires

De plus petits domaines sont observés entre les domaines discrets principaux et sont attribués à une séparation de phases secondaire comme le rapportent Ebbens *et al.* [Ebbens *et al.* 2011]. Selon leurs travaux, dans la phase riche en PS, une partie résiduelle de PVAc s'agglomérerait juste avant la vitrification du système, donnant de plus petits domaines riches en PVAc. Bien que l'immiscibilité soit augmentée avec l'augmentation de la masse molaire, le nombre d'enchevêtrements augmente dans le même temps et peut inhiber une séparation nette entre les domaines. La Figure n°IV-IIa-8 montre un important écart positif (24%) entre le volume de PVAc incorporé et le volume extrait l'AA pour le mélange avec le PS 350k/chlorobenzène. C'est le signe d'une importante quantité de PVAc restant dans la phase riche en PS même si, thermodynamiquement, cette quantité devrait être réduite (4% selon les diagrammes ternaires en Figure n°IV-IIa-10b). Sur le plan des applications visées, cette séparation de phase secondaire pourrait rendre les parois de la matrice poreuses si les domaines de PVAc percolent jusqu'à la surface, cela réduirait alors la capacité de masquage du PS.

THF

Les caractéristiques du THF sont rappelées dans le Tableau n°IV-IIa-3.

Tableau n°IV-IIa-3 : Récapitulatif des caractéristiques du THF

$P_{vap-THF} = 129 \text{ mmHg}$	$\chi_{PS-THF} = 0,30$	$\chi_{PVAc-THF} = 0,10$
----------------------------------	------------------------	--------------------------

La morphologie du film issu du mélange **PS 35k/PVAc/THF** est une matrice continue de PS contenant des domaines discrets de PVAc dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets circulaires de PS provenant d'une séparation de phases secondaire. Les domaines discrets de plus faible taille, seront appelés par la suite « résidus ».

La présence d'une séparation de phases latérale peut s'interpréter par la déstabilisation et fragmentation de l'interface liquide-liquide, favorisée dans ce cas par la grande vitesse d'évaporation du THF qui crée un important gradient de concentration. L'évaporation très rapide du solvant pourrait expliquer la variation d'épaisseur de la matrice de PS en provoquant une vitrification précoce du système dans un état métastable. Cette évaporation très rapide du solvant pourrait aussi être à l'origine des résidus en figeant des chaînes de PS dans la phase riche en PVAc qui ne sont plus gonflées par le solvant et qui ne sont plus suffisamment mobiles pour rejoindre la phase riche en PS. Cela rejoint ce qu'indiquent les diagrammes ternaires avec une part résiduelle de PS dans la phase riche en PVAc de 17% (Figure n°IV-IIa-10a). L'écart de % volumique entre le PVAc incorporé au mélange et le % volumique extrait par l'AA est néanmoins important et positif (19%) en Figure n°IV-IIa-8 indiquant qu'une part importante de PVAc n'a pas été extraite et a été protégée par le PS.

Les morphologies des films issus des mélanges de **PS 192k/PVAc/THF** et **PS 350k/PVAc/THF** sont similaires et sont des matrices irrégulières de PS ponctuellement perforées par des domaines de PVAc. Des écarts importants et positifs (60 et 32%) sont constatés en Figure n°IV-IIa-8. Ces écarts signifient qu'une importante quantité de PVAc n'a pas été extraite et a été protégée de l'AA par le PS. De petits domaines de PVAc, résultant d'une séparation de phase secondaire, sont piégés dans la matrice de PS.

Cette structure est attribuée à l'évaporation très rapide du solvant combinée aux hautes masses molaires de PS employées dans le mélange. L'évaporation très rapide du solvant figerait le système dans un état hors équilibre empêchant une réorganisation des domaines. La vitrification du système est d'autant plus prématurée, car les longues chaînes de PS sont peu mobiles et peu gonflées, car le THF est un solvant intermédiaire du PS. L'augmentation de la masse molaire du PS entraîne l'augmentation du nombre de nœuds d'enchevêtrements et réduit la mobilité des chaînes de polymères. Cela inhibe la formation de domaines verticaux pour ce type de mélange.

Acétate d'éthyle et butan-2-one

Les observations des films issus des mélanges de PS/PVAc avec l'acétate d'éthyle et la butan-2-one, montrent que les morphologies sont similaires lors de l'emploi des mêmes masses molaires de polymères. Ces deux solvants ont par ailleurs une pression de vapeur saturante quasi-similaire et des affinités analogues pour le PS et le PVAc comme rappelé dans le Tableau n°IV-IIa-4.

Tableau n°IV-IIa-4 : Récapitulatif des caractéristiques de l'acétate d'éthyle et butan-2-one

$P_{vap-acétate\ d'éthyle} = 76\ mmHg$	$\chi_{PS-acétate\ d'éthyle} = 0,45$	$\chi_{PVAc-acétate\ d'éthyle} = 0,24$
$P_{vap-butan-2-one} = 77\ mmHg$	$\chi_{PS-butan-2-one} = 0,43$	$\chi_{PVAc-butan-2-one} = 0,19$

Avec le **PS 35k**, les mélanges avec le PVAc avec l'acétate d'éthyle ou la butan-2-one forment une matrice continue de PVAc avec des domaines discrets de phase PS dépassant la matrice, alors que le PS est en proportion majoritaire dans le mélange. La formation de ces domaines discrets de PS peut trouver une explication par les affinités préférentielles des polymères et leur mobilité. Le PS est en limite de compatibilité dans l'acétate d'éthyle et la butan-2-one ($\chi_{PS-acétate\ d'éthyle} = 0,45$ et $\chi_{PS-butan-2-one} = 0,43$), favorisant une séparation de phase précoce, *i.e.* avec des taux de solvant encore importants. En faisant l'hypothèse que le système évolue via la formation d'une bicouche liquide-liquide, la faible masse de PS 35k associée à un taux de solvant important font que la couche liquide de PS ne présente pas d'enchevêtrement. Elle serait alors facilement fragmentable, formant des îlots de PS dans une matrice de PVAc. Toutefois, dans ce cas particulier de forte incompatibilité du PS avec le solvant, la validité de ce mécanisme (avec la formation d'une double couche liquide), établi pour des systèmes de plus grande miscibilité, peut être questionnée. En effet, le PS pourrait avoir tendance à démixer fortement et rapidement, produisant des micelles dans la solution plutôt que des films [El Maangar *et al.* 2020]. Le PS pourrait ainsi être très rapidement immobilisé sans avoir pu former de film continu, à la manière d'une émulsion figée. Cette hypothèse est confortée par le fait que le PS 35k est en régime dilué et donc qu'il n'y ait pas ou très peu d'enchevêtrement des chaînes de PS, ce qui ne favorise pas la formation d'une couche continue [Graessley 1980; Ferry 1980; Magda and Baek 1994].

Une inversion de phase analogue avait été observée par Walheim *et al.* pour un système PS/PMMA 50%/50% déposé sur un substrat neutre (Au) : une matrice continue de PS pour un mélange avec du THF et des domaines discrets de PS pour un mélange avec la butan-2-one [Walheim *et al.* 1997]. Ce comportement avait été attribué à la faible affinité du PS pour la butan-2-one. Avec la butan-2-one qui gonfle peu le PS, le PS est figé en premier donnant des domaines discrets surplombant une matrice continue avec une plus faible épaisseur.

Lorsque le solvant de mélange est l'acétate d'éthyle, de nombreux résidus de PVAc sont observés entre les îlots principaux (Figure n°IV-IIa-6). Ils couvrent la quasi-totalité du

substrat et en réduisent l'accessibilité pour la gravure. En revanche, dans le cas où le solvant de mélange est la butan-2-one (Figure n°IV-IIa-7), les îlots principaux sont beaucoup plus homogènes en diamètre et en épaisseur. Ils sont également plus nettement séparés laissant le substrat disponible à la gravure entre les îlots. Ces résultats suggèrent que la séparation de phase conduit à des quantités résiduelles de PS dans le PVAc plus importante avec l'acétate d'éthyle, en cohérence avec la légère différence (15 vs 14%) indiquée en Figure n°IV-IIa-10a. Il est marquant de voir comment de très faibles variations des propriétés du solvant (pression de vapeur saturante, affinités pour les deux polymères) peuvent malgré tout conduire à des morphologies finales assez différentes. Il est d'ailleurs assez difficile, sur la seule base des paramètres à notre disposition, d'interpréter ces différences de comportement.

Cette différence d'homogénéité se retrouve macroscopiquement sur les images optiques (Figures n°IV-IIa-4 a1 et IV-IIa-6 a1). En effet avec l'acétate d'éthyle, les îlots forment des cellules polygonales au centre de l'échantillon. Ces défauts typiques d'un dépôt par spin-coating sont moins marqués avec la butan-2-one.

La formation de ces domaines discrets pourrait être intéressante pour localiser la formation de piliers de silicium entourés de silicium poreux.

Les morphologies des films issus des mélanges **PS 192k/PVAc/acétate d'éthyle**, **PS 192k/PVAc/butan-2-one**, **PS 350k/PVAc/acétate d'éthyle** et **PS 350k/PVAc/butan-2-one** consistent en des matrices continues de PS d'épaisseur variable, contenant des domaines de PVAc dans lesquels sont dispersés des domaines discrets circulaires de PS.

L'augmentation de la masse molaire de PS à 192k et 350k accroît l'immiscibilité des polymères et favorise une déstabilisation de l'interface liquide-liquide à un taux de solvant élevé. Néanmoins, les enchevêtrements des longues chaînes de PS, l'évaporation plutôt rapide du solvant et la faible affinité des polymères avec le solvant, font que la vitrification du système se produit très peu de temps après la fragmentation du système sans qu'il ait pu se réarranger.

Conclusion de la partie II-a : mélanges PS 70% /PVAc 30%

L'étude du système PS 70%/PVAc 100k 30 % dans cinq différents solvants, a permis de décrire les trois types de morphologies qui peuvent être obtenues par SPIES : bicouche, domaines de PVAc dans une matrice continue de PS et domaines de PS dans une matrice de PVAc. Des hypothèses ont été émises afin d'expliquer la formation des différentes structures. Le solvant et ses caractéristiques (vitesse d'évaporation, affinités avec les polymères et le substrat), s'avère être déterminant pour la structuration du film, tout comme la masse molaire du PS qui est un facteur crucial conditionnant la déstabilisation de l'interface liquide-liquide selon le modèle d'Heriot et Jones.

Une morphologie bicouche est formée par séparation de phase verticale. Elle est favorisée par les évaporations lentes des solvants et les faibles masses molaires de PS qui limitent le gradient de concentration dans l'épaisseur du film et favorise le déclenchement de la séparation de phase pour de plus faibles taux d'évaporation.

Des matrices continues de PS avec des domaines discrets de PVAc sont formées préférentiellement avec les hautes masses molaires de PS.

La matrice de PS présente une épaisseur variable et des résidus de PS sont dispersés dans les domaines discrets de PVAc pour les solvants qui s'évaporent plutôt rapidement.

La matrice de PS est en revanche, homogène et présente des ouvertures clairement définies sans résidus pour les solvants qui s'évaporent lentement et avec qui le PS a une bonne affinité. Néanmoins la microscopie AFM révèle une séparation de phases secondaire qui crée de petites perforations entre les ouvertures principales qui pourraient réduire les propriétés de masquage pour la gravure électrochimique du silicium.

Les domaines discrets de PS se forment avec la plus petite masse molaire de PS en solution dans l'acétate d'éthyle et la butan-2-one et ce, même si le PS est majoritaire dans le mélange de polymères.

Nous avons essayé d'expliquer les différentes morphologies des films d'un point de vue thermodynamique grâce au tracé des diagrammes ternaires. Cependant les différences entre les prédictions et l'observation des structures montrent que les effets cinétiques sont importants et l'emportent très souvent sur les effets thermodynamiques. Ces diagrammes ternaires ne seront donc pas exploités en troisième partie de ce chapitre.

Dans le but d'obtenir une séparation de phases latérale plus nette et de réduire la séparation de phases secondaires, le PLA est étudié en troisième partie de ce chapitre. Étant donné que $\chi_{PS-PLA} > \chi_{PS-PVAc}$, le PS est plus incompatible avec le PLA qu'avec le PVAc. Une séparation de phase dans un mélange d'homopolymères induite par évaporation du solvant devrait donc se produire à un taux plus élevé de solvant avec le PLA qu'avec le PVAc et ainsi permettre une séparation de phase plus avancée avant la vitrification du système.

II-b Étude du système PS/PLA

Les films issus de mélanges de PS/PLA sont étudiés dans cette dernière section du chapitre IV. Le couple PS/PLA est plus immiscible que le PS/PVAc [Kennemur *et al.* 2012 ; Lai *et al.* 2022] comme en témoignent la valeur des paramètres de Flory-Huggins à 25°C ($\chi_{PS/PLA} = 0,25$ vs $\chi_{PS/PVAc} = 0,05$) et les valeurs des énergies interfaciales (Tableau n°IV-I-6). Cette immiscibilité accrue doit favoriser la séparation de phases et donc augmenter la pureté des phases formées. Les morphologies des films issus de mélanges de PS/PLA structuré par SPIES lors de dépôt par spin-coating seront tout d'abord décrites et le type de séparation de phases (verticale ou latérale) identifié. Des mécanismes de formation des différentes structures seront enfin proposés au regard de la littérature.

Des essais de réduction de la taille des dimensions ont été menés sur les mélanges sélectionnés pour réaliser des masques de gravure. Pour cela, la vitesse de rotation du spin-coater lors du dépôt, les proportions et les concentrations ont été modifiées. Les résultats de ces tests figurent en annexes n° II, III et IV.

Les proportions massiques des mélanges sont fixées à 70% de PS et 30% de PLA. Les différents paramètres de Flory-Huggins du PS et du PLA avec les différents solvants de l'étude sont rappelés dans le Tableau n°IV-IIb-1.

Tableau n° VI-IIb-1 : Paramètre de Flory-Huggins pour le PS et le PLA avec les différents solvants d'étude

Polymère	Solvant	Cyclohexanone	Chlorobenzène	THF	Acétate d'éthyle	Butan-2-one	Acide acétique
PS		0,23	0,01	0,3	0,45	0,43	0,81
PLA		0,03	0,29	0,16	0,3	0,14	0,43

i- Description des morphologies et identification du type de séparation de phases

De la même manière que pour les films issus des mélanges de PS/PVAc, les films issus de mélanges de PS/PLA sont d'abord étudiés par microscopie optique et AFM avant et après extraction sélective du PLA à l'acide acétique (AA). Les mesures d'épaisseur sont réalisées de la même manière via la microscopie AFM d'un film rayé. La différence d'épaisseur moyenne permet d'évaluer le pourcentage volumique extrait par l'AA. L'écart entre le % volumique de PLA incorporé au mélange et le % volumique extrait par l'AA est ensuite calculé via l'équation n°IV-IIa-I et est récapitulé en Figure n°IV-IIb-6 en fonction du solvant et des masses molaires des polymères utilisés.

Les morphologies obtenues avec le PS/PLA étant similaires aux morphologies de films de PS/PVAc détaillées en partie IIa, les morphologies des films obtenues avec le PS/PLA sont

récapitulées dans les Tableaux n°IV-IIb-2, 3, 4 et 5. Les descriptions détaillées des films figurent en annexe n° I. Les morphologies sont regroupées dans **trois catégories principales** et des morphologies intermédiaires sont observées et précisées dans ce classement.

- **Structure bicouche avec le PLA en surface**
 - Intermédiaires : Matrice de PS perforée par des domaines de PLA et recouverte d'une couche épaisse de PLA en surface
- **Domaines discrets de PLA dans une matrice continue de PS**
 - D'épaisseur constante avec des ouvertures régulières et perforantes sans résidus dans les ouvertures après l'extraction à l'AA
 - D'épaisseur variable et formant des ouvertures irrégulières comprenant parfois des domaines discrets secondaires
 - Intermédiaire : Domaines discrets interconnectés de PS ou PLA
- **Domaines discrets de PS dans une matrice continue de PLA**

Description détaillée de trois comportements types

A titre d'exemple, une description détaillée de la méthodologie suivie est donnée ci-dessous pour trois comportement types.

Pour le mélange **PS 35k/PLA 10k/cyclohexanone**, la microscopie optique révèle un changement de couleur homogène avec l'extraction du PLA à l'AA (Figure n°IV-IIb-1a) suggérant un changement homogène d'épaisseur. Une réduction de l'épaisseur du film après l'extraction de 53 nm à 38 nm est confirmée par microscopie AFM soit une réduction de 28%. Cette réduction d'épaisseur signifie que la couche supérieure qui a été retirée est principalement composée de PLA.

La structure du film est ici une bicouche avec le PLA en surface et la séparation de phases est verticale.

Pour le mélange **PS 192k/PLA 30k/cyclohexanone**, la microscopie optique montre un film homogène avec des domaines circulaires réguliers (Figure n°IV-IIb-1 e). Après l'extraction du PLA à l'AA, les domaines circulaires semblent avoir été extraits et un léger changement de couleur homogène est visible. Cela peut être le signe que le PLA forme les domaines discrets et une fine couche en surface du film. Cela est vérifié par la microscopie AFM qui montre une matrice homogène avec des domaines de 200 nm à 1,2 µm de diamètre. La hauteur moyenne de la matrice est de 97 nm et diffère légèrement de la hauteur des domaines discrets qui font 90 nm de hauteur en moyenne. Après l'extraction à l'AA, les domaines discrets sont retirés rendant le substrat accessible pour la gravure, sans résidus dans les ouvertures. Cela démontre que les domaines discrets sont principalement composés de PLA et la matrice

continue est constituée de PS. La hauteur de la matrice est légèrement diminuée après l'extraction, à 90 nm de hauteur *i.e.* de 5%. Une fine couche de PLA se trouve ainsi en surface du film.

Ce film est une matrice continue de PS présentant des domaines discrets et une fine couche superficielle de PLA, indiquant que la séparation de phases est ici principalement latérale.

Pour le mélange **PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle**, la microscopie optique montre des domaines discrets compris dans une matrice continue (Figure n°IV-IIb-4 a). La matrice continue semble être retirée par l'extraction sélective du PLA à l'AA. Cela signifierait que les domaines discrets sont constitués de PS et que la matrice continue serait constituée de PLA même si le PS est en proportion massique minoritaire. Cette hypothèse est vérifiée par microscopie AFM. Des domaines discrets de 400 nm à 1 µm de diamètre et de 170 à 200 nm d'épaisseur sont distingués et surplombent une matrice continue de 115 nm d'épaisseur. Cette matrice continue est retirée par l'extraction sélective, confirmant qu'elle est principalement constituée de PLA. Les domaines discrets ne sont pas altérés par l'AA et sont donc principalement constitués de PS.

Ce film est constitué de domaines discrets de PS dispersés dans une matrice continue de PLA bien que le PS soit le composé majoritaire. La séparation de phases est dans ce cas, latérale.

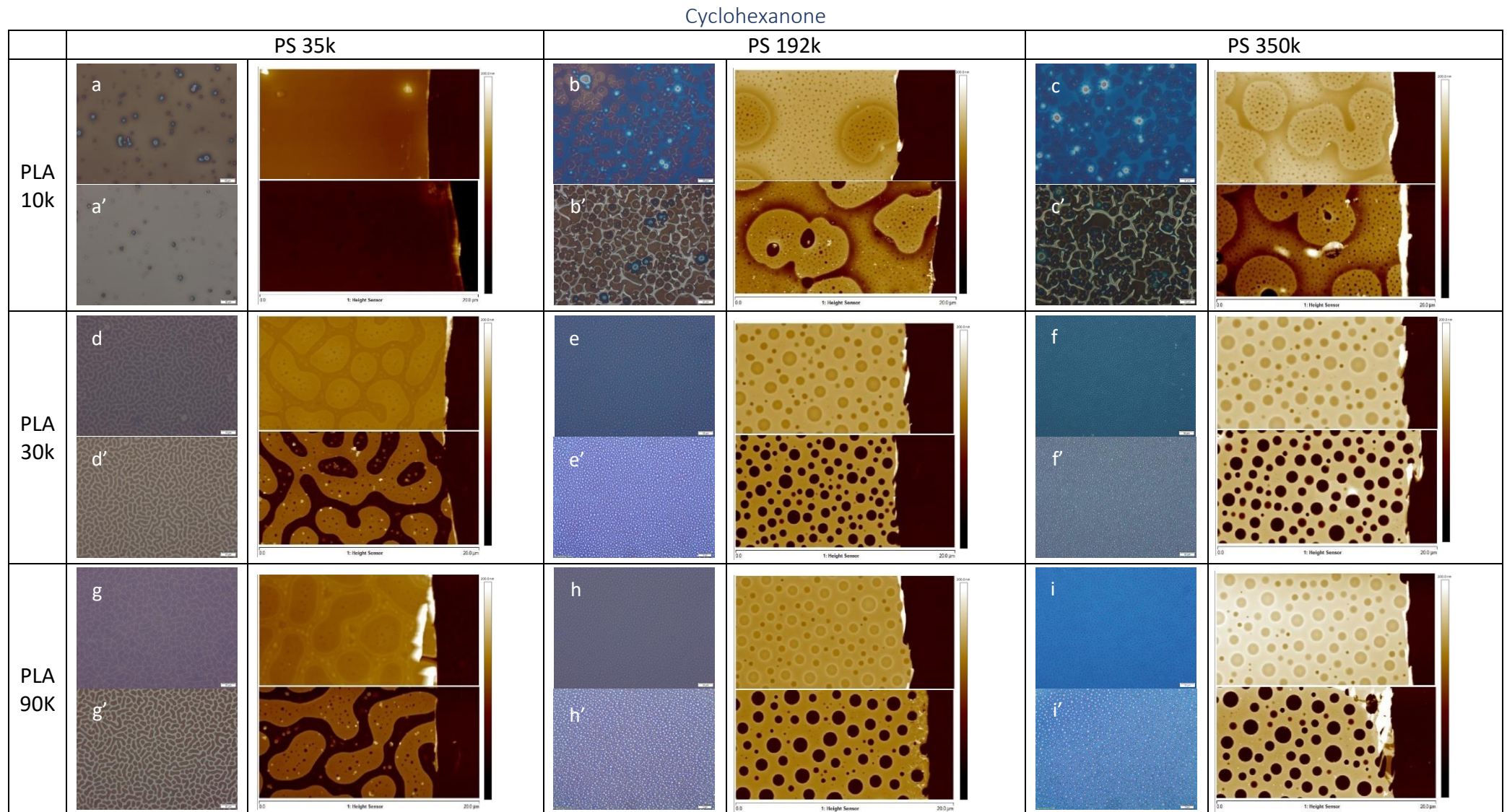


Figure n°IV-IIb-1 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 200 nm de films de PS/PLA/cyclohexanone avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA

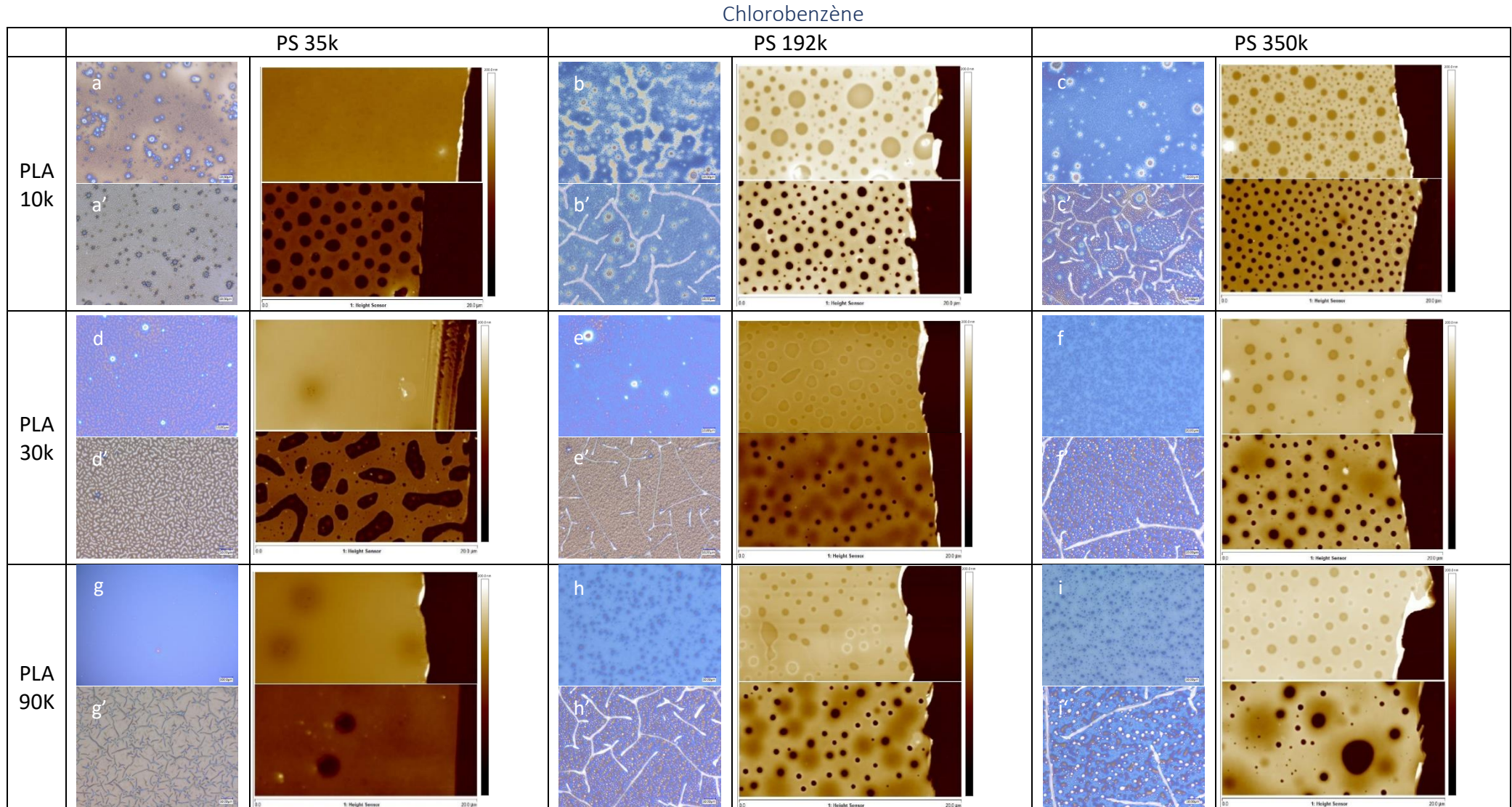


Figure n°IV-IIb-2 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 200 nm de films de PS/PLA/chlorobenzène avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA

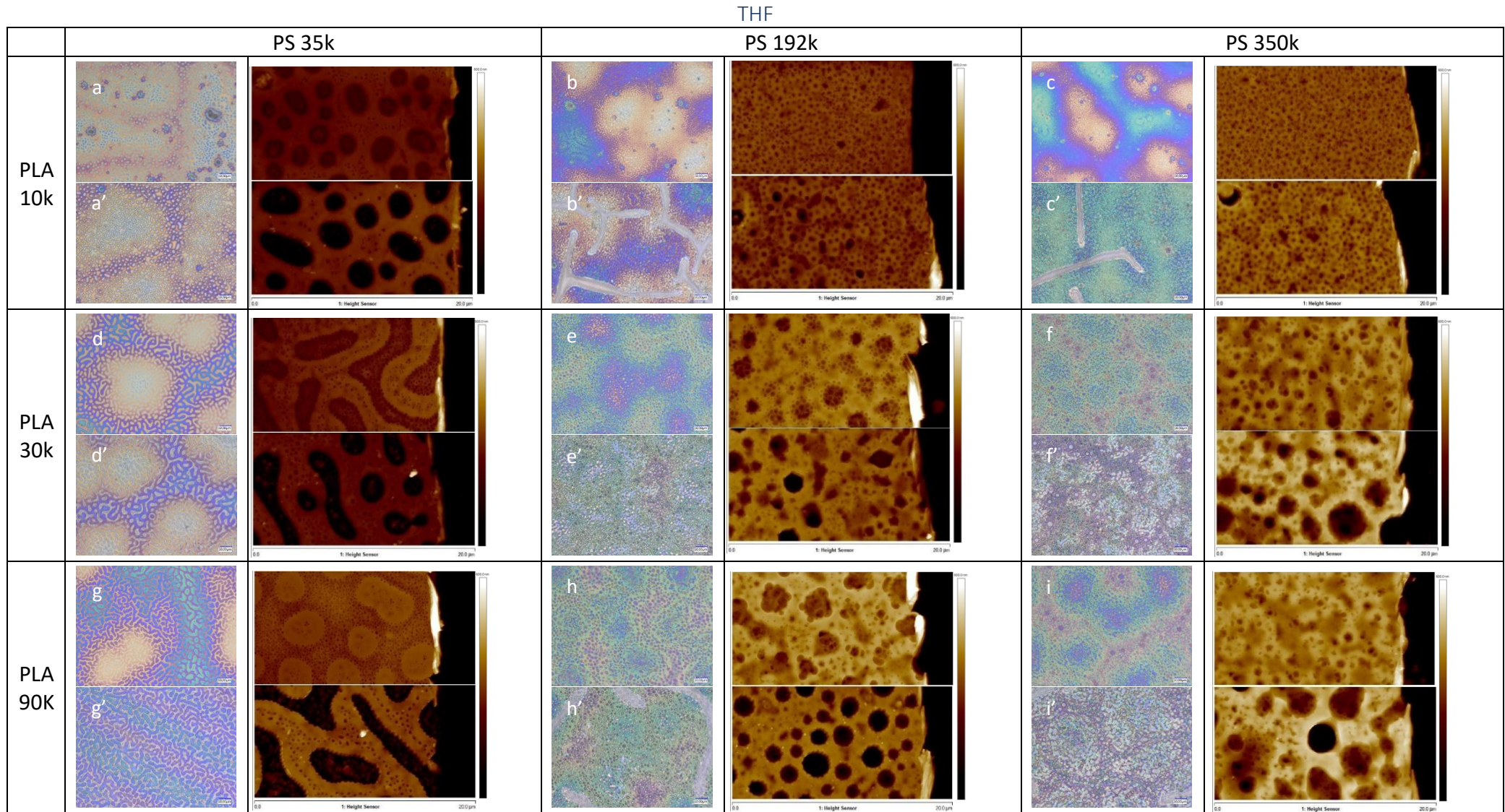


Figure n°IV-IIb-3 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 600 nm de films de PS/PLA/THF avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA

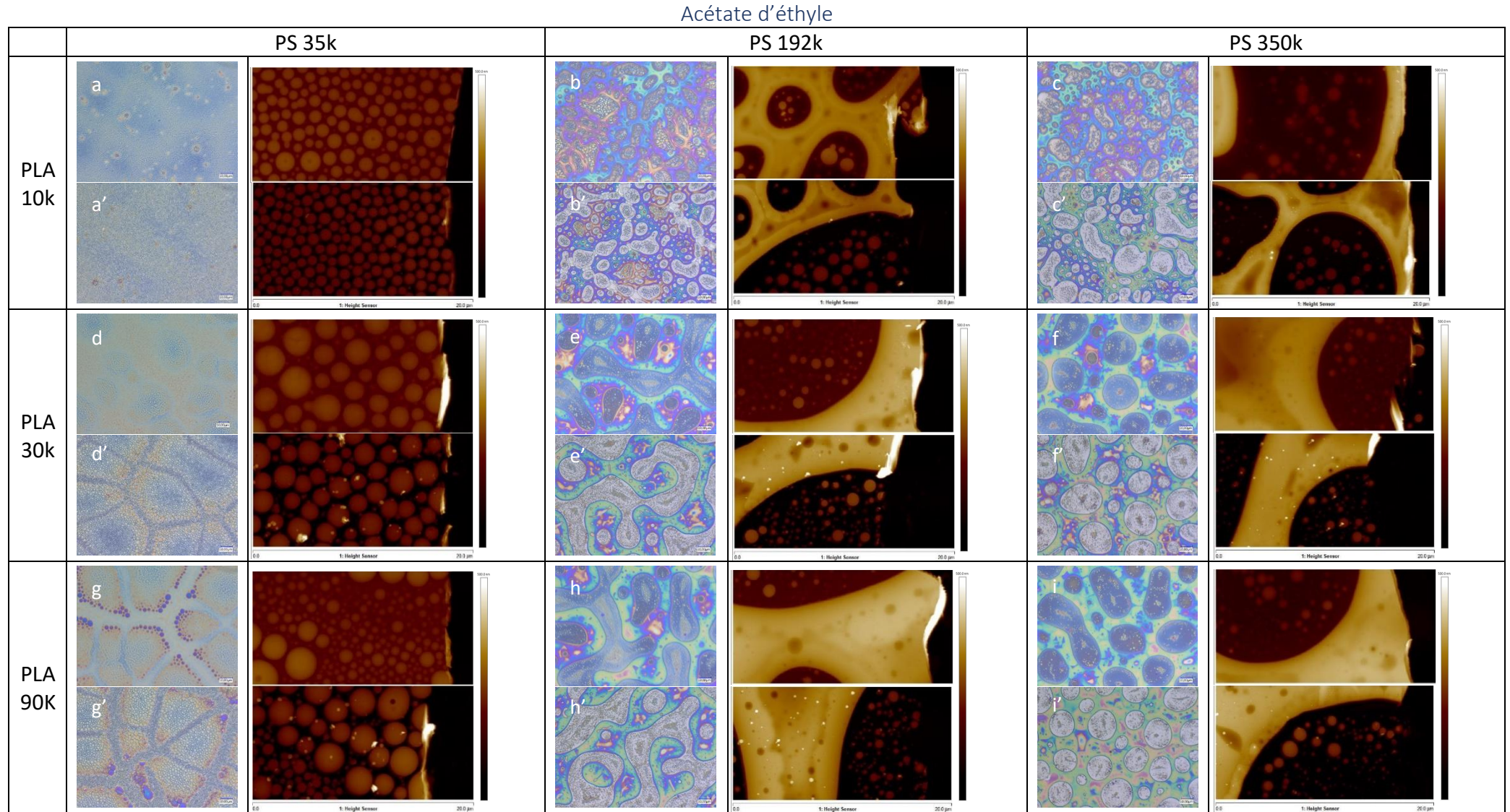


Figure n°IV-IIb-4 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 500 nm de films de PS/PLA/acétate d'éthyle avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA

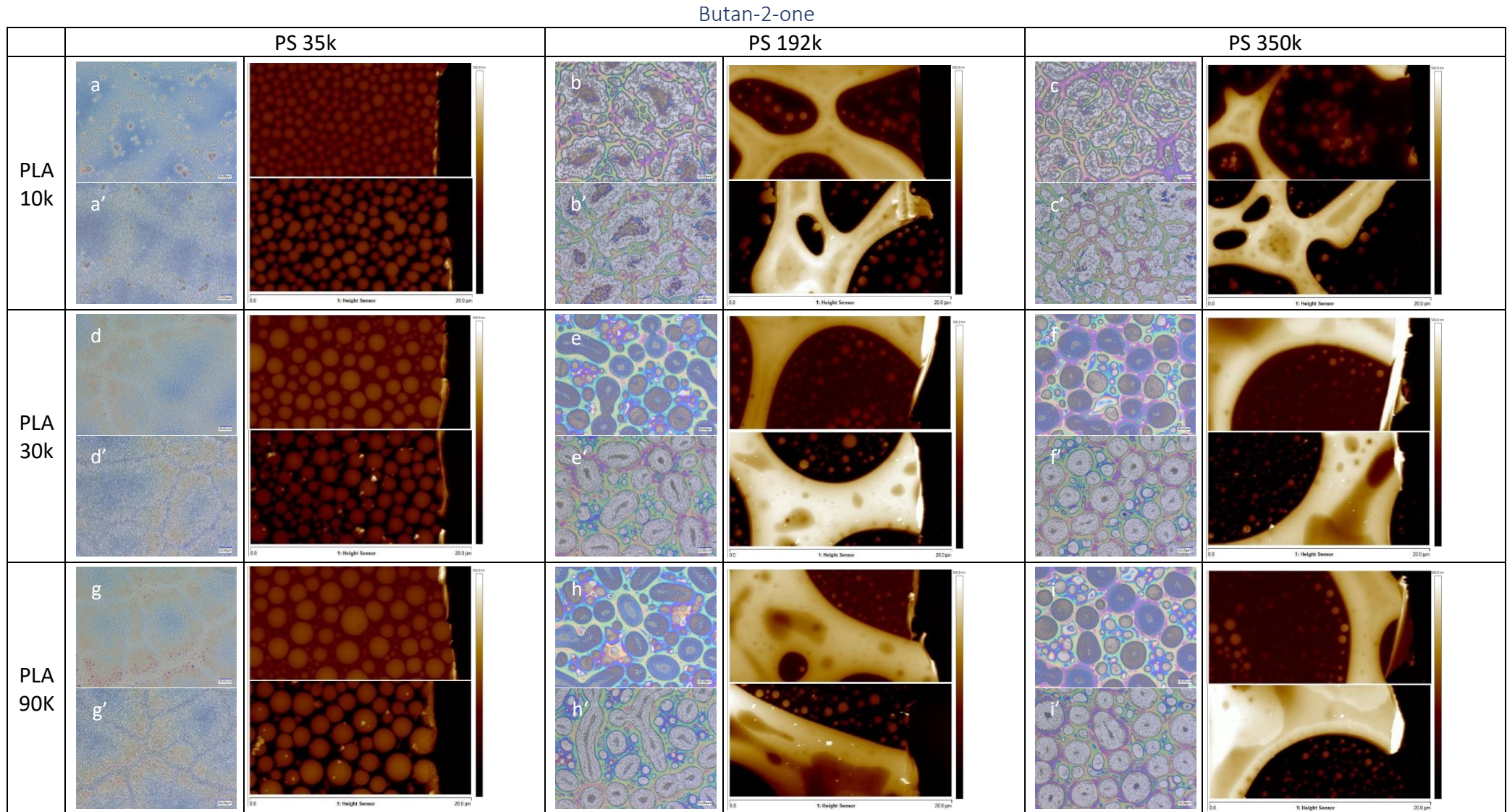


Figure n°IV-IIb-5 : Images optiques échelle 10 μm et images AFM 10 x 20 μm échelle de hauteur 500 nm de films de PS/PLA/butan-2-one avant et après (') extraction sélective du PLA pour trois masses molaires de PS et trois masses molaires de PLA

Cyclohexanone

Tableau n°IV-IIb-2 : Descriptions des films de PS/PLA/cyclohexanone pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA

	PS 35k	PS 192k	PS 350k
PLA 10k	%Vol extrait = 28% Ecart = -2% Structure bicouche avec deux couches homogènes parallèles avec la couche riche en PLA en surface	%Vol extrait = 19% Ecart = 30% Structure bicouche avec des épaisseurs variables et la couche riche en PLA en surface	%Vol extrait = 44% Ecart = -61% Structure bicouche avec des épaisseurs variables et la couche riche en PLA en surface
PLA 30k	%Vol extrait = 46% Ecart = -67% Domaines discrets interconnectés de PS recouverts d'une couche de PLA en surface	%Vol extrait = 33% Ecart = -21% Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA	%Vol extrait = 31% Ecart = -12% Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA
PLA 90k	%Vol extrait = 50% Ecart = -82% Domaines discrets de PS dispersés dans une matrice continue de PLA dans laquelle sont dispersés des résidus de PS	%Vol extrait = 27% Ecart = -4% Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA	%Vol extrait = 26% Ecart = 3% Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA

Chlorobenzène

Tableau n°IV-IIb-3 : Descriptions des films de PS/PLA/chlorobenzène pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA

	PS 35k	PS 192k	PS 350k
PLA 10k	%Vol extrait = 53% Ecart = -98% Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA et recouverte d'une couche de PLA	%Vol extrait = 19% Ecart = 28% Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA et recouverte d'une couche de PLA	%Vol extrait = 30% Ecart = -12% Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA et recouverte d'une couche de PLA
PLA 30k	%Vol extrait = 61% Ecart = -135% Matrice de PS perforée par des domaines de PLA contenant des résidus de PS et recouverte d'une couche de PLA	%Vol extrait = 37% Ecart = -7% Matrice de PS perforée irrégulièrement par des domaines de PLA et recouvert d'une couche de PLA en surface	%Vol extrait = 23% Ecart = 15% Matrice de PS perforée irrégulièrement par des domaines de PLA et recouvert d'une couche de PLA en surface
PLA 90k	%Vol extrait = 43% Ecart = -61% Structure bicouche avec deux couches homogènes parallèles avec la couche riche en PLA en surface	%Vol extrait = 24% Ecart = 10% Matrice de PS perforée irrégulièrement par des domaines de PLA et recouvert d'une couche de PLA en surface	%Vol extrait = 25% Ecart = 7% Matrice de PS perforée irrégulièrement par des domaines de PLA et recouvert d'une couche de PLA en surface

THF

Tableau n°IV-IIb-4 : Descriptions des films de PS/PLA/THF pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA

	PS 35k	PS 192k	PS 350k
PLA 10k	%Vol extrait = 13% Ecart = 50% Matrice de PS perforée de domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets de PS	%Vol extrait = 5% Ecart = 81% Matrice de PS ponctuellement perforée par des domaines de PLA et présentant de nombreuses piqûres en surface	%Vol extrait = -5% Ecart = 82% Matrice de PS ponctuellement perforée par des domaines de PLA et présentant de nombreuses piqûres en surface
PLA 30k	%Vol extrait = 40% Ecart = -47% Domaines discrets de PLA interconnectés d'épaisseurs variables et présentant résidus de PS dans la phase riche en PLA	%Vol extrait = 13% Ecart = 51% Matrice de PS d'épaisseur variable perforée de façon irrégulière par des domaines de PLA	%Vol extrait = 2% Ecart = 93% Matrice de PS d'épaisseur variable perforée de façon irrégulière par des domaines de PLA
PLA 90k	%Vol extrait = 26% Ecart = 2% Domaines discrets de PLA interconnectés d'épaisseurs variables et présentant résidus de PS dans la phase riche en PLA	%Vol extrait = 27% Ecart = 2% Matrice de PS d'épaisseur variable perforée de façon irrégulière par des domaines de PLA	%Vol extrait = 4% Ecart = 84% Matrice de PS d'épaisseur variable perforée de façon irrégulière par des domaines de PLA

Acétate d'éthyle et butan-2-one

Tableau n°IV-IIb-5 : Descriptions des films de PS/PLA/acétate d'éthyle et butan-2-one pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA

	PS 35k	PS 192k	PS 350k
PLA 10k	%Vol extrait = 39% et 24% Ecart = -44% et 11% Domaines discrets circulaires de PS dispersés dans une matrice continue de PLA	ΔEm non mesurable Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets de PS	ΔEm non mesurable Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets de PS
PLA 30k	%Vol extrait = 36% et 41% Ecart = -33% et -49% Domaines discrets circulaires de PS dispersés dans une matrice continue de PLA	ΔEm non mesurable Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets de PS	ΔEm non mesurable Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets de PS
PLA 90k	%Vol extrait = 27% et 28% Ecart = -1% et -6% Domaines discrets circulaires de PS dispersés dans une matrice continue de PLA	ΔEm non mesurable Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets de PS	ΔEm non mesurable Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés de plus petits domaines discrets de PS

ii- *Interprétations : proposition de mécanismes de formation*

De la même manière que le PS/PVAc, les morphologies obtenues pour les mélanges de PS/PLA sont commentées par type de solvant, en considérant la vitesse d'évaporation du solvant, les affinités des solvants pour les polymères, les énergies de surface. Nous nous appuyons également sur l'écart entre le % volumique de PLA incorporé au mélange et le % volumique extrait par l'AA (Figure n°IV-IIb-6). Des mécanismes de formation des structures sont ensuite proposés au regard de la littérature en chapitre II et en se basant sur le modèle d'Heriot et Jones [Heriot and Jones 2005].

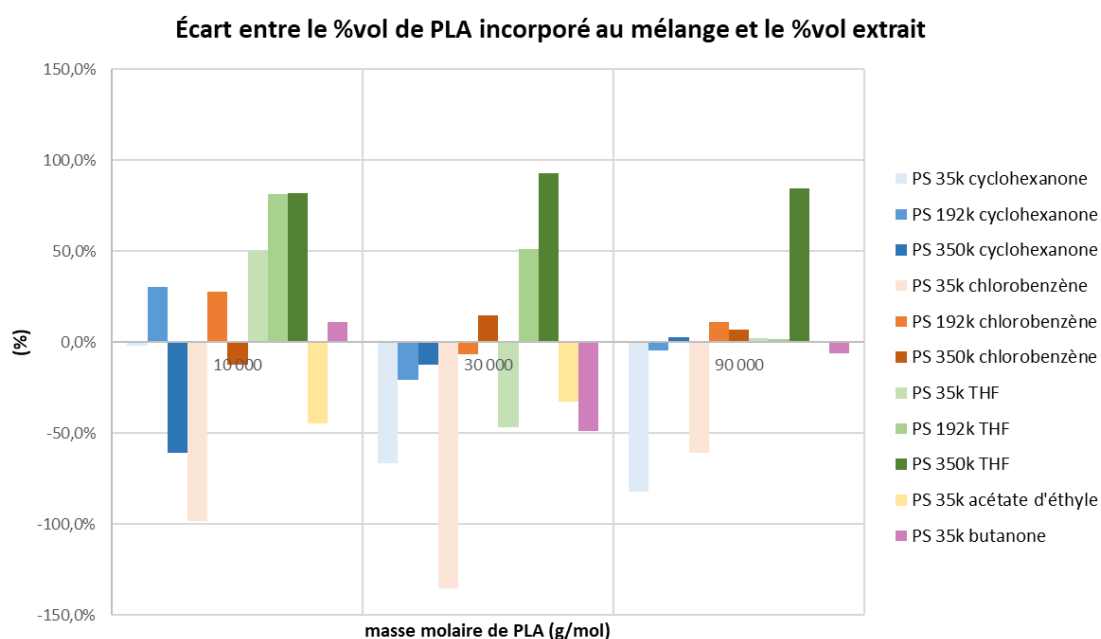


Figure n°IV-IIb-6 : écart (en %) entre le volume de PLA incorporé au mélange et le volume extrait par l'AA en fonction du solvant et de la masse molaire de PS et de PLA. Un écart positif(négatif) indique que le volume extrait est inférieur(supérieur) au volume extractible

Pour rappel :

- Si l'écart de volume est **positif**, le volume extrait est **inférieur** au volume de PLA incorporé au mélange : une partie du polymère extractible peut être emprisonnée dans le PS et protégée de l'extraction.
- Si l'écart est à l'inverse **négatif**, le volume extrait est **supérieur** au volume de PLA incorporé dans le mélange : une partie du PS peut être emprisonnée dans le polymère extractible et peut être extraite en même temps que celui-ci

Cyclohexanone

Les caractéristiques de la cyclohexanone sont rappelées dans le Tableau n°IV-IIb-6.

Tableau n°IV-IIb-6 : Récapitulatif des caractéristiques de la cyclohexanone

$P_{vap-cyclohexanone} = 5 \text{ mmHg}$	$\chi_{PS-cyclohexanone} = 0,23$	$\chi_{PLA-cyclohexanone} = 0,03$
--	----------------------------------	-----------------------------------

La morphologie du film issu du mélange **PS 35k/PLA 10k/cyclohexanone** est une structure bicouche avec une couche de PLA en surface du film (Figure n°IV-IIb-1 a). Le placement de la couche de PLA en surface est cohérent avec les mesures d'énergies de surface effectuées en Figure n°IV-IIa-12 et avec la littérature [Tanaka *et al.* 1996 ; Winesett *et al.* 2000 ; Walheim 2000 ; Morita *et al.* 2001 ; Mincheva *et al.* 2019].

L'évaporation de la cyclohexanone étant très lente, un faible gradient de concentration est formé et ne favorise pas une déstabilisation des deux couches liquides superposées en étape intermédiaire. De plus, le PLA 10k situé en surface, est très gonflé par la cyclohexanone, car il est un excellent solvant du PLA. Par ailleurs les faibles masses molaires des deux polymères (très mobiles, car proches des masses critiques d'enchevêtrements référencées à 9 000 g/mol pour le PLA [Dorgan *et al.* 1999] et 36 000 g/mol pour le PS [Dobkowski 1995]), favorisent des phénomènes de diffusion réduisant encore plus le gradient de concentration de solvant dans l'épaisseur du film. L'interface liquide-liquide sera donc encore moins déstabilisée ou le sera à un taux d'évaporation du solvant trop élevé pour lequel le film sera devenu résistant mécaniquement, empêchant une modification de la morphologie. Les deux couches liquides superposées seront alors converties en deux couches superposées solides, créant ainsi une séparation de phase verticale.

La morphologie du film issu du mélange de **PS 35k/PLA 30k/cyclohexanone** consiste en des domaines discrets interconnectés de PS (Figure n°IV-IIb-1 d) et la morphologie du film issu du mélange de **PS 35k/PLA 90k/cyclohexanone** consiste en des domaines discrets de PS compris dans une matrice de PLA (Figure n°IV-IIb-1 g). L'augmentation de la masse molaire de PLA de 10k à 30k et 90k, augmente l'immiscibilité des polymères. La séparation phase par décomposition spinodale pour atteindre l'état intermédiaire en deux couches liquides superposées, se produit à un taux de solvant de plus en plus élevé (plus faible taux d'évaporation). La quantité de solvant dans le système serait ainsi suffisante pour créer un gradient de concentration favorisant la déstabilisation de l'interface des couches et puis leur fragmentation. De plus, le PLA en surface peu enchevêtré, car très gonflé, ne s'oppose pas à la fragmentation. La meilleure définition des domaines avec le PLA 90k serait due à un réarrangement des chaînes, car la séparation de phases s'est réalisée à un taux de solvant plus élevé qu'avec le PLA 30k.

Une part importante du PS a été extraite en même temps que le PLA pour ces deux mélanges selon la Figure n°IV-IIb-6 (-67 et -82%). Cela pourrait provenir de la miscibilité limitée du PS dans la cyclohexanone qui est donc figé avant le PLA et qui pourrait donc s'y retrouver emprisonné.

L'augmentation de la masse molaire de PLA dans le cas de mélanges avec le PS 35k/cyclohexanone provoque un changement de morphologie des films d'une séparation de phases verticale vers une séparation de phases latérale en domaines discrets de PS interconnectés puis dispersés dans une matrice de PLA.

Les morphologies des films issus des mélanges de **PS 192k et 350k/PLA 10k/cyclohexanone** sont des structures bicouches de PS/PLA avec des épaisseurs variables ponctuellement perforées de domaines de PLA (Figure n°IV-IIb-1 b c).

L'augmentation de la masse molaire du PS dans le mélange PS/PLA 10k/cyclohexanone augmente l'immiscibilité et provoque la séparation de phases à un taux de solvant plus élevé, ce qui est propice à créer un gradient de concentration et déstabiliser l'interface liquide-liquide. Néanmoins cette déstabilisation ne serait pas suffisante pour fragmenter la couche inférieure de PS, peu gonflée par le solvant. La résistance à la fragmentation de cette couche inférieure de PS a été en effet accrue par l'augmentation de la masse molaire du PS qui augmente le nombre d'enchevêtrements.

Les morphologies des films issus des mélanges de **PS 192k et 350k/PLA 30k et 90k/cyclohexanone** sont des matrices de PS sans résidus dans les ouvertures. Les ouvertures sont réparties de façon homogène (Figure n°IV-IIb-1 e, f, h, i).

L'augmentation de la masse molaire de PLA fait que thermodynamiquement, les polymères sont plus immiscibles, ce qui provoque la séparation de phases à un taux de solvant plus élevé. Un gradient de concentration peut alors se former et déstabiliser suffisamment l'interface liquide-liquide pour fragmenter les couches. Il reste alors suffisamment de solvant (et suffisamment de temps avant la vitrification puisque le solvant s'évapore très lentement) pour que les chaînes se réarrangent jusqu'à former une matrice d'épaisseur homogène régulièrement perforée par des domaines de PLA après vitrification du système. Ces films peuvent ainsi être testés comme masque de gravure.

Les systèmes PS 192k et 350k avec le PLA 30k et 90k dans la cyclohexanone présentent des écarts faibles entre le % volumique de PLA en mélange et le % volumique extrait par l'AA (Figure n°IV-IIb-6). Cela pourrait laisser penser que la séparation de phases aboutie à des phases de PS et de PLA quasi pures. Toutefois il faut garder à l'esprit que les emprisonnements de PS dans la phase riche en PLA et de PLA dans la phase riche en PS peuvent coexister et s'équilibrer pour donner un écart faible. Il n'est pas possible de raisonner sur de faibles écarts.

L'emploi de la faible masse molaire de PLA 10k avec la cyclohexanone (excellent solvant du PLA), favorise la formation d'une structure bicouche. Utiliser le PS 35k avec la cyclohexanone, solvant ayant une affinité intermédiaire avec le PS, tend à former des domaines discrets de PS avec l'augmentation de la masse molaire de PLA. Enfin, l'association des hautes masses molaires de PS et de PLA avec la cyclohexanone permet de former des matrices de PS continues perforées régulièrement sans résidus dans les ouvertures après l'extraction du PLA.

Chlorobenzène

Les caractéristiques du chlorobenzène sont récapitulées en Tableau n°IV-IIb-7.

Tableau n°IV-IIb-7 : Récapitulatif des caractéristiques du chlorobenzène

$P_{vap-chlorobenzène} = 12 \text{ mmHg}$	$\chi_{PS-chlorobenzène} = 0,01$	$\chi_{PLA-chlorobenzène} = 0,29$
---	----------------------------------	-----------------------------------

La morphologie du film issu du mélange **PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène** est une matrice homogène de PS avec des domaines circulaires réguliers de PLA sans résidus de PS à l'intérieur et recouverte d'une couche superficielle de PLA (Figure n°IV-IIb-2 a).

Étant donné que des domaines sont observés, il y a eu déstabilisation et fragmentation de l'interface liquide-liquide de l'étape intermédiaire malgré le fait que la vitesse d'évaporation du solvant soit faible. Lors de cette étape intermédiaire, la couche superficielle de PLA est peu gonflée compte-tenu de son affinité limitée avec le solvant, favorisant le départ des molécules de solvant. Le PS à l'interface avec le substrat, est quant à lui, fortement gonflé par le chlorobenzène avec qui il a une excellente affinité. L'évaporation du solvant se produisant de plus, en surface du film, le gradient de concentration de solvant est d'autant plus important avec très peu de solvant en surface. Cela a pour effet de déstabiliser l'interface qui se fragmente pour créer des domaines. Les faibles masses molaires du PS et du PLA, font qu'il y n'a pas (ou peu) d'enchevêtrements et ne s'opposent donc pas à la fragmentation ni au réarrangement ensuite des chaînes. Ce film peut être testé comme masque de gravure.

La morphologie du film issu du mélange **PS 35k/PLA 30k/chlorobenzène** est également une matrice de PS, mais cette fois-ci hétérogène puisque les domaines observés après l'extraction du PLA n'ont pas la même forme, sont allongés et présentent des résidus de PS à l'intérieur des ouvertures (Figure n°IV-IIb-2 d). La morphologie du film issu du mélange **PS 35k/PLA 90k/chlorobenzène** est quant à elle, une structure bicouche (Figure n°IV-IIb-2 g). L'augmentation de la masse molaire de PLA couplée à la faible affinité PLA-chlorobenzène fait que les chaînes sont moins mobiles et la couche de PLA en surface gagne en résistance à la fragmentation. L'arrangement des domaines semble ainsi interrompu par la résistance mécanique du système avec le PLA 30k. Cette résistance serait si élevée avec le PLA 90k, qu'elle s'opposerait à la fragmentation formant ainsi une structure bicouche.

Une part importante du PS a été extraite en même temps que le PLA pour les mélanges PS 35k/PLA/chlorobenzène, comme le montre les écarts de % volumique élevés en Figure n°IV-IIb-6 (-98, -135%, -61%). Ce constat pourrait provenir du fait que le PS 35k est très miscible dans le chlorobenzène (avec une très bonne affinité et une très faible masse molaire) alors que le PLA a une miscibilité limitée dans le chlorobenzène. La vitrification du PLA se réalise avant le PS et pourrait donc enfermer des parties résiduelles de PS.

L'augmentation de la masse molaire de PLA dans le cas de mélanges avec le PS 35k/chlorobenzène provoque un changement de morphologie des films : d'une séparation de phases latérale avec des domaines homogènes vers une structure hétérogène avec des domaines de formes variées et contenant des résidus de PS, puis une structure en bicouche. Ce changement de morphologie avec l'augmentation de la masse molaire de PLA des films

issus des mélanges PS 35k/chlorobenzène, est l'inverse de ce qui avait été observé avec les films issus des mélanges de PS 35k/cyclohexanone. Cette inversion de comportement peut être reliée à l'inversion des affinités préférentielles polymère-solvant qui va fortement impacter la résistance à la fragmentation de la bicouche liquide intermédiaire.

Les morphologies des films issus des mélanges de **PS 192k et 350k/PLA 10k/chlorobenzène** sont des matrices de PS perforées. Des plis macroscopiques sont formés après l'extraction sélective du PLA (Figure n°IV-IIb-2 b c).

L'augmentation de la masse molaire du PS dans les mélanges de PS/PLA 10k/chlorobenzène, ne s'oppose pas ici à la fragmentation de l'interface liquide-liquide malgré les hautes masses molaires de PS, car le PS, très gonflé par le chlorobenzène, ne présente pas suffisamment d'enchevêtrements. Ce comportement opposé aux mélanges de PS 192k et 350k/PLA 10k/cyclohexanone peut s'expliquer par l'inversion des affinités solvant-polymère.

Les morphologies des films issus des mélanges de **PS 192k et 350k/PLA 30k et 90k/chlorobenzène** sont des structures bicouches irrégulières perforées par des domaines de PLA et recouverte d'une épaisseur couche de PLA (Figure n°IV-IIb-2 e, f, h, i). Ces films présentent des plis macroscopiques après l'extraction à l'AA.

La couche supérieure de PLA devient enchevêtrée avec l'augmentation de la masse molaire de 10k à 30k et 90k, mais aussi parce qu'elle est peu gonflée par le chlorobenzène qui est un solvant intermédiaire du PLA. Elle devient donc résistante mécaniquement, pourrait s'opposer en partie à la fragmentation en formant des domaines hétérogènes.

L'utilisation du PLA 10k avec le chlorobenzène (affinité intermédiaire), favorise la formation de matrices continue de PS (pour qui le chlorobenzène est un excellent solvant), perforée de domaines discrets de PLA. L'emploi des masses de PLA plus élevées 30k et 90k, favorise la formation de structures bicouches avec le PLA en surface.

THF

Les caractéristiques du THF sont rappelées dans le Tableau n°IV-IIb-7.

Tableau n°IV-IIa-7 : Récapitulatif des caractéristiques du THF

$P_{vap-THF} = 129 \text{ mmHg}$	$\chi_{PS-THF} = 0,30$	$\chi_{PLA-THF} = 0,16$
----------------------------------	------------------------	-------------------------

Associés à la plus petite de masse de **PS (35k)**, les trois masses de PLA (10k, 30k et 90k) conduisent à une matrice continue de PS présentant des domaines discrets de PLA dont certains sont interconnectés. Dans les trois cas, des résidus de PS sont observés dans les domaines de PLA. La matrice continue de PS présente quant à elle un aspect uniforme avec de nombreuses piqûres pour la plus petite masse de PLA (10k) pour évoluer vers une phase mixte de PS/PLA pour les masses plus importantes.

La présence de domaines témoigne de la déstabilisation et de la fragmentation de l'interface liquide-liquide pour les trois mélanges de PS 35k/PLA (10, 30 ou 90 k)/THF. Les résidus contenus dans les ouvertures observés en Figure n°IV-IIb-7, peuvent être attribués à l'existence d'une séparation de phase secondaire figée précocement par l'évaporation très rapide du solvant. Un phénomène similaire peut être observé dans la matrice de PS avec l'observation de résidus de PLA Figure n°IV-IIb-7. Dans les deux cas, la quantité de ces résidus augmente avec la masse du PLA, car la mobilité des espèces se trouve réduite lorsque la masse augmente. Par ailleurs, les domaines de PLA sont de plus en plus étirés lorsque la masse de PLA augmente, en cohérence avec la plus grande stabilité mécanique de la phase de PLA.

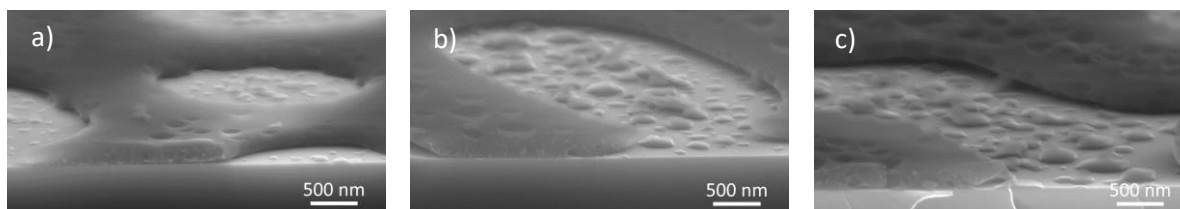


Figure n° VI-IIb-7 : Images MEB après extraction sélective du PLA des films issus des mélanges PS 35k/ a) PLA 10k, b) PLA 30k, c) PLA 90k /THF, échelle 500 nm

Pour les hautes masses molaires de **PS 192k et 350k** les morphologies des films consistent en des matrices de PS avec une surface uniforme et piquée pour les mélanges avec le **PLA 10k**. Un mécanisme de formation possible repose sur la vitesse d'évaporation très élevée combinée aux longues chaînes de PS enchevêtrées et peu gonflées, qui pourraient figer le film pendant le processus de décomposition spinodale initiale (sans passer par l'étape intermédiaire en bicouche liquide). Cela est possible dans la mesure où la faible masse de PLA réduit l'immiscibilité du système, provoquant donc la séparation de phases à un taux de solvant plus faible, proche de la vitrification. Une grande quantité de petits domaines de PLA seraient emprisonnés dans la matrice de PS et protégés de l'AA, ce qui expliquerait les importants écarts positifs relevés en Figure n°IV-IIb-7 (81 et 82%) indiquant que le volume extrait est nettement inférieur au volume de PLA en mélange.

Avec le **PLA 30k et 90k**, des domaines de PLA perforants sont plus souvent observés, signes que l'interface liquide-liquide a été déstabilisée et les couches fragmentées. Avec ces masses molaires de PLA plus élevées, les polymères sont moins miscibles. La séparation de phase se produit à un taux de solvant plus élevé propice à la création d'un gradient de concentration qui déstabilise le système. De plus, le PLA 30k et 90k aux chaînes plus longues, sont plus enchevêtrés que le PLA 10k et donc plus résistants à la fragmentation. Des domaines plus larges sont donc formés, mais leur réarrangement après la fragmentation des couches est interrompu par l'évaporation très rapide du solvant, ce qui forme des domaines irréguliers.

La morphologie des films issus des mélanges avec le THF découle de la très rapide évaporation du solvant qui fige le système dans un état métastable. Cette vitesse d'évaporation importante conduit à des phénomènes de séparation de phase secondaire, qui deviennent plus importants lorsque la masse molaire de PLA augmente. Pour le cas particulier des mélanges avec le PS 192k ou 350k et le PLA 10k, la très rapide évaporation du solvant pourrait figer le système durant la décomposition spinodale initiale et donc empêcher le système d'atteindre l'état intermédiaire en bicouche liquide.

Acétate d'éthyle et butan-2-one

Les caractéristiques de l'acétate d'éthyle et de la butan-2-one sont récapitulées en Tableau n°IV-IIb-8.

Tableau n°IV-IIb-8 : Récapitulatif des caractéristiques de l'acétate d'éthyle et de la butan-2-one

$P_{vap-acétate\ d'éthyle} = 76\ mmHg$	$\chi_{PS-acétate\ d'éthyle} = 0,45$	$\chi_{PLA-acétate\ d'éthyle} = 0,30$
$P_{vap-butan-2-one} = 77\ mmHg$	$\chi_{PS-butan-2-one} = 0,43$	$\chi_{PLA-butan-2-one} = 0,14$

De la même manière que les films issus des mélanges de PS 35k/PVAc/acétate d'éthyle et butan-2-one, les films issus des mélanges **PS 35k/PLA/acétate d'éthyle et butan-2-one** forment des domaines discrets, comme montré en Figure n°IV-IIb-8.

La formation de ces domaines discrets peut être attribuée à la très faible miscibilité du PS dans ces deux solvants qui déclenche la séparation de phase à un taux de solvant élevé (faible taux d'évaporation). Un mécanisme possible part du postulat que l'état intermédiaire en deux couches liquides est atteint. Avec la faible masse molaire du PS 35k, peu d'enchevêtrements (voire aucun) sont formés. La faible affinité du PS avec le solvant fait que la séparation de phases se produit à des taux de solvant élevés. La couche liquide de PS se retrouve donc en régime dilué et ne présente aucune résistance à la fragmentation [Ferry 1980; Graessley 1980; Magda *et al.* 1994]. Avec la très faible affinité entre le PS et les solvants, une précipitation du PS en micelles avant la vitrification du système est même envisageable.

Lorsque la masse molaire de PLA est augmentée de 10k à 30k et 90k dans les mélanges **PS 35k/PLA/acétate d'éthyle ou butan-2-one**, l'immiscibilité des polymères est augmentée et la séparation de phases se produit à des taux de solvant plus élevés. Cela a pour conséquence de donner plus de temps aux domaines de PS formés par la fragmentation de la couche liquide de PS pour évoluer et coalescer jusqu'à la vitrification du système.

Les domaines discrets de PS sont plus homogènes avec les mélanges avec le PLA 10k (Figure n°IV-IIb-4 et 5 a, d et g) avec des regroupements de domaines en cellules polygonales moins marquées. Avec leur faible masse molaire, le PS et le PLA ont une bonne miscibilité et peu d'enchevêtrements. La séparation de phases se produit à un taux de solvant plus faible, proche de la vitrification, ce qui pourrait empêcher les domaines discrets de PS de coalescer. Ces domaines discrets réguliers pourront également être testés comme masque de gravure du silicium.

D'un point de vue macroscopique, le système **PS 35k/PLA 10k** est plus homogène avec l'acétate d'éthyle que la butan-2-one en Figure n°IV-IIb-8 a et b, bien que l'écart type relatif avec la butan-2-one soit légèrement plus faible à 38% contre 34% avec l'acétate d'éthyle en Figure n°IV-IIb-9b. Le diamètre moyen des domaines discrets issus du mélange avec l'acétate d'éthyle est néanmoins plus faible que le mélange avec la butan-2-one avec 88 nm contre 1,06 μm (Figure n°IV-IIb-9a).

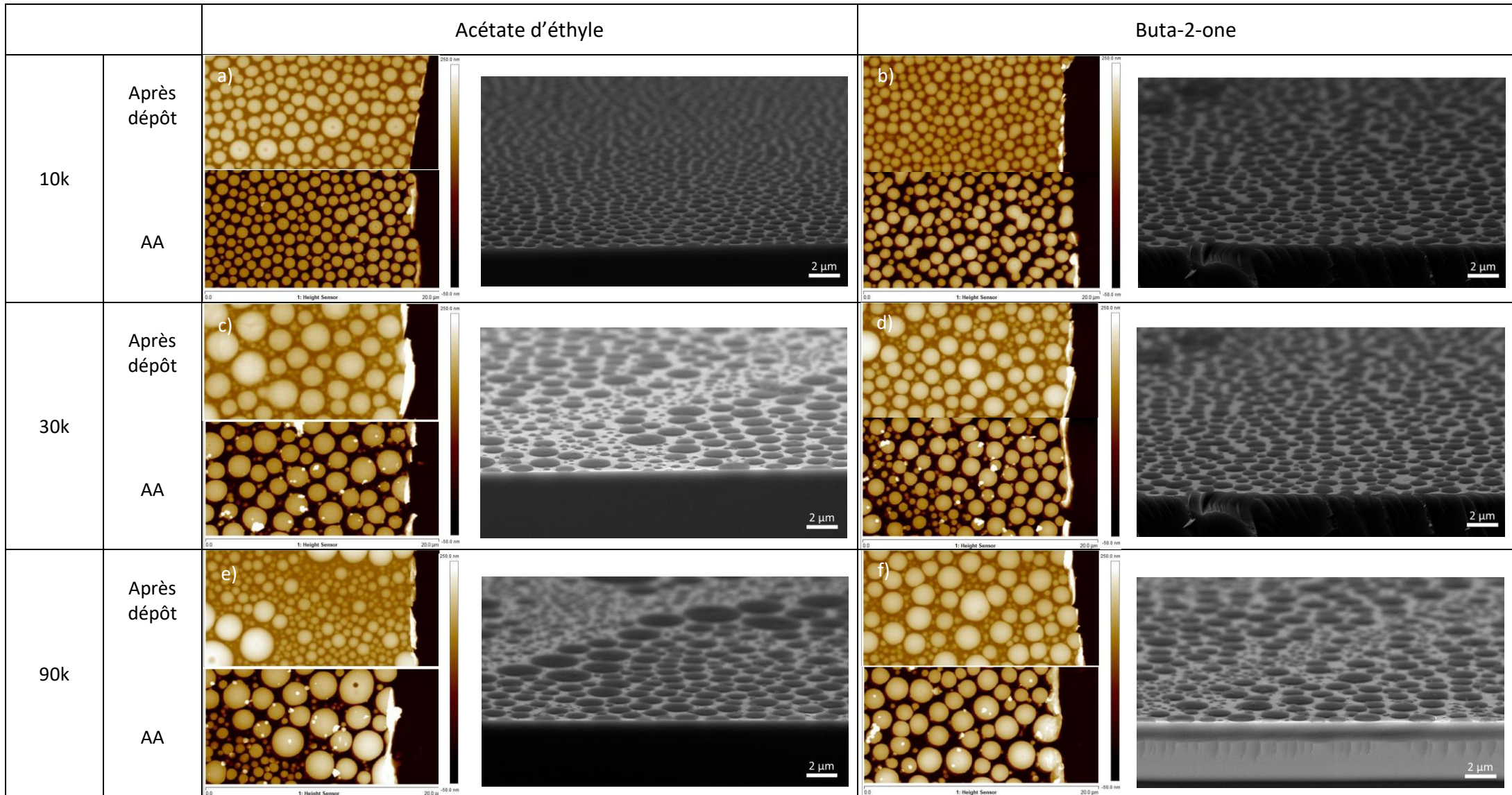


Figure n° VI-IIb-8 : Images AFM avant et après extraction du PLA à l'AA pour les systèmes PS 35k – (a et b) PLA 10k (c et d) PLA 30k (e et f) PLA 90k – (a, c, e) acétate d'éthyle (b, d, f) butanone échelle de hauteur [-50 – 250 nm], et images MEB associées prises après extraction, échelle 2 μm

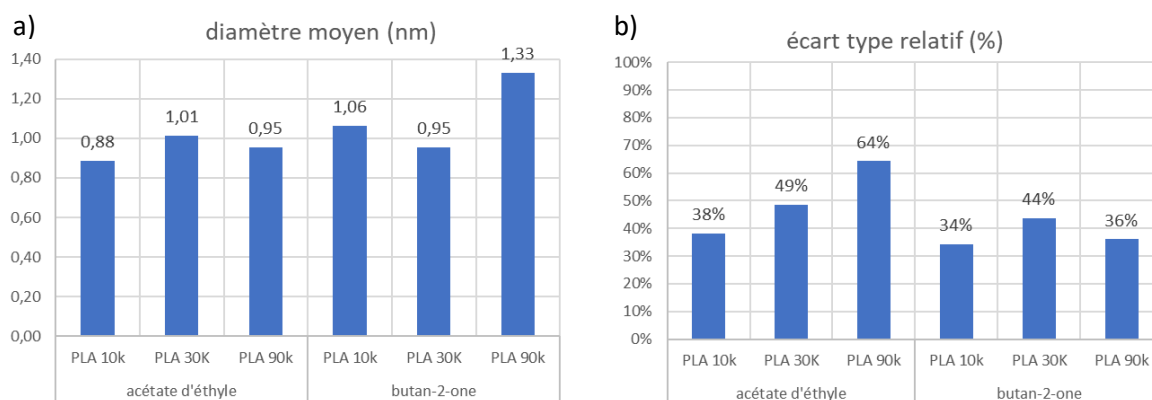


Figure n°IV-IIb-9 : a) Diamètre moyen (nm) et b) écart type relatif (%) des domaines discrets issus des mélanges de PS 35k/PLA pour les trois masses molaires de PLA avec l'acétate d'éthyle et la butan-2-one

Une meilleure homogénéité macroscopique est observée pour les systèmes **PS 35k/PLA 30k et 90k** avec la butan-2-one qu'avec l'acétate d'éthyle avec des regroupements en cellules polygonales moins marquées. Les domaines discrets de PS sont séparés par moins de domaines secondaires dans la butan-2-one que dans l'acétate d'éthyle pour le PLA 30k et 90k (Figure n°IV-IIb-8 c, d et e, f). Cela se traduit par les écarts types légèrement plus faibles avec la butan-2-one 44% contre 49% pour le PLA 30k et 36% contre 64% pour le PLA 90k (Figure n°IV-IIb-9b). Les différences d'homogénéités relevées entre l'acétate d'éthyle et la butan-2-one n'ont pas, pour l'heure, trouvé d'explication satisfaisante.

Les morphologies des films issus des mélanges de **PS 192k et 350k/PLA 10k, 30k et 90k** dans l'**acétate d'éthyle et la butan-2-one** sont des matrices de PS présentant des domaines de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS (Figures n°IV-IIb-4 et 5 b, c, e, f, h et i). L'augmentation de la masse molaire de PS permet de créer des enchevêtrements qui favorisent la création d'une matrice continue de PS. Tous ces films présentent une grande différence d'épaisseur entre la matrice de PS et les domaines de PLA. Cela pourrait être le résultat de vitrifications asynchrones des deux phases. Selon les affinités, la phase riche en PS moins miscible dans les deux solvants se figerait en premier, suivie de la phase riche en PLA qui a une meilleure affinité avec les solvants. Ces observations et cette hypothèse de vitrifications asynchrones rejoignent les observations de Walheim *et al.* [Walheim 2000]. Les nombreux résidus de PS dispersés dans les ouvertures seraient le résultat des évaporations rapides des solvants couplés à une faible mobilité des longues chaînes de PS, les empêchant de rejoindre la phase riche en PS.

En résumé, le PS 35k permet d'obtenir des domaines discrets de PS en raison de leur faible masse molaire et de leur mauvaise affinité avec les solvants quelle que soit la masse molaire de PLA utilisée. L'augmentation de la masse molaire de PS permet de former des enchevêtrements entre les chaînes et donc de former une matrice continue de PS. L'évaporation plutôt rapide des solvants fait que ces matrices ont des épaisseurs variables et que des résidus de PS sont dispersés dans les domaines discrets de PLA.

Conclusions de la partie II-b : mélanges de PS 70%/PLA 30%

Comme pour les mélanges de PS/PVAc, les morphologies de PS/PLA se déclinent en trois types catégories principales : bicouche, matrice de PS avec des domaines de PLA et domaines de PS avec une matrice de PLA. Des morphologies intermédiaires ont également été observées. Le type de séparation de phases verticale, latérale ou intermédiaire a été identifié. Des mécanismes de formation des films ont été proposés au regard de la littérature.

Des tendances générales peuvent être extraites :

Les structures bicouches sont formées préférentiellement avec les solvants qui s'évaporent lentement : la cyclohexanone et le chlorobenzène. A la vitesse d'évaporation, deux autres facteurs favorisent une structure bicouche : la masse molaire des polymères et les affinités polymère-solvant. Avec la cyclohexanone, les structures bicouches sont favorisées avec le PLA 10k très soluble avec le solvant. Avec le chlorobenzène, les structures bicouches sont favorisées avec le PLA 90k, ayant une affinité intermédiaire avec le solvant. Cette inversion de comportement a été attribuée à l'inversion d'affinité préférentielle polymère-solvant. Dans le premier cas, la couche de PLA 10k très gonflée ne déstabiliserait pas suffisamment l'interface liquide-liquide pour la fragmenter et former des domaines. Dans le second cas, la résistance mécanique de la couche de PLA 90k serait si élevée, qu'une résistance à la fragmentation empêcherait la formation de domaines.

Des domaines discrets de PS sont obtenus avec le PS 35k et l'acétate d'éthyle ou la buta-2-one. Cette formation inattendue de domaines discrets de PS alors que le polymère est en proportion majoritaire, est attribuée comme pour les mélanges avec le PVAc, à la faible masse molaire du PS et son affinité très limitée avec ces solvants qui s'évaporent plutôt rapidement, qui défavoriseraient la formation d'une matrice continue de PS.

Une vitesse d'évaporation rapide du solvant favorise la formation de films avec de grandes variations d'épaisseur et présentant des domaines répartis de façon hétérogène avec possiblement des résidus de PS dans les domaines de PLA. C'est le cas de tous les films obtenus avec le THF ainsi que les films obtenus avec l'acétate d'éthyle et la butan-2-one et les hautes masses molaires de PS.

En combinant hautes masses molaires de PS et lente évaporation du solvant, il est possible d'obtenir des matrices continues de PS perforées de domaines discrets de PLA sans résidus de PS. Macroscopiquement, les films les plus homogènes après extraction sélective du PLA sont obtenus avec le PLA 30k et 90k et le PS 192k et 350k avec la cyclohexanone.

Les films pouvant être utilisés comme masque de gravure, présentant une bonne homogénéité macroscopique et des ouvertures régulières sans résidus donnant accès au substrat, ont été identifiés. Un masque homogène, présentant des ouvertures circulaires perforants est obtenu à partir du mélange de PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène. L'efficacité de ce masque sera testée en chapitre V. Les mélanges de PS 192k et 350k/ PLA 30k et

90k/cyclohexanone permettent également d'obtenir des masques homogènes et perforés sans résidus après extraction. Une séparation de phases secondaire n'est pas visible pour les matrices de PS/PLA alors qu'elle est flagrante pour les mélanges de PS 192 et 350k/PVAc/chlorobenzène en Figure n°IV-IIa-2 b et c. C'est pourquoi des tests de gravure seront réalisés sur les masques issus des mélanges de PS/PLA identifiés. Tout comme le PVAc, des domaines discrets de PS se forment dans le cas des mélanges PS 35k/PLA/acétate d'éthyle et butan-2-one et ce, même si le PS est majoritaire dans le mélange de polymères. Des domaines discrets de PS sub-micrométriques et avec une dispersion homogène sont obtenus avec le mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle. Ce mélange sera testé pour la localisation de la gravure du silicium par voie électrochimique et chimique en chapitre V.

Des variations des mélanges sélectionnés pour la réalisation des masques de gravure ont été effectuées en annexes II, III et IV afin d'obtenir des ouvertures les plus petites possibles, tout en gardant une homogénéité satisfaisante. Le diamètre moyen et la distribution des domaines discrets de ces variations sont caractérisés par traitements d'images. Il y est ainsi souligné que la réduction du diamètre moyen des ouvertures d'une matrice de PS est plus efficace avec la modification des proportions du mélange, de la concentration puis des masses molaires.

Conclusion

La première partie de ce chapitre était consacrée à la sélection des polymères des systèmes. Il s'agissait d'un premier temps, de sélectionner un polymère résistant à l'acide fluorhydrique, indispensable à la gravure chimique et électrochimique du silicium, puis de sélectionner des polymères extractibles. Ce polymère devait pouvoir être mis en solution dans des solvants communs et sans chauffage, à température ambiante, afin de pouvoir être déposé par spin-coating.

Le choix du polymère protecteur s'est premièrement orienté vers des polymères fluorés classiques (PTFE et PVDF) en raison de leur inertie connue au HF. Etant impossibles à solubiliser dans les conditions de l'étude, des copolymères statistiques fluorés pouvant être mis en solution dans des solvants communs ont été étudiés. En déposant les solutions de polymères fluorés en couches minces, une porosité très importante a été constatée. Cette microporosité pourrait réduire l'imperméabilité du masque. Par ailleurs, un gonflement des copolymères statistiques fluorés a été constaté après le test de résistance chimique en conditions modérées. Ces polymères ont donc été retirés de l'étude. Les tests de résistance chimique en conditions modérées puis sévères ont révélé que le polystyrène (PS) est le meilleur polymère candidat pour protéger le silicium de la gravure chimique et électrochimique.

En procédant à des tests de mise en solution au regard des paramètres de Flory-Huggins, le poly (acétate de vinyle) (PVAc) et l'acide polylactique (PLA) ont été sélectionnés comme polymères extractibles puisqu'ils ont des solvants communs avec le PS et qu'ils peuvent être extraits par l'acide acétique sans détériorer une matrice de PS. Des mélanges de PS/PVAc ou PLA/solvant ont pu être réalisés.

La deuxième partie de ce chapitre était dédiée à l'étude des morphologies de films formés par séparation de phases induite par évaporation du solvant (SPIES) dans des mélanges de PS/PVAc et PS/PLA déposés par spin-coating.

Les différentes morphologies formées ont été identifiées et peuvent être classées en trois catégories principales : bicouche, domaines discrets de PVAc ou PLA dans une matrice continue de PS et domaines discrets de PS dans une matrice continue de PVAc ou PLA.

Des mécanismes de formation de ces morphologies ont été proposés sur la base du modèle d'Heriot et Jones et au regard des différents paramètres expérimentaux. Selon ce modèle, une séparation de phases par décomposition spinodale se produit en raison de l'immiscibilité entre les polymères pour former deux couches liquides superposées riches en l'un des deux polymères. Le placement à l'interface avec le substrat ou l'air dépend des affinités des polymères pour les interfaces. Le polymère avec l'énergie de surface la plus faible se place préférentiellement à la surface (ici le PVAc et le PLA). En fonction de la vitesse d'évaporation du solvant et de l'affinité du PVAc ou PLA placé en surface, avec le solvant, un gradient de concentration plus ou moins important se forme dans l'épaisseur du film. Ce

gradient de concentration provoque des effets de convection de Marangoni qui déstabilisent l'interface liquide-liquide et provoque la fragmentation des couches liquides. Cette fragmentation est suivie d'un réarrangement des chaînes, pouvant aboutir à la formation de domaines plus ou moins réguliers en fonction de la mobilité des chaînes.

Les mécanismes mis en jeu se sont révélés très complexes à interpréter, car résultant d'un grand nombre de paramètres aux effets parfois antagonistes, tels que le type de solvant utilisé (ses différentes affinités avec les polymères et sa vitesse d'évaporation), la nature des polymères constituant le mélange (leur masse molaire, leurs différentes affinités entre polymère, avec le solvant, le substrat et l'interface air), mais aussi leurs proportions dans le mélange et la concentration de la solution finale. Malgré la complexité de ces phénomènes, les grandes tendances suivantes se dégagent.

- **Vitesse d'évaporation** : ce paramètre pilote très fortement l'importance du gradient de concentration dans le film. Les solvants s'évaporant lentement favorisent la conservation de la structure bicouche et les solvants s'évaporant rapidement favorisent la création d'un gradient de concentration qui déstabilise et fragmente le système. Cependant une vitesse d'évaporation élevée peut également figer le système avant qu'il n'ait atteint l'état intermédiaire en bicouche liquide (cas du THF). Pour obtenir une morphologie conduisant à un masque (matrice avec des domaines discrets), un compromis doit donc être déterminé pour que la vitesse d'évaporation soit suffisamment faible pour que l'étape intermédiaire puisse se former, mais également suffisamment élevée pour déstabiliser le système à cette étape.
- **Masse des polymères** : ce paramètre agit sur le déclenchement de la séparation de phase (miscibilité), mais aussi sur le degré d'enchevêtrement des phases formées, avec des effets antagonistes. L'immiscibilité accrue par les hautes masses molaires et une faible affinité entre le polymère et le solvant, provoquent la séparation de phase à des taux de solvant élevés et favorisent donc la création d'un gradient de concentration, la déstabilisation de l'interface liquide-liquide puis la fragmentation des couches en domaines qui se réarrangent ensuite. Cependant les hautes masses molaires créent aussi des nœuds d'enchevêtrement qui sont également favorisés lorsque le polymère est faiblement gonflé *i.e.* lorsque l'affinité solvant-polymère est faible. Cela augmente ainsi la résistance des couches à la fragmentation. De plus, ces nœuds d'enchevêtrement diminuent la mobilité des chaînes qui peuvent donc être figées prématurément. Ces deux phénomènes thermodynamique (immiscibilité) et cinétique (mobilité) sont en compétition pour la définition de la morphologie finale du film.
- **Affinité solvant/polymère** : ce paramètre influence l'importance du gonflement des polymères. Cela influe directement sur la vitrification du système : un polymère peu gonflé étant figé à un taux de solvant plus élevé (*i.e.* à un faible taux d'évaporation du solvant). L'affinité solvant/polymère agit aussi sur l'importance du gradient de concentration créée : si le polymère en surface a peu d'affinité, il sera peu gonflé, favorisant donc un fort gradient. A l'inverse, si le polymère en surface a une bonne affinité avec le solvant, il sera fortement gonflé, ce qui réduira le gradient de concentration et

donc favorisera la conservation d'une structure bicouche. Ce paramètre influence dans le même temps, la création de nœuds d'enchevêtrements : un polymère peu gonflé sera plus 'resserré' et présentera plus de nœuds d'enchevêtrements. Inversement, un polymère très gonflé par le solvant, verra son nombre de nœuds d'enchevêtrement, réduit. Ce paramètre a donc un effet indirect sur la mobilité des chaînes de polymère.

Les enchevêtrements des chaînes et une vitrification précoce du système peuvent être la source de résidus de PS dans la phase PVAc ou PLA et inversement. Du PVAc ou PLA résiduel dans la phase de PS pourraient former une microporosité lors de l'extraction à l'AA et amoindrir la qualité de masquage du film pour la gravure électrochimique. Des essais d'évaluation de cette séparation de phase secondaire ont été réalisés en calculant la composition des phases avec des diagrammes ternaires, mais aussi en mesurant l'écart entre le % volumique de PVAc ou PLA incorporé au mélange et le % volumique extrait par l'AA. Cette mesure permet seulement de repérer les systèmes avec un écart important signifiant que du PS est contenu dans la phase riche en PVAc ou PLA ou que du PVAc ou PLA est protégé dans la phase riche en PS. Les calculs de compositions données par les diagrammes ternaires s'éloignent de l'expérience pour les mélanges PS/PVAc et n'ont donc pas été exploités pour les mélanges PS/PLA.

Des investigations sont ainsi encore nécessaires pour comprendre finement les mécanismes de formation des films de polymères structurés par SPIES. Des mesures *in operando* et des essais avec de plus nombreuses masses molaires à intervalle plus régulier pourraient être pertinents.

En conclusion, des masques de PS homogènes avec des ouvertures régulières ont été formés par SPIES dans un mélange de polymère déposé par spin-coating. Leur propriété protectrice d'un substrat de silicium, de la gravure chimique et électrochimique sera évaluée dans le chapitre V.

Bibliographie

- Aruldass, S., V. Mathivanan, A.R. Mohamed, and C.T. Tye. 2019. 'Factors Affecting Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol'. *Journal of Environmental Chemical Engineering* vol.7 n.5 p.103238.
- Barton, Allan F. M. 1990. *CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*. Boca Raton: CRC Press.
- Bornside, D. E., C. W. Macosko, and L. E. Scriven. 1989. 'Spin Coating: One-dimensional Model'. *Journal of Applied Physics* vol.66 n.11 p.5185–5193.
- Bottino, A., G. Capannelli, S. Munari, and A. Turturro. 1988. 'Solubility Parameters of Poly(Vinylidene Fluoride)'. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* vol.26 n.4 p.785–794.
- Cardea Stefano, Baldino Lucia, and Reverchon Ernesto. 2019. 'Production of PvdF-Hfp Nanostructured Membranes for Water Purification by Supercritical Phase Inversion'. *Chemical Engineering Transactions* vol.73 p.1–6.
- Farooqui, Usaid ur Rehman, Abdul Latif Ahmad, School of Chemical Engineering, Universiti Sains Malaysia, Engineering Campus, 14300 Nibong Tebal, Pulau Pinang, Malaysia, Noorashrina Abdul Hameed, and School of Chemical Engineering, Universiti Sains Malaysia, Engineering Campus, 14300 Nibong Tebal, Pulau Pinang, Malaysia. 2018. 'Influence of Solvent and Thickness Variation on the Performance of Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene) Polymer Membrane'. *Journal of Physical Science* vol.29 p.125–132.
- Ferrández-Montero, A., M. Lieblich, J.L. González-Carrasco, R. Benavente, V. Lorenzo, R. Detsch, A.R. Boccaccini, and B. Ferrari. 2019. 'Development of Biocompatible and Fully Bioabsorbable PLA/Mg Films for Tissue Regeneration Applications'. *Acta Biomaterialia* vol.98 p.114–124.
- Garg, Arushi, Alex Haswell, and Matthew N. Hopkinson. 2024. 'C–F Bond Insertion: An Emerging Strategy for Constructing Fluorinated Molecules'. *Chemistry – A European Journal* vol.30 n.20 p.e202304229.
- Gregorio, R, and E M Ueno. 1999. 'Effect of Crystalline Phase, Orientation and Temperature on the Dielectric Properties of Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF)'.
Gu, Minghao, Jun Zhang, Xiaolin Wang, Haijun Tao, and Litian Ge. 2006. 'Formation of Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) Membranes via Thermally Induced Phase Separation'. *Desalination* vol.192 n.1–3 p.160–167.
- Hansen, Charles M. 2007. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press.
- Ingraham, Francis S, and D F Wooley. 1964. 'POLYVINYLIDENE FLUORIDE'. *Industrial and Engineering Chemistry* vol.56 n.9.
- Kennemur, Justin G., Marc A. Hillmyer, and Frank S. Bates. 2012. 'Synthesis, Thermodynamics, and Dynamics of Poly(4- *Tert* -Butylstyrene- *b* -Methyl Methacrylate)'. *Macromolecules* vol.45 n.17 p.7228–7236.
- Kistler, Stephan F., and Peter M. Schweizer, eds. 1997. *Liquid Film Coating*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Korczyński, Emil, Paweł Bryk, Piotr Kowalczyk, Agnieszka Z. Wilczewska, Sławomir Boncel, Rafał Jędrzyński, Michał Świdziński, et al. 2024. 'From Hansen Solubility Parameters to New Anti-Icing, Viscoelastic Sponges of Terpolymer of Tetrafluoroethylene, Vinylidene fluoride, and Hexafluoropropylene (THV)'. *Chemical Engineering Journal* vol.482 p.148777.
- Lai, Hanwen, Xiaohui Zhang, Guangcheng Huang, Yadong Liu, Weihua Li, and Shengxiang Ji. 2022. 'Directed Self-Assembly of Poly(Styrene-*b*-Vinyl Acetate) Block Copolymers on Chemical Patterns for Sub-10 Nm Nanopatterning via Thermal Annealing'. *Polymer* vol.257 p.125277.
- Leblanc, Marc. 2006. 'Les caractéristiques physico- chimiques particulières du fluor'. *l'actualité chimique*, n.301–302.

- Lee, Tsung-Lun, Jheng-Wei Lin, and Rong-Ming Ho. 2022. 'Controlled Self-Assembly of Polystyrene-Block -Polydimethylsiloxane for Fabrication of Nanonetwork Silica Monoliths'. *ACS Applied Materials & Interfaces* vol.14 n.48 p.54194–54202.
- Li, Mengyuan, Ilias Katsouras, Claudia Piliago, Gunnar Glasser, Ingo Lieberwirth, Paul W. M. Blom, and Dago M. de Leeuw. 2013. 'Controlling the Microstructure of Poly(Vinylidene-Fluoride) (PVDF) Thin Films for Microelectronics'. *Journal of Materials Chemistry C* vol.1 n.46 p.7695.
- Lindvig, Thomas, Michael L Michelsen, and Georgios M Kontogeorgis. 2002. 'A Flory–Huggins Model Based on the Hansen Solubility Parameters'. *Fluid Phase Equilibria* vol.203 n.1–2 p.247–260.
- Liu, Peng, Jun Tian, Weimin Liu, and Qunji Xue. 2003. 'Surface Graft Polymerization of Styrene onto Nano-Sized Silica with a One-Pot Method'. *Polymer Journal* vol.35 n.4 p.379–383.
- Liu, W, X K Zhang, F Wu, and Y Xiang. 2017. 'A Study on PVDF-HFP Gel Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries'. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* vol.213 p.012036.
- Marshall, Jean E., Anna Zhenova, Samuel Roberts, Tabitha Petchey, Pengcheng Zhu, Claire E. J. Dancer, Con R. McElroy, Emma Kendrick, and Vannessa Goodship. 2021. 'On the Solubility and Stability of Polyvinylidene Fluoride'. *Polymers* vol.13 n.9 p.1354.
- OECD. 2022. 'Global Primary Plastic Production by Polymer'. Our World in Data. 2022.
- Owens, D. K., and R. C. Wendt. 1969. 'Estimation of the Surface Free Energy of Polymers'. *Journal of Applied Polymer Science* vol.13 n.8 p.1741–1747.
- Ramot, Yuval, Moran Haim-Zada, Abraham J. Domb, and Abraham Nyska. 2016. 'Biocompatibility and Safety of PLA and Its Copolymers'. *Advanced Drug Delivery Reviews* vol.107 p.153–162.
- Rehg, Timothy J., and G. Higgins. 1992. 'Spin Coating of Colloidal Suspensions'. *AIChE Journal* vol.38 n.4 p.489–501.
- Singhvi, Mamata, and Digambar Gokhale. 2013. 'Biomass to Biodegradable Polymer (PLA)'. *RSC Advances* vol.3 n.33 p.13558.
- Tripathi, Mukta, Santosh M Bobade, and Anuj Kumar. 2019. 'Preparation of Polyvinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene-Based Polymer Gel Electrolyte and Its Performance Evaluation for Application in EDLCs'. *Bulletin of Materials Science* vol.42 n.1 p.27.
- Valera, Ticiane S., Augusto T. Morita, and Nicole R. Demarquette. 2006. 'Study of Morphologies of PMMA/PP/PS Ternary Blends'. *Macromolecules* vol.39 n.7 p.2663–2675.
- Vayer, Marylène, Alain Pineau, Fabienne Warmont, Marjorie Roulet, and Christophe Sinturel. 2018. 'Constrained Crystallization of Poly(L-Lactic Acid) in Thin Films Prepared by Dip Coating'. *European Polymer Journal* vol.101 p.332–340.
- Vital, Alexane. 2017. 'Elaboration de masques nano poreux de polymères et gravure profonde du silicium', PhD Thesis, Université d'Orléans.
- Vital, Alexane, Marylène Vayer, Christophe Sinturel, Thomas Tillocher, Philippe Lefauchaux, and Rémi Dussart. 2015. 'Polymer Masks for Structured Surface and Plasma Etching'. *Applied Surface Science* vol.332 p.237–246.
- Walheim, Stefan, Martin Böltau, Jürgen Mlynek, Georg Krausch, and Ullrich Steiner. 1997. 'Structure Formation via Polymer Demixing in Spin-Cast Films'. *Macromolecules* vol.30 n.17 p.4995–5003.
- Wu, Souheng. 2007. 'Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems'. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* vol.34 n.1 p.19–30.
- Wypych, George. 2012a. 'PLA Poly(Lactic Acid)'. In *Handbook of Polymers*, p.436–440. Elsevier.
- . 2012b. 'PS Polystyrene'. In *Handbook of Polymers*, p.541–547. Elsevier.
- . 2012c. 'PTFE Polytetrafluoroethylene'. In *Handbook of Polymers*, p.566–570. Elsevier.
- . 2012d. 'PVAC Poly(Vinyl Acetate)'. In *Handbook of Polymers*, p.585–588. Elsevier.
- . 2012e. 'PVC Poly(Vinyl Chloride)'. In *Handbook of Polymers*, p.592–598. Elsevier.
- . 2012f. 'PVDF Poly(Vinylidene Fluoride)'. In *Handbook of Polymers*, p.604–608. Elsevier.
- . 2012g. 'PVDF-HFP Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene)'. In *Handbook of Polymers*, p.609–612. Elsevier.

CHAPITRE V :

Evaluation et utilisation de masques polymères
pour la formation locale de silicium poreux

Table des matières

Introduction du chapitre	195
I- Gravures électrochimiques du silicium à travers des masques polymère	196
I-a Essais de gravure sur un masque de polystyrène ouvert par photolithographie standard	196
I-b Essai de gravure du silicium à travers des films de polystyrène démouillé	200
I-c Gravures électrochimiques à travers des matrices perforées élaborés par SPIES	202
i- Masque PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène : essais avec un électrolyte composé à 30% de HF.....	202
ii- Masque PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène : essais avec un électrolyte composé à 5% de HF.....	204
iii- Essais de gravures électrochimiques sur les masques issus des mélanges de PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone.....	206
I-d Gravures électrochimiques à travers des domaines discrets.....	214
II- Gravures du silicium par MaCE (gravure chimique assistée par métal)	217
II-a MaCE par argent	217
II-b MaCE par or	219
III- Autre utilisation des masques polymères	222
Conclusion	223
Bibliographie.....	226

Introduction du chapitre

Le chapitre IV a permis de sélectionner des masques élaborés par SPIES à partir de mélange de polymères. Ces masques sont constitués de polystyrène, polymère présentant la meilleure inertie chimique selon les tests préliminaires sans application de tension à l'échantillon. Cette résistance chimique n'est pas la seule qualité de ce polymère puisqu'il est aussi largement disponible commercialement et donc peu onéreux. Ses multiples solvants permettent d'élaborer de nombreux mélanges avec un autre polymère dit « extractible ». Certains mélanges, après dépôt par spin-coating et extraction sélective, permettent d'obtenir des films avec des ouvertures nettes, circulaires et homogènes. Ces films sont dans ce cas, désignés comme étant des masques. C'est le cas des mélanges PS 192k/PVAc/chlorobenzène, PS 350k/PVAc/chlorobenzène, PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène, PS 192k/PLA 10k/chlorobenzène, PS 350k/PLA 10k/chlorobenzène, PS 192k/PLA 30k/cyclohexanone, PS 192/PLA 90k/cyclohexanone, PS 350k/PLA 30k/cyclohexanone et PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone. Seuls les mélanges de PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène, PS 192k ou 350k/PLA 90k/cyclohexanone seront retenus pour les essais de gravure car ce sont des masques homogènes à échelle macroscopique, sans plis après l'extraction à l'AA. Les mélanges de PS 192k ou 350k/PLA 90k/cyclohexanone sont retenus au détriment des mélanges PS 192k ou 350k/PLA 30k/cyclohexanone, car ils présentent un moindre écart entre le volume de PLA incorporé dans le mélange et le volume extrait. Cela pourrait provenir de la plus grande immiscibilité du PLA 90k qui favorise une bonne séparation des domaines.

D'autres mélanges ont permis d'obtenir des structures de films intéressantes après extraction sélective à l'AA. Il s'agit de domaines discrets, formés à partir des mélanges de PS 35k/PVAc ou PLA (10k, 30k ou 90k)/acétate d'éthyle et PS 35k/PVAc ou PLA (10k, 30k ou 90k)/butan-2-one. Les domaines discrets issus du mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle sont les plus homogènement répartis à échelle macroscopique et sont donc sélectionnés pour les tests de gravure.

Dans ce dernier chapitre, les masques sélectionnés seront évalués dans des conditions standards de formation de silicium poreux : sous polarisation anodique, dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique concentré et d'acide acétique. La protection du silicium de la gravure chimique assistée par métal (MaCE), par les domaines discrets de PS, sera également évaluée.

En premier lieu, des tests de structuration du polystyrène seul par photolithographie sont menés afin de confirmer l'inertie de ce polymère à la gravure électrochimique. Ensuite, les masques à base de polystyrène élaborés par SPIES seront évalués pour la gravure électrochimique du silicium. Le caractère quasi-isotrope de la gravure électrochimique limite fortement les temps de gravures. Pour cette raison, ces masques seront ensuite éprouvés par gravure MaCE (gravure chimique assistée par métal) qui, par son caractère anisotrope, permet d'effectuer des gravures plus longues. Une attention particulière sera portée à la gravure sous masque. Cette caractéristique permettra d'établir le caractère protecteur ou non, du masque.

I- Gravures électrochimiques du silicium à travers des masques polymère

I-a Essais de gravure sur un masque de polystyrène ouvert par photolithographie standard

La seconde partie du chapitre I a recensé les différents masques cités dans la littérature pour la localisation du silicium poreux formé par électrochimie. Ces masques nécessitent généralement un premier dépôt par CVD (LPCVD pour le polysilicium [Kaltsas *et al.* 1998] et le nitrure de silicium [Watanabe *et al.* 1975 ; Coudron 2011], APCVD pour le carbure de silicium [Tao *et al.* 2004 ; Gautier *et al.* 2014] et MOCVD pour l'arseniure de gallium [Lee *et al.* 1996]). Les masques métalliques sont généralement déposés par pulvérisation cathodique [Joubert *et al.* 2000 ; Newby 2009 ; Coudron 2011] et le masque plasma fluoropolymère est déposé par un plasma de C_2H_4 et CHF_3 . Enfin, les résines photosensibles, dont la résistance à la gravure est limitée, sont déposées par spin-coating [Steiner *et al.* 1995 ; Kaltsas *et al.* 1998 ; Tao *et al.* 2004 ; Hourdakakis *et al.* 2014 ; Shapley *et al.* 2001 ; Starkov *et al.* 2003].

En conclusion du chapitre 1, nous avons souligné le fait que les masques les plus résistants sont déposés par des méthodes qui peuvent être longues et onéreuses. Par ailleurs, leur structuration nécessite l'usage de la photolithographie. C'est-à-dire le dépôt d'une résine photosensible qui sera ensuite localement insolée par UV au travers d'un masque, le plus souvent en verre avec des motifs métalliques, puis structurée au moyen d'un développement. En fonction de la nature de la résine photosensible (positive ou négative), la partie insolée aux UV ou la partie masquée sera solubilisée au moyen d'un développeur (par exemple une solution OPD 4262® à base d'hydroxyde de tétraméthylammonium). Une fois la résine structurée, le matériau résistant est accessible et est gravé le plus souvent par plasma. L'ensemble de ces étapes doit être optimisé, en particulier les épaisseurs déposées afin que le matériau résistant puisse être ouvert jusqu'au substrat de silicium. Ce procédé peut être ainsi long et donc onéreux.

Les tests préliminaires ayant mis en évidence la forte inertie chimique du polystyrène en chapitre IV-I, il est intéressant dans un premier temps de structurer ce matériau par photolithographie afin de former de larges motifs. Une telle structuration permet de vérifier l'inertie chimique du polystyrène au HF et dans un même temps, son comportement lorsque le silicium est polarisé électriquement.

Le PS n'étant pas directement structurable par un procédé de lithographie standard, nous avons préalablement déposé une résine positive OIR-906-12® à la surface d'un film de PS de 125 nm (formé à partir d'une solution à 30 mg/mL de PS 35k dans la butan-2-one). L'ensemble a ensuite été insolé puis développée dans les conditions standards de process. Pour cette étude, un film a été formé à partir d'une solution à 30 mg/mL de PS 35k dans la butan-2-one, déposé par spin-coating. Ce film a une épaisseur, mesurée à l'ellipsomètre, de 125 nm. La structure après développement est observée en Figure n°V-1.

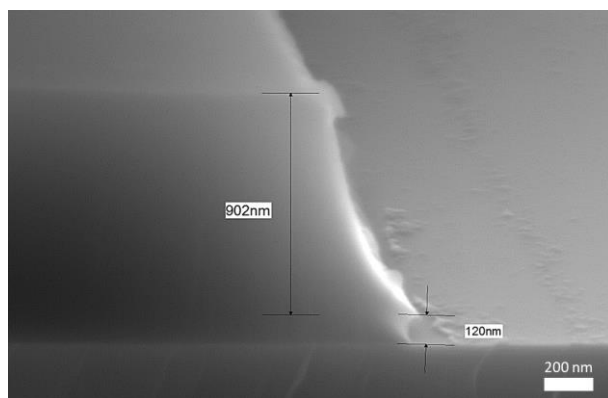


Figure n°V-1 : Image MEB en vue transversale inclinée d'un dépôt de résine positive sur un film de polystyrène après insolation aux UV et développement.

La Figure n°V-1 révèle que non seulement la résine est ouverte, mais également le polystyrène, rendant le substrat de silicium accessible même si quelques résidus sont visibles sur la droite de l'image. L'épaisseur de 900 nm correspond environ à l'épaisseur de résine déposée dans les conditions standards. Un épaulement à hauteur de 120 nm est observé et pourrait correspondre à la couche de polystyrène déposée.

Si le polystyrène est structurable directement par un développement à la manière d'une résine, l'intérêt industriel serait double puisqu'aucune étape d'ouverture plasma du matériau résistant à la gravure ne serait nécessaire. Afin de vérifier si le polystyrène est bien structurable par un simple développement à l'OPD®, un film identique de PS sans résine est soumis au développement. Ce film est ressorti indemne de ce test et n'a pas été dissout par la solution de développement.

Ces résultats contradictoires incitent à revoir l'hypothèse selon laquelle le polystyrène est structuré en même temps que la résine photosensible et suggèrent plutôt que le film mince de PS est resolubilisé lors du dépôt de la résine. Cette re-solubilisation du polystyrène est possible puisque que la résine utilisée contient, selon la fiche de données de sécurité, 15 à 30 % de 3-Méthoxypropionate de méthyle et 35 à 65 % de 3-Éthoxypropionate d'éthyle, des solvants esters qui, de même que l'acétate d'éthyle, pourraient être des solvants (intermédiaires voire mauvais) du PS. Dans ce cas, l'épaulement observé en Figure n°V-1 ne correspondrait pas à l'interface polystyrène-résine, mais pourrait être un défaut de clivage de l'échantillon.

Pour conforter cette hypothèse de la re-solubilisation du PS par les solvants contenus dans la résine, des tests de développement sont réalisés avec des films minces de PS de plus hautes masses molaires en Figure n°V-2 (plus difficiles à solubiliser).



Figure n°V-2 : Photographies optiques en vue de dessus de substrat de silicium après le dépôt d'une solution de polystyrène a) 192k et b) 350k et chlorobenzène 30 mg/mL suivie d'un procédé de photolithographie standard avec dépôt d'une résine positive, insolation aux UV et développement.

La Figure n°V-2 a ne montre pas de résidus du film de PS 192k dans les ouvertures de la résine après développement. En revanche, les résidus de PS 350k dans les zones de résine ouvertes, observés après le développement en Figure n°V-2 b, confortent l'hypothèse selon laquelle le film de PS est, au moins en partie, resolubilisé lors du dépôt de la résine photosensible.

Des tests de gravures électrochimiques ont été menés sur les échantillons ayant été recouverts d'un film de PS 35k ouvert après le développement de la résine (la résine est présente lors de la gravure). Les conditions de gravure électrochimique sont analogues à celles utilisées dans la thèse de M.Capelle [Capelle 2013]. L'électrolyte utilisé est composé à 30% massique de HF et de 25% massique d'AA et la densité de courant appliquée est 65 mA/cm^2 soit environ 12% du J_{ps} , pendant 20 min. Le substrat de silicium utilisé est de type p^+ bore avec une résistivité de 0,01-0,02 $\Omega \cdot \text{cm}$ et une orientation cristalline $\langle 100 \rangle$. Ces conditions, assez sévères, permettent d'obtenir des couches de silicium poreux relativement épaisses nécessaires pour des applications RF. Une image MEB en vue transversale est représentée en Figure n°V-3 a et la Figure n°V-3b représente la même vue transversale après dissolution sélective de la couche poreuse avec une solution de KOH 5% m. à température ambiante après retrait du masque. La Figure V-3 a montre un caisson de silicium poreux sur la gauche de l'image et le masque sur la partie droite. Après retrait du masque et dissolution du silicium poreux au KOH, une marche est observée en Figure n°V-3 b.

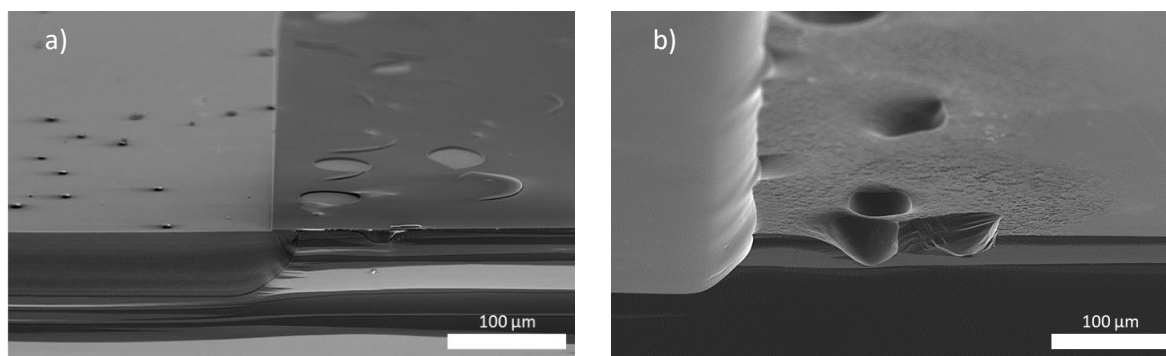


Figure n°V-3 : Images MEB transversales de substrats de silicium après le dépôt par spin-coating d'une solution de PS 35k/butan-2-one 30 mg/mL suivi du dépôt d'une résine positive photosensible OIR 906 12® insolée et développée, puis de : a) la gravure électrochimique avec un électrolyte HF 30% AA 25% à une densité de courant de 65 mA/cm^2 pendant 20 min, suivi de b) la dissolution du silicium poreux par une solution de KOH 5%.

La Figure n°V-3 a révèle que le film (PS + résine) se délamine en plaques, de manière importante. Ce délaminage altère fortement les propriétés de masquage puisque le substrat sous-jacent est porosifié dans ces zones désormais disponibles à la gravure. La dissolution du silicium poreux en Figure n°V-3 b révèle que des puits de silicium poreux se forment ainsi en bord du masque avec des dimensions correspondant à la largeur des plaques délamainées. Autour de ces puits, la surface du substrat est extrêmement rugueuse, pouvant témoigner d'une infiltration de l'électrolyte sous le masque.

Ce délaminage en plaque est retrouvé lors des gravures longues de résines photosensibles seules. La quantité de PS sur le substrat est en effet, bien inférieure à la quantité de résine, et

représente environ 10% de la composition finale du masque en se reportant aux épaisseurs du film de PS seul et du film après le dépôt de la résine. Le comportement de ce masque durant la gravure électrochimique (décollements) semble similaire à celui d'un masque en résine photosensible seule.

La quantité de PS incorporée a été augmentée afin de tenter d'accroître le caractère protecteur. Pour cela une solution composée de 50% en masse de résine OIR 906 12® et de 50% en masse d'une solution de PS 35k, 192k ou 350k-chlorobenzène 30 mg/mL. Cette solution a été déposée par spin-coating, insolée et développée dans les mêmes conditions qu'une photolithographie standard. Une gravure électrochimique a ensuite été effectuée sur ces échantillons dans les mêmes conditions que précédemment excepté le temps de gravure divisé par deux (Figure n°V-4).

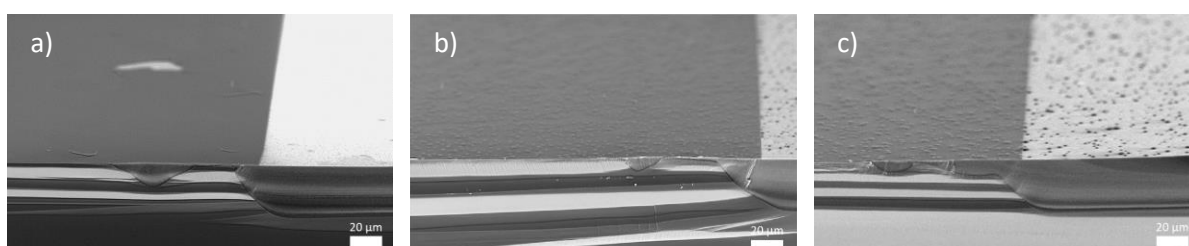


Figure n°V-4 : Images MEB transversales inclinées d'un film (en partie gauche des images) issu d'une solution de 50% en masse de résine positive OIR 906 12® et de 50% en masse d'une solution de PS a) 35k, b) 192k et c) 350k, chlorobenzène 30 mg/mL, après gravure électrochimique avec un électrolyte composé de HF 30% AA 25% en appliquant une densité de courant de 65 mA/cm² pendant 10 min.

Les images MEB en Figure n°V-4 révèlent que de petits domaines circulaires de PS se sont formés et déposés sur le substrat. Ces domaines discrets, peu visibles avec le PS 35k (Figure n°V-4 a), sont de plus en plus importants à mesure que la masse molaire de PS augmente. Une séparation de phases entre le PS et la résine a pu se produire durant le spin-coating voire pendant le mélange. La résine étant fortement opaque, il est difficile d'évaluer la miscibilité d'une solution de PS avec de la résine photosensible.

Avec la plus petite masse de PS, le film se délamine en plaques en Figure n°V-4 a de manière similaire à la Figure n°V-3. Ce délaminage en plaques n'est pas visible lors de l'emploi du PS 192k et 350k (Figure n°V-4 b et c). Les films avec ces plus grandes masses molaires, pourraient être plus résistants mécaniquement et donc moins enclin à se rompre. Cette hypothèse doit toutefois être modérée puisque visiblement, la majeure partie du PS s'est conformée en sphères dispersées sur le substrat. En outre, il faut noter un défaut important visible quelle que soit la masse molaire de PS utilisée : il s'agit d'une gravure sous masque en « bec d'oiseau » comme reporté par Joubert *et al.* [Joubert *et al.* 2000] pour une gravure électrochimique localisée par une résine photosensible (Figure n°I-15 b).

L'objectif de cette étude était de tenter de tirer parti de la tenue chimique du PS, mais aussi des propriétés photosensibles de la résine sous laquelle il se trouvait. Il n'a pas été possible de trouver des conditions expérimentales où le bénéfice des deux dépôts s'observe de manière concomitante. Des travaux de structuration du polystyrène par Deep-UV pourraient être intéressants pour l'élaboration de masques de gravure sans étape plasma [Ubukata *et al.* 2012 ; Palacios *et al.* 2013 ; Samal *et al.* 2022]. Ces résultats confirment que l'obtention de masque de PS par lithographie optique conventionnelle n'est pas aisée et que l'approche développée dans cette thèse est pertinente.

I-b Essai de gravure du silicium à travers des films de polystyrène démouillé

Un film de PS ne peut pas être structuré par photolithographie standard puisque le film de PS est très probablement redissout par les solvants contenus dans la résine photosensible. Une méthode simple à mettre en œuvre pour ouvrir un film de polystyrène pur et former de larges domaines est de le faire démouiller. Pour cela une solution de PS 35k-cyclohexanone 30 mg/mL est déposée par spin-coating sur un substrat de silicium 0,01-0,02 $\Omega\cdot\text{cm}$ <100>. L'échantillon est ensuite placé dans une enceinte d'exposition à des vapeurs de solvant fermée présentant un hublot en verre (voir Figure n°III-2). Le démouillage d'un film de polymère est visible à l'œil nu avec un changement de couleur témoignant d'un gonflement du film puis le film devient ensuite brusquement gris. Ce brusque changement d'aspect intervient lors du démouillage *i.e.* de la fragmentation du film en gouttelettes. Dans le cas d'un film de PS 35k-cyclohexanone, le démouillage se produit au bout de 4 min d'exposition à des vapeurs de THF. Ces gouttelettes peuvent atteindre un diamètre de près de 100 μm et sont très dispersées, sans organisation clairement identifiée (Figure n°V-5 a). Une gravure électrochimique a été effectuée sur ces gouttelettes avec un électrolyte composé de 5% HF et 25% AA en appliquant un courant de 10 mA pendant 15s (Figure n°V-5 b). Ces conditions modérées sont employées afin de favoriser une croissance des pores perpendiculaires au substrat et assez larges pour faciliter la caractérisation au MEB (voir partie I-c). Les gouttelettes ont ensuite été retirées en rinçant l'échantillon avec du chlorobenzène, un excellent solvant du PS (Figure n°V-5 c).

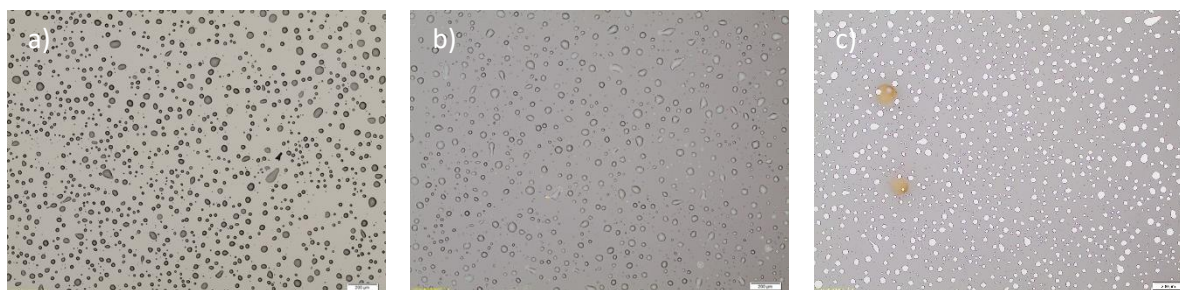


Figure n°V-5 : Images optiques en vue de dessus du film de : a) PS 35k démouillé par exposition de vapeurs de THF, b) après gravure électrochimique et c) après dissolution des gouttelettes de PS par rinçage de l'échantillon au chlorobenzène.

La Figure n°V-6 recense les images MEB transversales avant le retrait des gouttelettes de PS (Figure n°V-6 c et d) et les images MEB en vue de dessus après le retrait de la gouttelette de PS (Figure n°V-6 a et b). La Figure n°V-6 a, représente l'emplacement circulaire d'une gouttelette après gravure électrochimique et retrait du masque. Le centre de l'emplacement de la gouttelette ainsi que quelques zones allant jusqu'au bord de l'emplacement apparaissent plus foncés. À plus fort grossissement (Figure n°V-6 b), ces zones sont celles où le substrat est protégé par la gouttelette de PS. La délimitation franche de cette protection est particulièrement visible sur l'inclusion de l'image MEB agrandie en Figure n°V-6 b. La coupe transversale avant le retrait de la gouttelette (Figure n°V-6 d) dans une telle zone, illustre également cette protection puisque le substrat n'est pas poreux en dessous de la gouttelette. Des zones plus claires sont néanmoins observables en Figure n°V-6 a. Ces zones plus claires sont circulaires et accolées aux bords de l'emplacement de la gouttelette. La Figure n°V-6 c est une coupe transversale dans une de ces zones claires. Du silicium poreux y est observé en dessous du bord de la gouttelette avec une épaisseur plus fine que le silicium poreux formé dans les zones ouvertes (en partie droite de l'image).

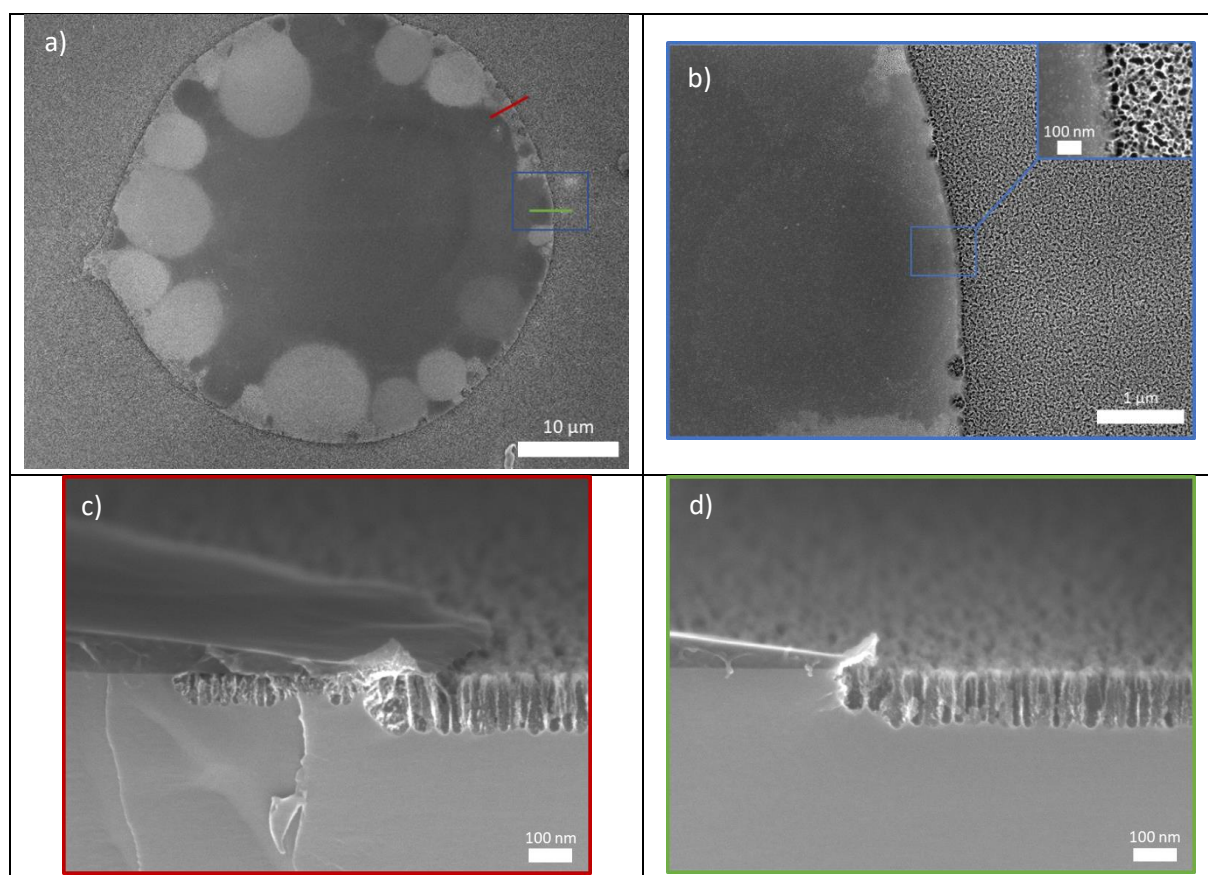


Figure n°V-6 : Images MEB a, b en vue de dessus après le retrait de la gouttelette de PS et images MEB c, d en vue transversale avant le retrait de la gouttelette de PS, b) délimitation franche entre la zone ouverte et la zone masquée, c) coupe de la gouttelette dans une zone avec du silicium poreux en bordure de la gouttelette et d) coupe dans une zone où la gouttelette a protégé le substrat de la gravure.

Les zones claires circulaires peuvent être le résultat d'une infiltration ponctuelle de l'électrolyte aux bords de la gouttelette. Le caractère quasi-isotrope de la gravure

électrochimique du silicium pourrait expliquer ces formes circulaires aux bords de l'emplacement de la gouttelette (Figure n°V-6 a).

Ces larges domaines discrets étant formés par démouillage, *i.e.* par fragmentation du film qui n'adhère plus au substrat, il n'est pas étonnant d'observer de l'infiltration de l'électrolyte sous les domaines.

Ces essais de gravure électrochimique sur des domaines de PS démouillés assurent la pertinence du PS comme matériau de masquage pour la gravure du silicium puisque le PS résiste bel et bien à la gravure électrochimique du silicium et n'est pas uniquement inerte au HF.

Des essais de gravure sont réalisés dans les parties suivantes au travers des masques élaborés par SPIES. Cette autre méthode d'élaboration de masque permet d'obtenir des domaines plus fins et réguliers que ceux obtenus par le démouillage d'un film.

I-c Gravures électrochimiques à travers des matrices perforées élaborées par SPIES

Dans cette section, les masques continus et perforés, élaborés par SPIES, sélectionnés en chapitre IV, sont évalués au moyen d'une gravure électrochimique du substrat de silicium qu'ils recouvrent. Des essais en conditions sévères avec un électrolyte concentré à 30% de HF et correspondant aux conditions de gravure de caissons pour des applications RF sont d'abord effectués. Les conditions de gravure sont ensuite modérées pour élargir les pores et faciliter la caractérisation. Le substrat de silicium utilisé pour les tests de gravure électrochimiques est un substrat de type p⁺ (bore) avec une résistivité de 0,01-0,02 Ω .cm et une orientation cristalline <100>.

i- Masque PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène : essais avec un électrolyte composé à 30% de HF

Un premier essai de gravure électrochimique au travers de masques élaborés par SPIES à partir d'un mélange, ici de PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène suivi d'une extraction sélective à l'AA est réalisée. Avant de procéder à la gravure électrochimique, le taux d'ouverture doit être estimé pour définir le courant à injecter par le générateur afin d'appliquer la densité de courant correspondant au %Jps souhaité. Pour cela une image optique ou MEB en vue de dessus est utilisée et traitée via le logiciel Fiji® (Figure n°V-7) afin d'extraire le taux d'ouverture.

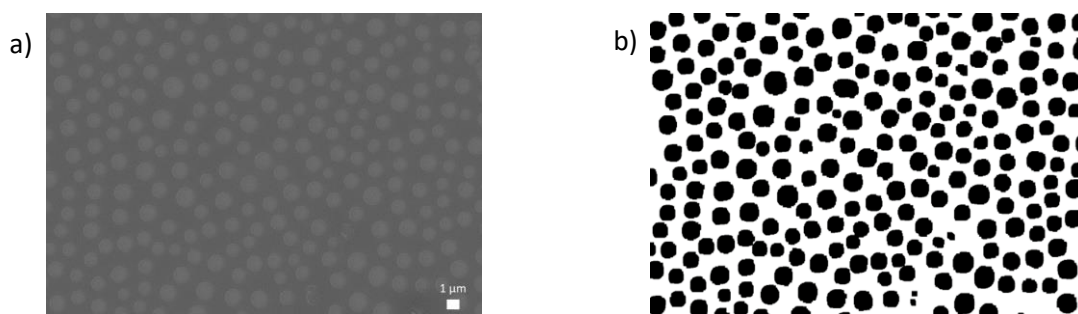


Figure n°V-7 : a) Image MEB en vue de dessus d'un masque élaboré par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène suivi d'une extraction sélective à l'AA et b) le traitement d'image associée pour le calcul du taux d'ouverture du masque.

Le taux d'ouverture calculé est ici de 42%. En utilisant un électrolyte composé à 30% de HF, la densité de courant appliquée est de 61 mA/cm^2 pour être environ à 10% du J_{ps} (déterminé à partir de l'équation I-9) (Figure n°V-8). Le courant a été injecté durant 2s. Les ouvertures du masque pouvant être éloignées les unes des autres de moins d' $1 \mu\text{m}$ (Figure n°V-7 a), la gravure doit être courte afin les couches poreuses de deux ouvertures adjacentes ne se rejoignent sous le masque. Auquel cas, il serait beaucoup plus complexe d'évaluer le caractère protecteur du masque.

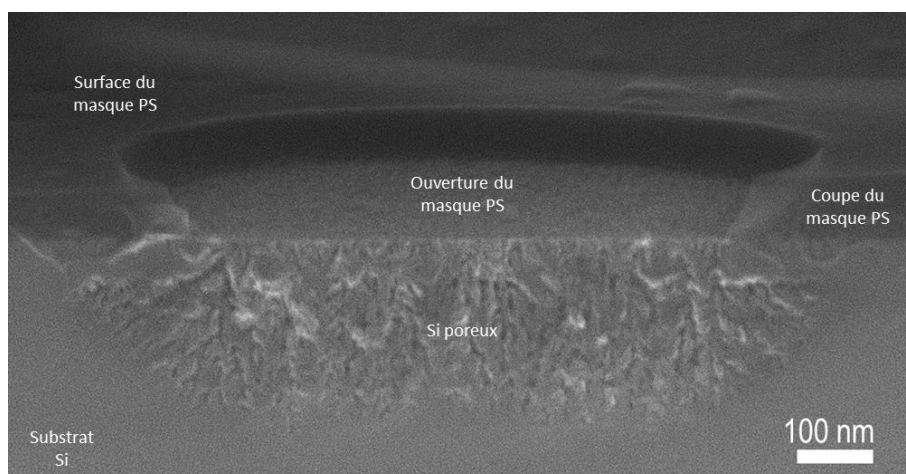


Figure n°V-8 : Image MEB transversale inclinée d'une gravure localisée du silicium par un masque élaboré par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène suivi d'une extraction sélective.

La Figure n°V-8 est une image MEB transversale inclinée au niveau d'une ouverture circulaire dans le masque. Un caisson de silicium mésoporeux d'une épaisseur d'environ 250 nm est observé et localisé en dessous de l'ouverture du masque. La gravure sous masque observée en premier plan a une largeur d'environ 200 nm et représente ainsi 80% de l'épaisseur de la couche poreuse. Cette quasi isotropie de la gravure est en accord avec la formation de mésopores par Splinter *et al.* qui avaient observé une gravure sous masque représentant 75% de l'épaisseur de la couche poreuse [Splinter *et al.* 2001]. Les pores obliques de part et d'autre du caisson de silicium poreux témoignent de la bonne protection du substrat par le masque. Ils témoignent également de l'orientation des lignes de courant en périphérie du masque [Guendouz *et al.* 2000].

La gravure électrochimique extrêmement courte peut être sujette à des effets capacitifs dus à la longueur du câble entre le générateur et la cuve. De plus, des pores aussi fins ne peuvent pas être métallisés pour la caractérisation MEB, car ils seraient obstrués.

Les gravures électrochimiques figurant dans la suite de ce chapitre seront donc réalisées avec un électrolyte moins concentré en HF afin d'effectuer des gravures plus longues et diminuer les effets capacitifs du dispositif expérimental. Le ratio J (densité de courant injectée) / J_{ps} sera par ailleurs augmenté afin d'obtenir des pores plus larges.

ii- Masque PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène : essais avec un électrolyte composé à 5% de HF

Un masque identique élaboré par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène est déposé par spin-coating sur un même substrat que précédemment, suivi d'une extraction sélective à l'AA est gravé par électrochimie cette fois-ci dans un électrolyte composé à 5% de HF et en injectant une densité de courant de $7,6 \text{ mA/cm}^2$ (20% du J_{ps}).

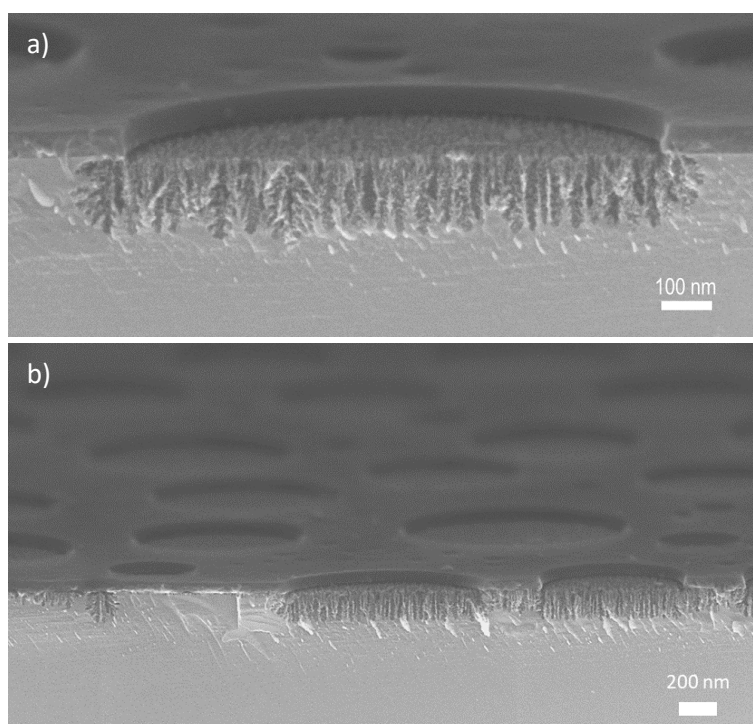


Figure n°V-9 : Images MEB transversales inclinées a) centrée sur une ouverture localisant le silicium poreux et b) centrée sur deux ouvertures proches dont la gravure sous masque se rejoint en dessous de la paroi du masque et présentant un défaut sur la gauche de l'image.

De même que la Figure n°V-8, la Figure n°V-9 a, représente une couche poreuse limitée à l'ouverture du masque polymère. Les pores avec les nouvelles conditions de gravure sont plus larges et orientés de façon orthogonale au substrat.

Une localisation aussi franche de la gravure n'est, dans la plupart des cas, pas observée sur la totalité de l'échantillon comme en témoigne la Figure n°V-9 b. Sur la droite de cette

figure, du silicium poreux avec des pores orthogonaux au substrat, est observé en dessous des parois du masque. L'épaisseur de cette couche sous le masque est plus fine que l'épaisseur de silicium poreux des zones ouvertes. Un second défaut est observé à gauche de la Figure n°V-9 b : il s'agit d'une fine couche de silicium poreux accolée à une petite perforation. Cette petite perforation peut être qualifiée de porosité secondaire comme reportée dans la littérature [Leung *et al.* 2009 ; Dunbar *et al.* 2010 ; Ebbens *et al.* 2011].

Afin de caractériser et quantifier l'efficacité du masquage, le polymère est retiré par un rinçage au chlorobenzène et des images MEB en vue de dessus sont prises. La surface du substrat non poreuse (en clair sur l'image de gauche) est estimée par un traitement d'image (Figure n°V-10 a et b).

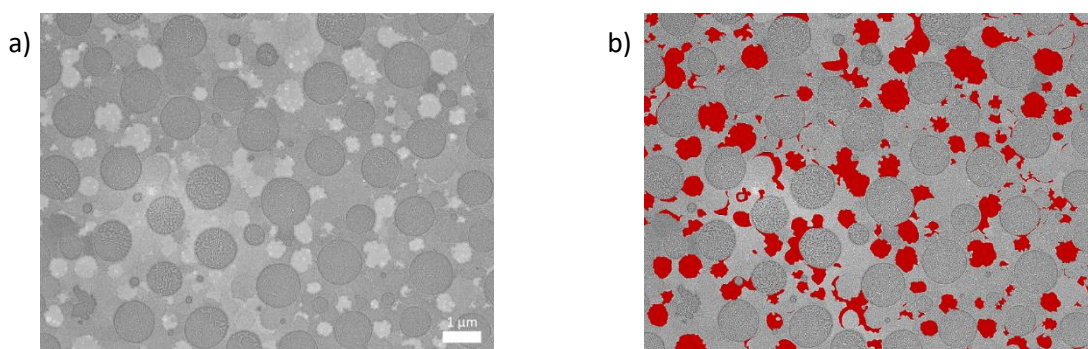


Figure n°V-10 : a) Image MEB en vue de dessus de la surface du substrat après une gravure électrochimique du silicium à travers un masque issu du mélange PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène après retrait du masque et b) seuillage des zones non poreuses (rouge) par traitement d'image

Le taux de protection du substrat, de la gravure électrochimique, par le masque, est ainsi évalué à 18%. Le masque recouvrait pourtant 58% de la surface du substrat. La croissance quasi-isotrope du silicium poreux sous le masque ne peut pas – seule – expliquer une telle différence. Deux hypothèses expliquant l'origine de cette couche poreuse sous masque peuvent être émises :

- La première hypothèse considère qu'il peut y avoir une infiltration locale de l'électrolyte à partir des ouvertures qui se répand de manière isotrope sous le masque, formant des domaines de porosité et/ou d'épaisseur différentes, circulaires, de la même manière qu'en Figure n°V-6 a.

Des essais de gravures électrochimiques ont été réalisés au travers de masques déposés juste après une désoxydation du substrat dans le but d'augmenter l'adhérence du masque au substrat comme expérimenté par Bin *et al.* pour un film fluoropolymère [Lu *et al.* 2016]. Néanmoins, une gravure sous masque est également observée et le taux de protection du substrat reste faible. De même, des essais de gravures électrochimiques au travers de masques ayant subi une exposition aux UV ont été réalisés sans donner d'améliorations notables. L'exposition aux UV avait pour objectif de greffer le masque au substrat comme proposé par Nguyen *et al.* [Nguyen 2013]. Une étude approfondie en optimisant les conditions d'exposition UV pourrait permettre d'améliorer les résultats.

- La seconde hypothèse consiste à dire que l'électrolyte diffuse ponctuellement au travers du film polymère.

Cette seconde hypothèse est confortée par l'écart important mesuré entre le volume de PLA incorporé au mélange et le volume extrait par l'AA pour ce mélange en Figure n°IV-IIb-10. La séparation de phase secondaire pourrait être à l'origine de cet écart de volume et de la protection seulement partielle du substrat en créant des chemins de percolation à travers la couche de PS et pouvant être empruntés par l'électrolyte durant la gravure, après la dissolution du PLA.

Les écarts de %vol sont limités avec les mélanges de PS 192k et 350k/PLA 90k dans la cyclohexanone (Figure n°IV-IIb-10) et pourraient indiquer une séparation franche des deux polymères. Cela est cohérent avec l'immiscibilité accrue thermodynamiquement par les plus hautes masses molaires (voir II-a iii). Il faut toutefois garder à l'esprit qu'une part de PS dans la phase riche en PLA et une part de PLA dans la phase riche en PS peuvent se compenser.

Des essais de gravures électrochimiques avec les conditions optimisées pour la caractérisation, ont été réalisées sur deux masques issus des mélanges de PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone et PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone.

iii- Essais de gravures électrochimiques sur les masques issus des mélanges de PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone

Le masque issu du mélange PS 350k-PLA 90k-cyclohexanone est évalué, car les hautes masses molaires de PS et de PLA favorisent thermodynamiquement une séparation nette des domaines. Thermodynamiquement, la séparation de phase secondaire nuisant à l'imperméabilité du masque devrait donc être réduite.

La Figure n°V-11 recense les images MEB en vue transversale inclinée et centrée sur une ouverture du masque (colonne gauche) et les images en vue de dessus après le retrait du polymère et gravure électrochimique à travers le masque issu du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone (colonne droite). Le taux d'ouverture de ces masques mesuré par traitement d'image avant la gravure est de 30%. La gravure a été réalisée dans des conditions similaires à la partie précédente (I.c.ii), avec une densité de courant appliquée correspondant à 20% du J_{ps} et un électrolyte composé de 5% de HF.

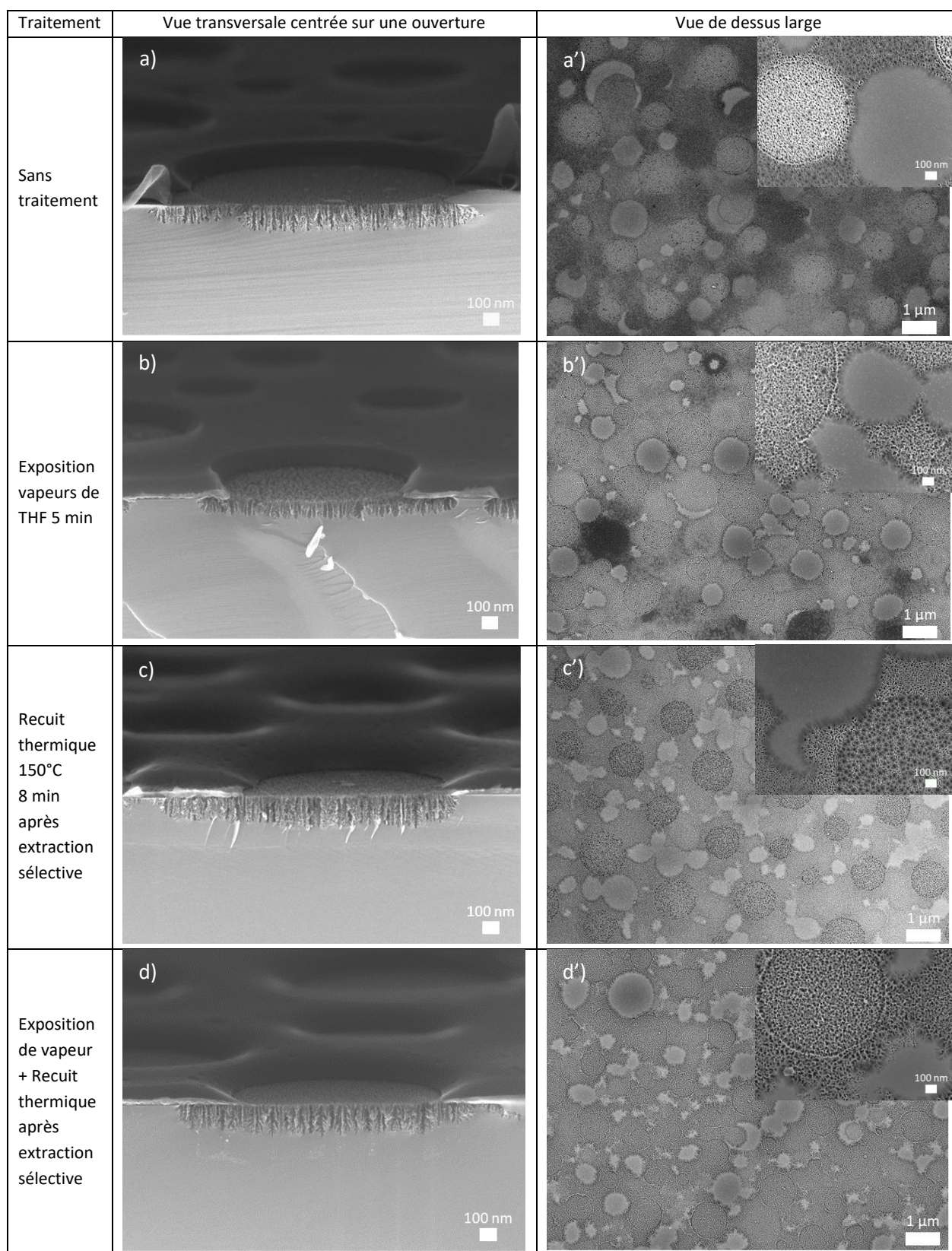


Figure n°V-11 : Images MEB (a, b, c et d) transversales inclinées centrées sur une ouverture du masque et (a', b', c' et d') en vue de dessus après retrait du polymère après une gravure électrochimique au travers de masques issus du mélange de PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone après différents traitements et inclusions à plus fort grossissement

La Figure n°V-11 a, montre que la zone de silicium poreux est globalement restreinte à l'ouverture du masque, mais qu'une plus fine couche de silicium poreux s'est formée en bordure de l'ouverture, particulièrement visible à gauche de l'image transversale. L'image MEB en vue de dessus en Figure n°V-11 a' présente des zones circulaires poreuses qui sont les emplacements des ouvertures avant le retrait du masque. Les pores sont généralement plus gros ce qui contraste avec les autres zones (poreuses ou non) de la surface et permet de clairement les identifier. Entre ces zones, il y a ponctuellement des zones non poreuses. L'absence de porosité de ces zones est confirmée par des images MEB à plus fort grossissement en inclusion dans la colonne droite. De nombreux niveaux de gris sont observés en Figure n°V-11 a' témoignant d'une porosité et/ou d'une épaisseur différente de la couche poreuse. Ces couches poreuses « intermédiaires » semblent similaires aux défauts de masquage relevés dans la partie précédente.

Afin d'augmenter la proportion de zones non poreuses, des traitements ont été appliqués après le dépôt du masque. Trois traitements ont été réalisés : une exposition de vapeur de THF pendant 5 min, un recuit thermique après l'extraction sélective du PLA à l'AA à 150°C pendant 8 min et enfin une exposition à des vapeurs de solvant puis un recuit thermique après extraction du PLA. La topographie des masques est caractérisée après ces traitements en Figure n°V-12.

L'exposition à des vapeurs de THF a été appliquée afin de redonner de la mobilité aux chaînes polymères afin qu'elles puissent diffuser d'un domaine à l'autre dans le but d'obtenir des domaines plus purs en PS (Figure n°V-11 b et b'). Le THF a été sélectionné comme solvant d'exposition puisqu'il s'évapore rapidement avec sa haute pression de vapeur saturante ($P_{\text{vap}}(\text{THF}) = 129 \text{ mm. Hg}$). Ce solvant est de plus, peu sélectif entre le PS et le PLA et fait donc gonfler les deux polymères de manière globalement similaire. Le temps d'exposition est fixé en examinant la surface des films en imagerie optique et AFM pour différentes durées d'exposition. Au bout de 8 min d'exposition, un démouillage du film commence à se produire. Le temps d'exposition à des vapeurs de THF est donc fixé à 5 min, temps intermédiaire entre le début d'un changement de la topographie et le début du démouillage du film.

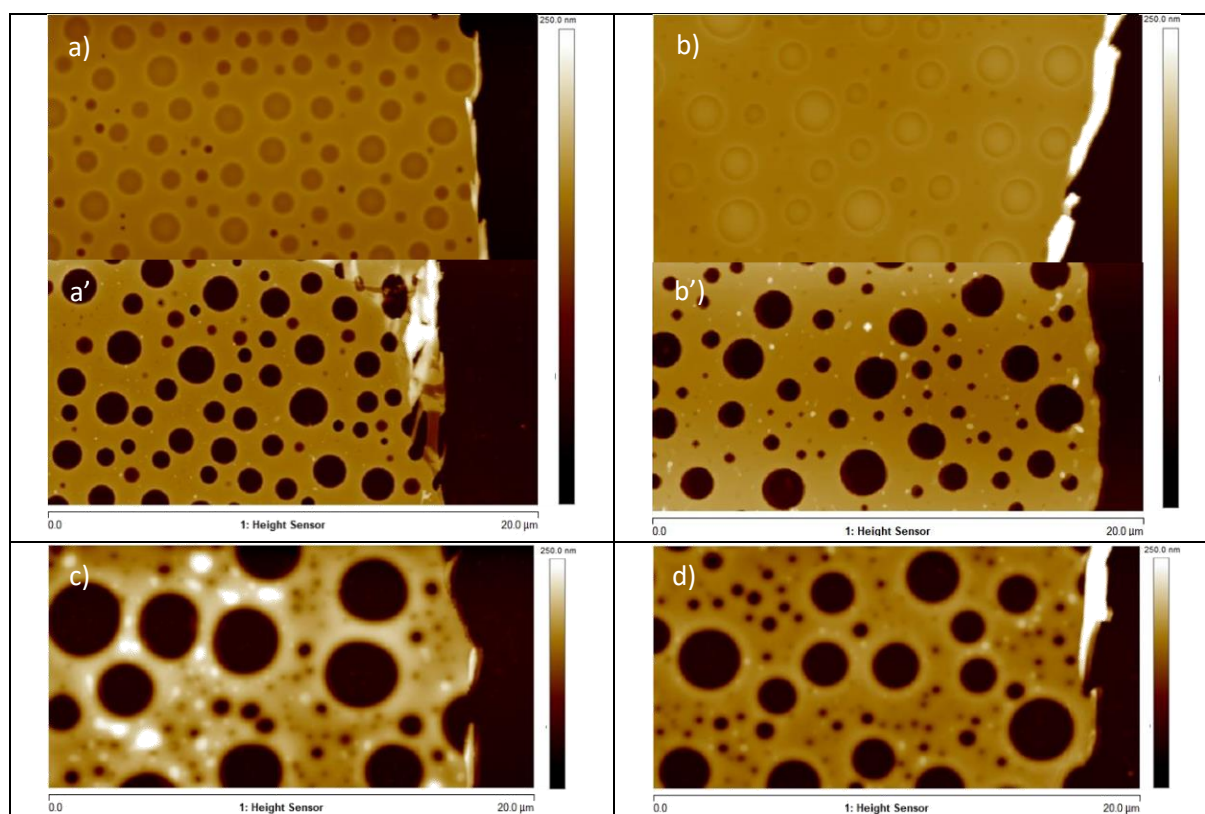


Figure n°V-12 : Images AFM 20 x 10 µm des masques issus du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone avec quatre conditions : a) pas de traitement et a') extraction sélective du PLA, b) exposition vapeurs de THF 5 min et b') extraction sélective du PLA, c) recuit 150°C 8 min après l'extraction sélective du PLA et d) exposition vapeurs de THF 5 min + recuit 150°C 8 min après l'extraction sélective du PLA, échelle de hauteur 250 nm.

Après l'exposition à des vapeurs de THF pendant 5 min, les différences de hauteurs entre la matrice et les domaines sont réduites (Figure n°V-12 a et b avec la même échelle de couleur). Ce traitement a aplani le film. Une différence de diamètre est également notable : les domaines principaux se sont élargis tandis que les domaines secondaires se sont réduits. Ce changement de morphologie témoigne d'une remobilisation des chaînes comme souhaité. Après l'extraction sélective du PLA, de petites perforations sont toutefois encore observées (Figure n°V-12 b'). La caractérisation de la surface du substrat après la gravure permettra d'évaluer l'impact de ce traitement.

Le second traitement est un recuit thermique après l'extraction sélective du PLA. Il a été appliqué afin de colmater les potentielles petites perforations dues à l'extraction de la séparation de phase secondaire *i.e.* la partie résiduelle de PLA dans les domaines riches en PS (Figure n°V-11 c et c'). La température a été fixée à 150°C pendant 8 min : les conditions de ce traitement ont, comme pour l'exposition à des vapeurs de solvant, été choisies comme intermédiaires entre le début d'un changement de topographie et le début d'un démouillage du film. Les Figures n°V-12 a' et c, montrent que la morphologie a été modifiée de façon importante : les ouvertures principales ont été élargies. La Figure n°V-11 c montre que les contours des ouvertures se sont affaissés et que la matrice présente de petites cavités en surface. Ces petites cavités en surface pourraient provenir du colmatage d'une petite porosité

formée précédemment par la dissolution de la partie résiduelle de PLA dans la phase riche en PS. Un tel colmatage pourrait faire remonter en surface des poches d'air créées lors de la dissolution du PLA.

Enfin le dernier traitement a pour objectif de combiner les effets des deux premiers traitements (Figure n°V-11 d et d') : remobiliser les chaînes pour purifier les domaines et colmater les petites perforations dues à la séparation de phase secondaire. La Figure n°V-12 d montre que les ouvertures principales se sont élargies. Néanmoins, de nombreuses perforations et/ou cavités entre ces domaines sont observées. Des cavités en surface sont comme pour la Figure n°V-11 c, observées en Figure n°V-11 d. Les bords des ouvertures sont également affaissés.

L'évaluation de la quantité de zones non-poreuses après la gravure à travers ces masques traités est réalisée par traitement d'image de la même façon qu'en Figure n°V-10, (Figure n°V-13 a, b, c et d).

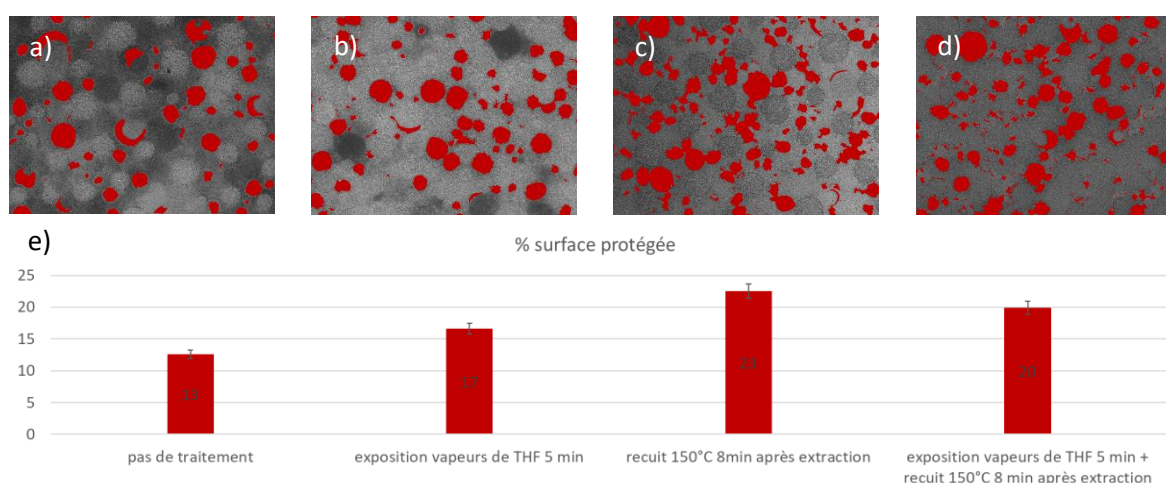


Figure n°V-13 : Suivi des images MEB en vue de dessus par traitement d'image des images en vue de dessus des surfaces du substrat après gravure et retrait de masques, issus du mélange de PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone et ayant subi différents traitements : a) pas de traitement, b) exposition vapeurs de THF 5 min, c) recuit 150°C 8min après extraction sélective du PLA et d) exposition vapeurs de THF 5min + recuit 150°C 8min après extraction sélective du PLA.

La Figure n°V-13 e, montre que le masque sans traitement protège seulement 13% de la surface du substrat, l'exposition à des vapeurs de THF permet d'augmenter ce taux à 17%, le recuit thermique permet d'augmenter un peu plus ce taux à 23% et enfin le masque combinant les deux traitements protège 20% de la surface du substrat. Ce sont les masques ayant subi un traitement thermique qui protègent le plus le substrat. Néanmoins, ces taux restent faibles par rapport à la surface originellement masquée à 70% même en considérant la gravure sous masque induite pas la relative isotropie de la gravure du silicium. De la même façon que le masque issu du mélange PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène ([section I-c ii](#)), la porosité sous masque a pu se former par infiltration de l'électrolyte en traversant l'épaisseur du masque et/ou par infiltration de l'électrolyte sous le masque aux bords des ouvertures.

Une autre hypothèse a été envisagée : l'infiltration de l'électrolyte sous le masque pourrait être accentuée par une fine couche de PLA à l'interface avec le substrat. La structure du film ne serait pas une séparation purement latérale (cas idéal), mais une structure combinant également une séparation verticale. Pour vérifier la structure du film, une extraction du PS a été réalisée avec un solvant sélectif au PS et non du PLA : le TCE (tétrachloroéthylène) [Vital 2017]. Le film a ensuite été retiré en partie droite afin d'obtenir un niveau de référence puis caractérisé par AFM en Figure n°V-14.

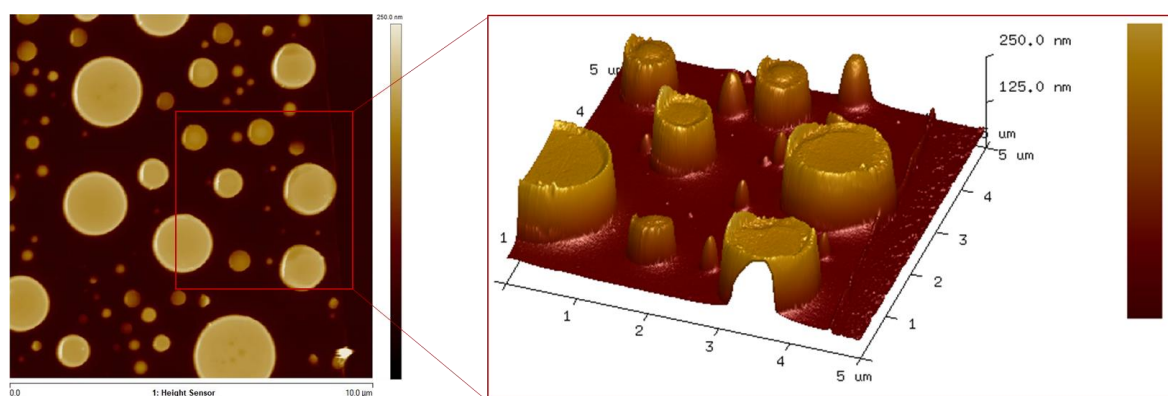


Figure n°V-14 : Images AFM 10 x 10 µm et 5 µm x 5 µm 3D, du film sans traitement issu du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone après une extraction sélective du PS au TCE échelle de hauteur 250 nm.

La Figure n°V-14 a révélé les domaines circulaires riches en PLA comme escompté, mais également une couche continue entre ces domaines qui se trouvait en dessous de la matrice continue de PS. Cette couche continue après l'extraction du PS est visible sur l'image AFM à plus fort grossissement en 3D et a une épaisseur de 6 nm (Figure n°V-14).

Afin de vérifier la composition des domaines circulaires observés et de la couche continue qui les relie, une nouvelle extraction sélective est effectuée : cette fois-ci du PLA par l'acide acétique. Si les domaines discrets et la couche continue observés en Figure n°V-14 sont uniquement constitués de PLA, le substrat devrait être nu après cette deuxième extraction (Figure n°V-15).

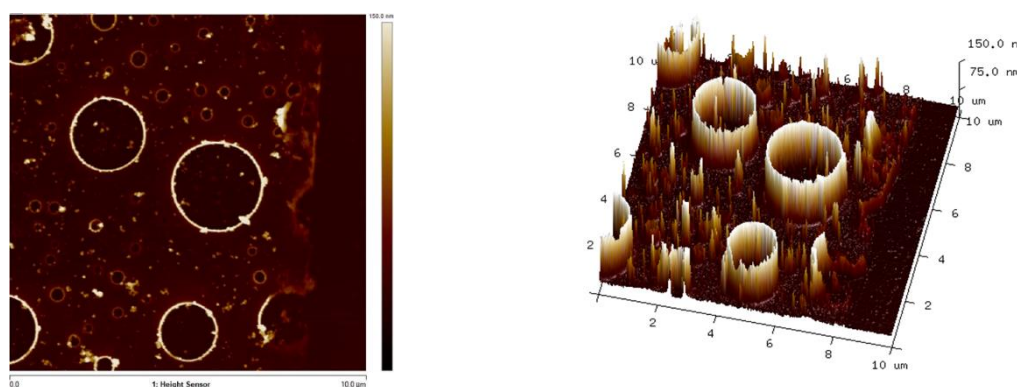


Figure n°V-15 : Image AFM 10 x 10 µm plane et 3D d'un film issu du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone sans traitement après une extraction sélective du PS au TCE suivie d'une extraction sélective du PLA à l'AA, échelle de hauteur 150 nm.

La Figure n°V-15 montre une couche continue riche en PS encore présente après la seconde extraction sélective, d'une épaisseur de 4,5 nm. Les rebords circulaires des ouvertures principales sont proéminents et visibles par les cercles clairs en Figure n°V-15. Les domaines discrets riches en PLA sont donc encerclés par du PS. Après les différentes extractions sélectives, la structure du film peut être schématisée selon la Figure n°16.

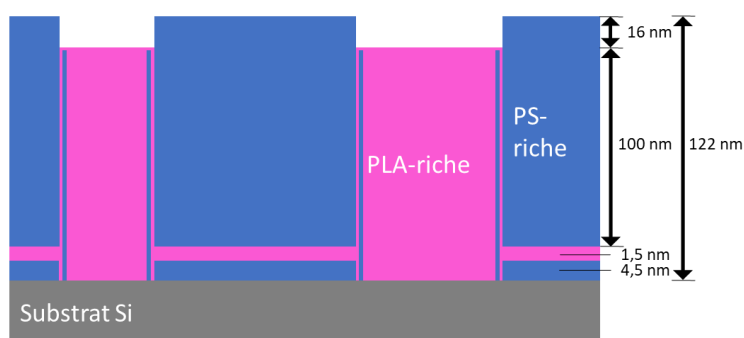


Figure n°V-16 : Schémas de la structure du film issu du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone sans traitement

La structure de ce film n'est pas une séparation de phases purement latérale, mais une combinaison avec une séparation de phases latérale et verticale. La formation de telle structure est complexe et résulte de multiples facteurs rentant en compétition comme vu en chapitre IV. Les couches résiduelles après les différentes extractions sélectives pourraient venir du fait qu'entre les domaines, il ne s'agisse pas d'une interface claire mais plutôt d'une interphase de PS/PLA (*i.e.* un mélange des deux polymères). Les effets cinétiques (enchevêtrements) pourraient être à l'origine de cette interphase en bloquant des chaînes de PLA dans la phase riche en PS et inversement.

Le même procédé d'extraction sélective est effectué sur le film issu des mélanges de PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène (Figure n°V-17 a) et PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone (Figure n°V-17 b).

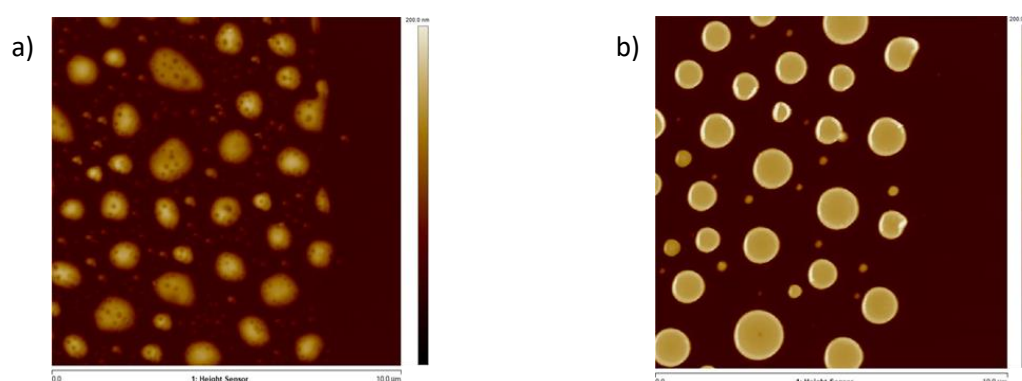


Figure n°V-17 : Images AFM 10 x 10 µm des films issus des mélanges a : PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène et b : PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone, après une extraction sélective du PS au TCE, échelle de hauteur 200 nm.

La Figure n°V-17 montre qu'il n'y a pas de couche continue riche en PLA entre les domaines discrets pour ces deux films. La matrice de PS qui a été retirée s'étendait de l'interface avec le substrat jusqu'à l'interface avec l'air. La séparation de phases pour ces deux

films est donc purement latérale. Les domaines riches en PLA, visibles en Figure n°V-17 a ne sont pas réguliers ni circulaires. Les petits domaines très nombreux, observables entre les principaux n'étaient pas visibles avant le retrait du PS et devaient donc en être recouverts. Les domaines riches en PLA observés en Figure n°V-17 b sont en revanche circulaires et il y a peu de petits domaines entre les principaux. La couche continue observée en Figure n°V-15 est ainsi restreinte aux films issus du mélange avec les plus hautes masses molaires du PS et du PLA. Les couches continues et superposées, successivement riche en PS à l'interface avec le substrat puis riche en PLA, pourraient favoriser une infiltration de l'électrolyte sous le masque d'autant plus que l'agent de mouillage est l'AA, solvant du PLA.

Pour vérifier cela, des essais de gravure similaires ont été réalisés sur un masque issu du mélange PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone. Ce masque ne présente pas de couche de mouillage entre les plots de PS. Ces essais figurent en annexe n°V. Ces essais ont mis en évidence une moindre protection que le masque issu du mélange de PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone. La meilleure protection est également obtenue avec le film ayant subi un recuit thermique après l'extraction sélective du PLA à l'AA. La couche de mouillage riche en PS entre les plots ne favorise donc pas l'infiltration de l'électrolyte sous masque à partir des ouvertures. Par ailleurs, la part résiduelle de PLA dans la phase riche en PS devrait être réduite avec la diminution de la masse molaire du PS et pourrait réduire le nombre d'enchevêtrements possiblement à l'origine de la séparation de phase secondaire. Cependant la réduction de la masse molaire de PS de 350k à 192k n'a pas permis de réduire la gravure sous masque (voir annexe n°V). La réduction de la masse molaire de 192k à 350k pourrait être insuffisante pour réduire les enchevêtrements en partie à l'origine de la création d'une porosité des parois du masques.

Par ailleurs, des tests de gravure électrochimiques ont été menés afin de vérifier que l'AA, agent de mouillage de l'électrolyte, ne soit pas à l'origine de la gravure sous masque. Aucune différence concernant la gravure sous masque n'a été observée avec les tests de gravure réalisés sans AA. Le retrait de l'AA de l'électrolyte a néanmoins pour effet de rendre la gravure beaucoup plus hétérogène, car les bulles de dihydrogène formées s'évacuent mal de la surface du silicium.

La meilleure protection du substrat est obtenue avec le film ayant subi un recuit thermique après l'extraction sélective du PLA afin de colmater les petites porosités créées probablement par la dissolution de la part résiduelle de PLA dans la phase riche en PS. Il est donc raisonnable d'affirmer que la gravure sous masque observée est en partie causée par une infiltration de l'électrolyte dans l'épaisseur du masque en passant par les petites excavations causées par la dissolution du PLA dans la phase riche en PS. Ces porosités peuvent être le résultat d'enchevêtrements des chaînes polymère qui réduisent la mobilité des chaînes, les empêchant de rejoindre les phases riches en PS ou en PLA. Les deux phénomènes responsables de la gravure sous masque sont résumés en Figure n°V-18.

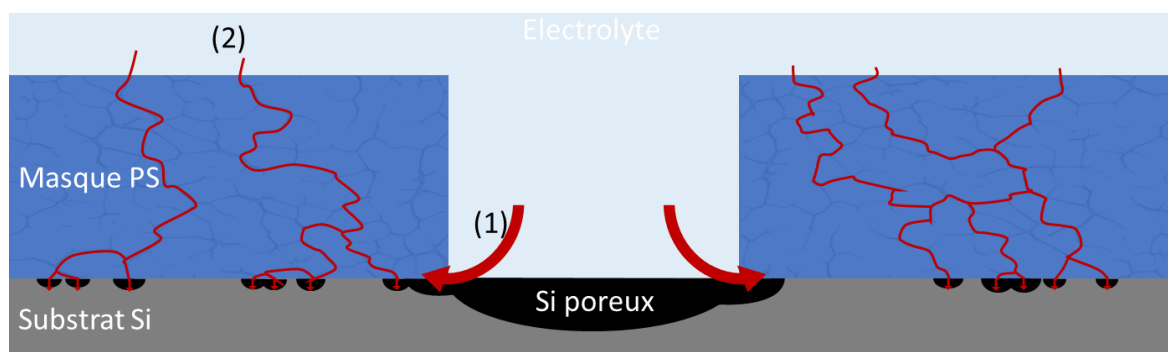


Figure n°V-18 : Schéma des causes possibles de la gravure sous masque avec 1 : infiltration de l'électrolyte sous le masque aux bords des ouvertures et (2) : infiltration de l'électrolyte dans l'épaisseur du masque au travers de chemins de percolation formés par la dissolution de la part résiduelle de PLA dans la phase riche en PS.

La Figure n°V-18 montre le premier phénomène responsable de la gravure sous masque : l'infiltration de l'électrolyte sous le masque aux bords de ses ouvertures. Ce premier phénomène peut se produire lorsque l'adhérence du masque au substrat est faible. Le second phénomène illustré en Figure n°V-18 est l'infiltration de l'électrolyte dans l'épaisseur du masque en suivant des chemins de percolation créés par la dissolution de la part résiduelle de PLA dans la phase riche en PS. Des exemples de tels chemins de percolation sont représentés en rouge. De tels défauts ne sont pas mentionnés dans les travaux de Vital *et al.* qui a utilisé la même élaboration de masque, mais pour de la gravure plasma [Vital *et al.* 2015]. Il est très probable que ces défauts n'aient pas été un problème pour la gravure plasma puisque les ions, se déplaçant de manière plus rectiligne sous l'effet du champ électrique, ont certainement été bloqués sans atteindre le substrat, dans la porosité tortueuse créée par la dissolution de la part résiduelle de PLA dans la phase riche en PS.

I-d Gravures électrochimiques à travers des domaines discrets

Des domaines discrets riches en PS peuvent être formés après l'extraction sélective du PLA pour des films élaborés par SPIES à partir de mélange de PS 35k/PVAc et PLA (10k, 30k, 90k) /acétate d'éthyle et butan-2-one.

Les gravures électrochimiques qui figurent dans cette section sont des gravures qui ont été réalisées à travers des domaines discrets élaborés à partir du mélange PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle, car ce mélange conduit aux films les plus homogènes (voir chapitre IV IIb). Cette homogénéité peut être constatée sur la Figure n°V-19 qui montre également que le substrat est accessible à la gravure électrochimique.

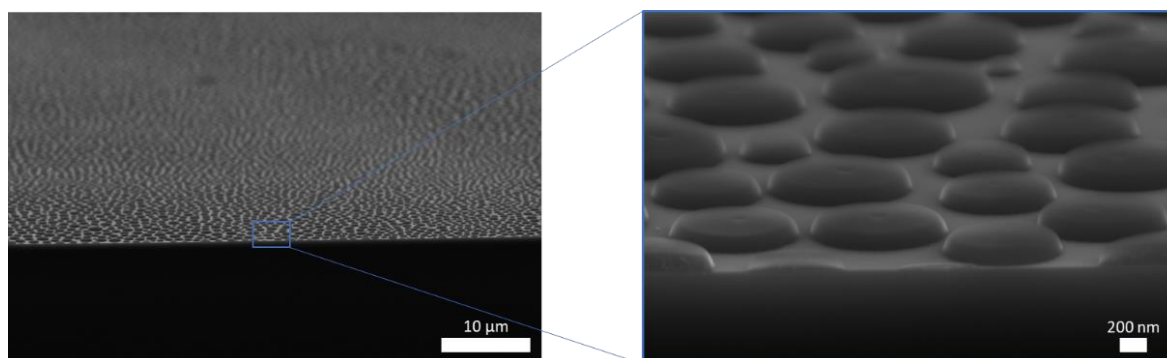


Figure n°V-19 : Images MEB en vue transversale inclinée d'un substrat de silicium recouvert de domaines discrets formés par SPIES dans un mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle, après extraction sélective

Une gravure a tout d'abord été réalisée avec un électrolyte composé à 30% de HF et 25% d'AA en appliquant une densité de courant 120 mA/cm^2 soit 20% du J_{ps} pendant 2s (Figure n°V-20 a). Le substrat de silicium utilisé est un substrat de type P+ bore avec une résistivité de $\rho = 0,01-0,02 \Omega \cdot \text{cm}$ et une orientation cristalline $\langle 100 \rangle$.

Une seconde gravure a été réalisée sur ces domaines discrets avec un électrolyte composé de 5% de HF et de 25% d'AA afin d'obtenir des pores plus larges et plus orthogonaux au substrat. Pour cela une densité de courant de $12,7 \text{ mA/cm}^2$ soit 33% du J_{ps} a été appliquée pendant 15s (Figure n°V-24 b) Le substrat de silicium reste inchangé.

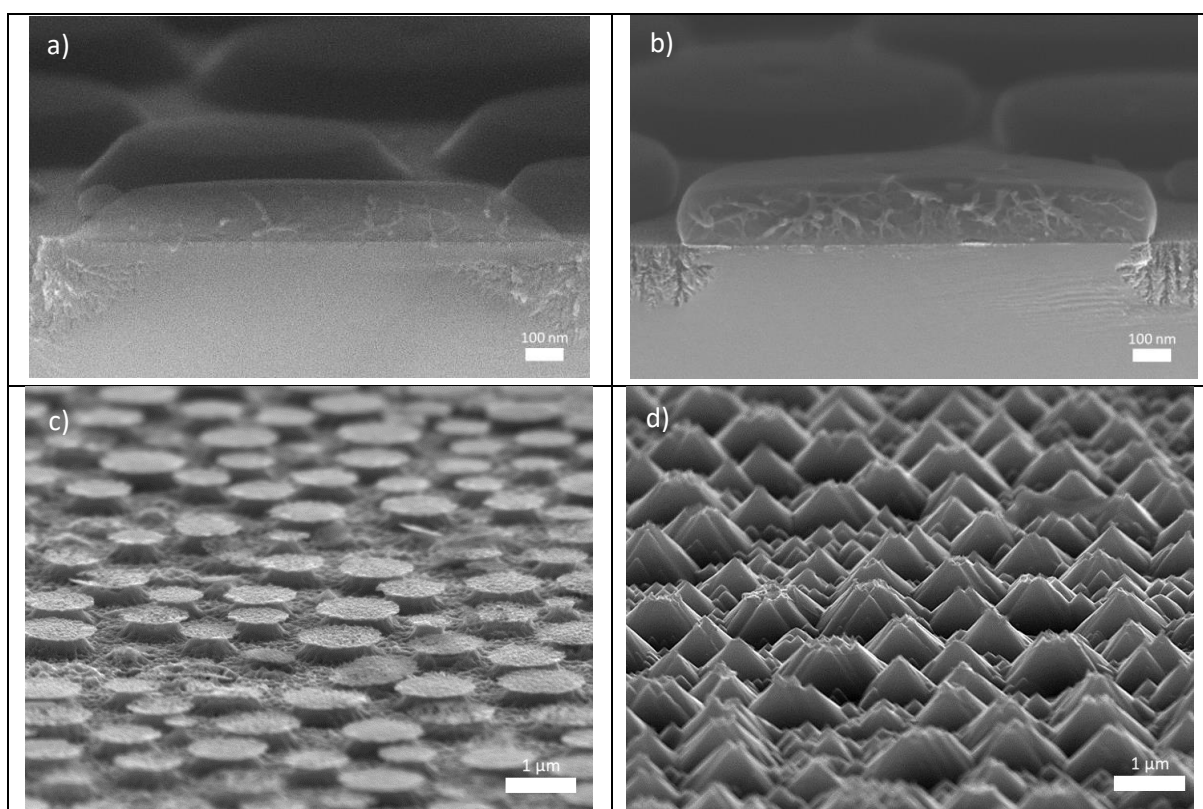


Figure n°V-20 : Images MEB transversales inclinées des gravures électrochimiques au travers de domaines discrets formés par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle a) en HF 30% à 20% du J_{ps} , b) en HF 5% à 33% du J_{ps} avec incrustation à plus fort grossissement, c) après un KOH 5% sur la gravure à 30% de HF après retrait du polymère et d) après KOH 5% sur la gravure à 5% de HF après retrait du polymère.

La Figure n°V-20 a et b montre que la zone poreuse est restreinte de part et d'autre du domaine discret. L'absence de couche poreuse sous le masque (en dehors de bords) témoigne de l'efficace protection du substrat (inclusion en Figure n°V-20 b). Il existe une couche de 50 nm d'épaisseur environ à la surface du silicium sous le masque qui n'est pas poreuse (Figure n°V-20 a). L'absence de pores dans cette zone indique qu'il n'y a peu ou pas d'infiltration de l'électrolyte sous le domaine discret à l'interface avec le substrat.

La zone poreuse est révélée en étant dissoute par une solution aqueuse de KOH 5% à température ambiante après le retrait du polymère par un rinçage au chlorobenzène (Figure n°V-20 c et d). La fine couche non poreuse immédiatement sous le masque est confirmée en Figure n°V-20 c après retrait de celui-ci. Il se traduit par les disques surplombant des colonnes non poreuses. La surface des structures visibles en Figure n°V-20 c, est toutefois encore très irrégulière. Le silicium poreux n'a très certainement pas été complètement dissout. En revanche Figure n°V-20 d, de petites pyramides sont observées en surface. Dans ce cas, la dissolution au KOH a probablement été un peu trop poussée, gravant en partie du silicium non-poreux. La révélation de la structure poreuse au KOH est un procédé sensible. En pratique, il est estimé que toute la partie poreuse est dissoute lorsque le bullage de dihydrogène (co-réactif de la dissolution chimique du silicium) cesse. Dans la pratique, le moment où le bullage s'arrête est compliqué à estimer à l'œil nu. La dissolution au KOH ne donne ainsi qu'une idée de la structure de la zone poreuse et permet donc de voir uniquement si le masque a eu un effet.

La dissolution du silicium poreux au KOH permet par ailleurs de structurer des surfaces comme en Figure n°V-24 d, qui peuvent par exemple servir de surface hydrophobe. L'angle de goutte de la surface structurée par dissolution du poreux au KOH en Figure n°V-20 d, est de 92°, faisant de cette surface, une surface légèrement hydrophobe. Cet angle de goutte est légèrement supérieur à l'angle de goutte mesuré pour un échantillon de silicium venant d'être désoxydé, reporté à 87° dans la littérature [Bryk *et al.* 2020]. La structuration du silicium permet de développer des propriétés d'hydrophobicité voire de super-hydrophobicité atteinte avec des nanofils modifiés avec des fluorosilanes [Coffinier *et al.* 2007], mais aussi d'oléophobité [T. P. N. Nguyen *et al.* 2014] ouvrant ce matériau à des applications dans la microfluidique [Verplanck *et al.* 2007] et de l'ingénierie des tissus cellulaires [Falde *et al.* 2016].

La gravure électrochimique au travers des masques polymères élaborés par SPIES à partir d'un mélange de polymères déposé par spin-coating et ouvert par extraction sélective, est limitée par son caractère quasi-isotrope. Les gravures effectuées sont ainsi courtes et de faibles épaisseurs afin d'éviter que les zones poreuses ne se rejoignent sous la paroi des masques. La pertinence de ces masques a été donc ensuite évaluée par un second procédé de synthèse de silicium poreux nanostructuré : le MaCE (selon l'acronyme anglais de Gravure chimique assistée par métal). Ce second procédé est anisotrope et peut donc être réalisé sur une plus longue durée sans craindre que les zones poreuses se rejoignent sous le masque. Des structures différentes peuvent ainsi être réalisées avec ce procédé.

II- Gravures du silicium par MaCE (gravure chimique assistée par métal)

Il est possible de réaliser deux procédés MaCE au laboratoire : le premier a recours à de l'argent et le second à de l'or. Le procédé par argent est employé depuis près de 10 ans au laboratoire [Defforge *et al.* 2015] notamment en vue d'applications biomédicales [Chaix *et al.* 2022]. Le procédé mettant en œuvre de l'or quant à lui n'a jamais été réalisé au sein du laboratoire.

Cette seconde partie de chapitre a pour objectif d'évaluer la pertinence des masques pour la localisation de gravure chimique MaCE par argent et par or. À cette occasion, le second procédé de gravure avec de l'or sera développé pour la première fois au sein du laboratoire.

II-a MaCE par argent

Une gravure MaCE par argent a tout d'abord été effectuée sur un substrat nu de type p^+ (bore) avec une résistivité de $\rho = 0,01-0,02 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ et une orientation cristalline $\langle 100 \rangle$. L'échantillon a été plongé dans une solution composée de 0,02 M de nitrate d'argent AgNO_3 et 4,8 M de HF (50% m.) pendant 1h. Des nanoparticules d'argent vont alors de former à la surface du substrat et « s'enfoncer » dans le silicium au fur et à mesure de la gravure. L'échantillon a ensuite été plongé dans une seconde solution d'acide nitrique HNO_3 afin de dissoudre les dendrites métalliques formées pendant la gravure. Le résultat de cette première gravure est présenté en Figure n°V-25.

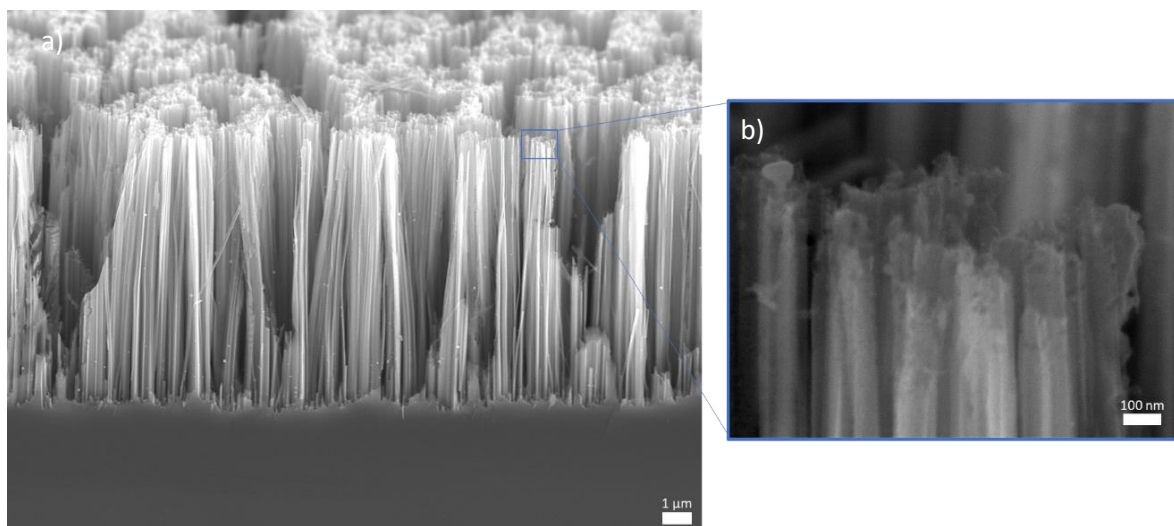


Figure n°V-21 : Image MEB transversale inclinée de nanofils formés par MaCE par argent pendant 1h, a) en vue large et b) centrée sur le haut des nanofils.

La Figure n°V-21 a montre des nanofils d'une largeur d'environ 100 nm (Figure n°V-21 b) et d'une longueur d'environ 10 μm soit un rapport d'aspect de 100. À fort grossissement, les piqûres sur les parois des nanofils sont une indication de leur nature poreuse (Figure n°V-21 b) comme rapporté dans la littérature dans des conditions similaires [Defforge *et al.* 2015].

Ces conditions de gravure ont été reproduites entre domaines discrets élaborés par SPIES à partir du mélange PS 35k-PLA 10k-acétate d'éthyle déposé par spin-coating après extraction sélective. Le résultat de cette gravure est illustré en Figure n°V-22.

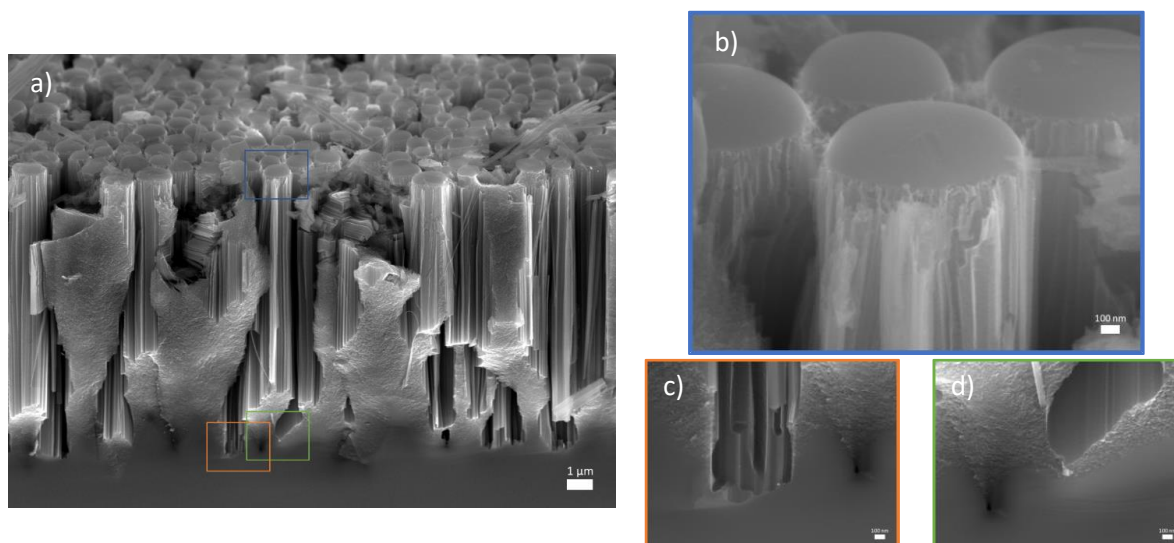


Figure n°V-22 : Images MEB en vue transversales inclinées après une gravure MaCE par argent pendant 1h au travers de domaines discrets élaborés par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle, a) en vue large, b) centrée sur le haut des piliers, c) centrée sur le bas dentelé des piliers et d) centrée sur une nanoparticule d'argent non éliminée par le rinçage.

La Figure n°V-22 a, montre des micro-colonnes d'une largeur de 1 μm et d'une hauteur de 10,5 μm , ce qui leur confère donc un rapport d'aspect de 10,5. La Figure n°V-26 a et b montre également que les domaines discrets surplombent ces piliers. Les domaines discrets résistent ainsi à la gravure MaCE par argent pendant au moins 1h, mais aussi à la dissolution des dendrites métalliques par la solution d'acide nitrique. Des essais de gravures plus longues ont été réalisés, attestant que les domaines discrets restent intacts pendant plus de 2h. La Figure n°V-22 c et d montre le bas de piliers et souligne leur caractère poreux, moins visible en haut de ces piliers en Figure n°V-22 b en raison de leurs bords dentelés. Cette dentelure est le résultat des nanoparticules d'argent formées en surface au début du procédé et qui s'enfoncent dans le substrat au fur et à mesure de la gravure [Chartier 2008]. Cette dentelure est particulièrement visible en Figure n°V-22 c et une nanoparticule d'argent qui n'a pas été éliminée lors du rinçage de l'échantillon, est visible au centre de la Figure n°V-22 d.

La compatibilité des masques à base de polystyrène élaborés par SPIES, ouvre la voie à la fabrication peu onéreuse de micro-colonnes à dimensions contrôlées. Ce résultat incite à continuer les efforts d'optimisation pour réduire les dimensions des domaines discrets jusqu'à atteindre un diamètre compris entre 250 et 500 nm, désiré dans le cadre d'applications biomédicales [Chaix *et al.* 2022].

Malgré un résultat prometteur, les zones séparant deux colonnes sont formées de nanofils et non complètement érodées en raison de l'auto-organisation de l'argent à la surface du silicium [Huang *et al.* 2011]. Un second procédé MaCE a donc été utilisé afin de dissoudre plus efficacement l'espace entre les piliers.

II-b MaCE par or

La gravure chimique MaCE par or a ensuite été développée sur la base des travaux d'Elnathan *et al.* [Elnathan *et al.* 2015]. Pour cela, un dépôt de 10 nm d'or est effectué par évaporation sur les substrats de silicium de type P bore de résistivité $\rho = 1,5 - 4 \Omega \cdot \text{cm}$ avec une orientation cristalline $\langle 100 \rangle$, recouverts de domaines discrets. Le changement de métal de l'argent pour l'or est nécessaire, car il n'y a pas de cible d'évaporation disponible pour réaliser un dépôt d'une couche homogène et continue d'argent. Les domaines discrets ont été élaborés par SPIES à partir d'une solution de PS 35k 70%/PLA 10k 30%/acétate d'éthyle 30 mg/mL. Cette solution permet d'obtenir des domaines discrets avec un diamètre moyen de 880 nm. La résistivité du substrat a été augmentée afin de réduire la porosité des piliers (Figure n°V-22 c et d). L'échantillon est ensuite plongé dans une solution composée de 4,8 M de HF 50% et de 0,01 M de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 pendant 1h après un éventuel lift-off du polymère. Les résultats en l'absence et en présence d'un lift-off du polymère avant la gravure sont représentés en Figure n°V-23. Cet éventuel lift-off se fait par un bain de l'échantillon dans du chlorobenzène soumis aux ultrasons pendant 5 min.

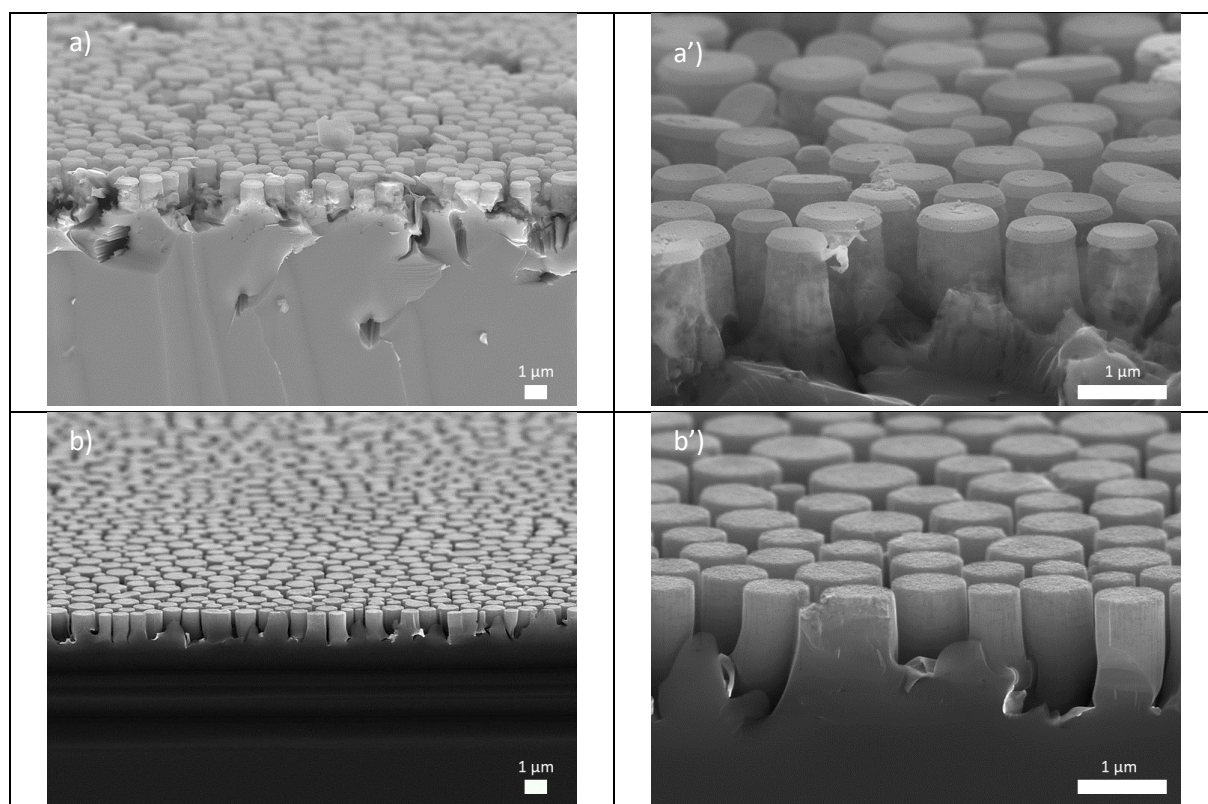


Figure n°V-23 : Images MEB transversales après une gravure MaCE par or déposé par évaporation sur des domaines discrets élaborés par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k 70%/PLA 10k 30%-acétate d'éthyle 30 mg/mL, a et a') sans lift-off des domaines discrets, b et b') avec lift-off des domaines discrets avant la gravure

La Figure n°V-23 a montre que les domaines discrets de PS surplombent des piliers poreux (Figure n°V-23-a'). Ces piliers ont un diamètre compris entre 800 nm et 1 µm, similaires

aux diamètres des domaines discrets qui les surplombent. La hauteur de ces piliers est néanmoins peu homogène et peut ponctuellement atteindre près de 10 μm de profondeur (Figure n°V-23 a). En revanche, le fait de déposer un film mince métallique continu à la surface du silicium, et non un agglomérat de nanoparticules métalliques, permet de dissoudre en totalité l'espace entre les piliers. La Figure n°V-23 b et b' montre quant à elle, le résultat de la gravure lorsque les domaines discrets ont été retirés avant la gravure. Dans ces conditions, des piliers de diamètre compris entre 800 nm et 1 μm sont également obtenus. La face supérieure de ces piliers est également poreuse, mais en bien moindre mesure (Figure n°V-23 a' et b'). La hauteur des piliers est cette fois-ci homogène et d'environ 1,4 μm .

Le lift-off des domaines discrets apporte une meilleure homogénéité car il permet à l'électrolyte d'accéder de façon homogène à l'interface métal-substrat [Alhmoud *et al.* 2021]. La porosité observée à la surface des piliers est probablement le résultat d'un re-dépôt de nanoparticules d'or détachées pendant le lift-off initiant une microgravure (Figure n°V-23 b').

L'expérience a été reproduite avec succès via des domaines discrets d'un diamètre moyen de 610 nm élaborés par SPIES à partir d'une solution de PS 35k 60%/PLA 10k 40%/acétate d'éthyle 20 mg/mL. Des piliers cylindriques sont formés avec un diamètre cette fois compris entre 400 nm et 750 nm (voir Figure n°V-24).

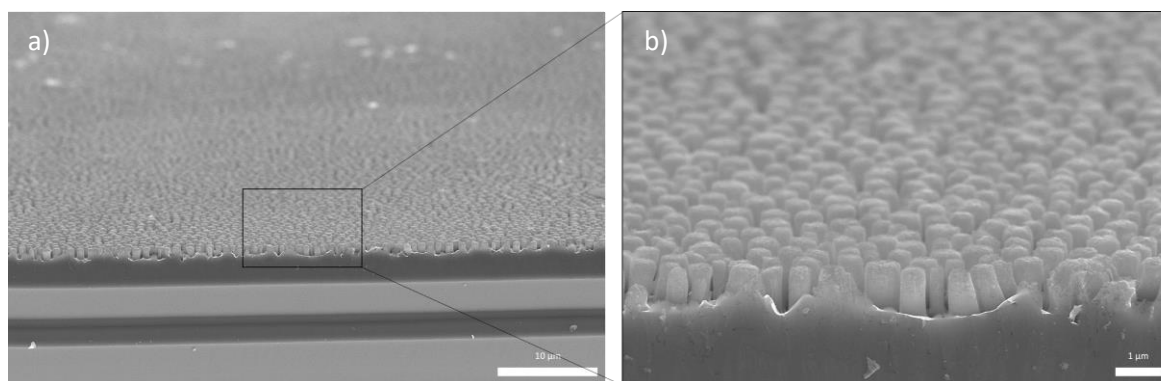


Figure n°V-24 : Images MEB transversales après une gravure MaCE par or déposé par évaporation sur des domaines discrets élaborés par SPIES à partir d'un mélange de PS 35k 60%/PLA 10k 40%/acétate d'éthyle 20 mg/mL avec lift-off des domaines discrets avant la gravure.

La Figure n°V-24 a montre la bonne homogénéité des micro-piliers élaborés par MaCE avec or après un lift-off des domaines discrets. Ces piliers ont un diamètre identique aux domaines discrets qui recouvraient le substrat. La face supérieure des piliers est également poreuse, probablement le résultat d'un re-dépôt de nanoparticules d'or durant le lift-off.

Le rapport d'aspect obtenu en Figure n°V-24 est d'environ 2. Les dimensions des micro-piliers (500 nm de diamètre et 1 μm de hauteur) sont comparables aux dimensions de micro-piliers élaborés par MaCE avec de l'or via des nano-sphères de polystyrène utilisées comme masque de lift-off [Elnathan *et al.* 2015]. Avec ce procédé traditionnel, la distance entre les nano-sphères de PS et leur taille est contrôlée par une gravure plasma [Plettli *et al.* 2009] ou la

distance entre les sphères peut également être contrôlée en exploitant les répulsions électrostatiques des nano-sphères [**Elnathan et al. 2015**].

La SPIES est une façon simple à mettre en œuvre pour obtenir des masques discrets de PS. Les dimensions de ces domaines discrets peuvent facilement être réduites en optimisant la concentration du mélange comme vu en annexe n°IV. Les dimensions comparables des micro-piliers formés ouvrent la voie aux mêmes applications, en particulier biomédicales avec l'utilisation de ces surfaces recouvertes de micro-piliers de silicium poreux comme plateforme de transfection cellulaires.

Il est ainsi possible de transférer un motif de domaines discrets via une gravure MaCE par argent ou par or. Dans le cas des nanoparticules d'argent, des micro-colonnes sont formées avec de hauts rapports d'aspect. La surface de ces micro-colonnes est néanmoins dentelée. Dans le cas de la gravure MaCE avec le dépôt d'une couche continue d'or, des micro-piliers avec des surfaces lisses peuvent-être formés. Ces micro-piliers sont plus homogènes lorsque les domaines discrets sont retirés par lift-off avant la gravure. Les conditions expérimentales et en particulier l'épaisseur du dépôt d'or et le lift-off devront être optimisées afin de parvenir à des structures plus homogènes.

Des tests similaires ont été effectués avec des matrices perforées utilisées comme masque de lift-off. Néanmoins ces gravures sont hétérogènes comme reporté dans la littérature [**Nur'aini et al. 2022**].

III- Autre utilisation des masques polymères

De la même manière que les domaines discrets en Figures n°V-30 b et 31, les masques élaborés par SPIES à partir de mélange de polymères déposé par spin-coating et ouvert après une extraction sélective, peuvent être employé comme masque de lift-off.

C'est ce qui a été réalisé pour localiser la croissance d'oxyde de zinc, ZnO, matériau exploité pour ces propriétés piézoélectriques [Justeau *et al.* 2019 ; Slimani Tlemcani *et al.* 2021 ; Bah *et al.* 2022]. Pour cela, une couche d'ensemencement de titane-or a été déposée par évaporation [Slimani Tlemcani *et al.* 2019] sur un masque perforé élaboré à partir d'une solution de PS 350k 70%-PLA 90k 30%-cyclohexanone 30 mg/mL. Cette couche d'ensemencement a ensuite été structurée par le lift-off du masque en le plongeant 5 min dans du chlorobenzène et soumis à des ultrasons. La croissance de nano-batônnets de ZnO a ensuite été réalisée par synthèse hydrothermale par R. Doineau. Le résultat de cette croissance localisée est illustré en Figure n°V-25.

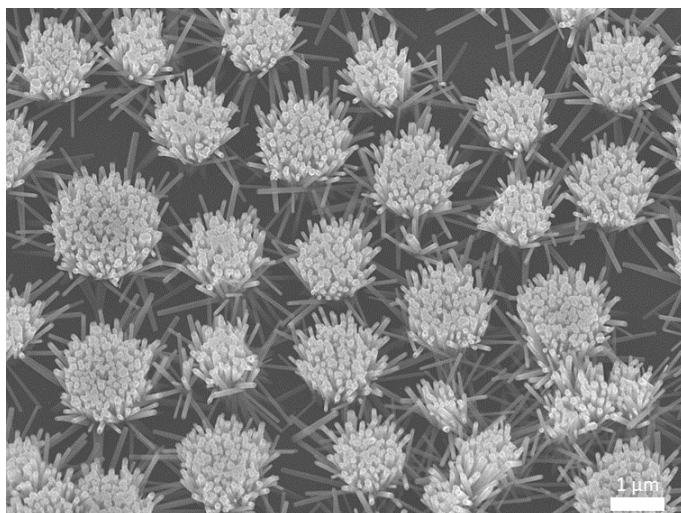


Figure n°V-25 : Image MEB en vue de-dessus inclinée d'îlots de nanofils de ZnO élaborés par croissance hydrothermale localisée après un lift-off d'une couche d'ensemencement de titane-or par le retrait d'un masque polymère perforé élaboré par SPIES à partir d'une solution de PS 350k-PLA 90k-cyclohexanone. Synthèse hydrothermale et imagerie réalisées par R. Doineau.

La Figure n°V-25 montre des îlots de nano-batônnets de ZnO nettement séparés les uns des autres. Cet essai constitue une preuve de concept du possible emploi des masques réalisés par SPIES pour les nombreux procédés nécessitant une localisation par un lift-off.

Conclusion

Ce cinquième et dernier chapitre avait pour objectif d'évaluer la pertinence des masques élaborés par SPIES en chapitre IV, pour la localisation du silicium poreux formé par gravure électrochimique et chimique.

Dans un premier temps, des essais de photolithographie du polystyrène (PS) ont été réalisés. Le but de cette structuration par photolithographie standard était en premier lieu de tester la résistance d'un masque de polystyrène présentant de larges motifs, à la gravure électrochimique (*i.e.* de tester la résistance chimique au HF en même temps que la résistance physique au courant électrique appliqué pendant la gravure). Cela aurait également permis de substituer les dépôts complexes des matériaux protecteurs, par un simple dépôt d'une solution de polystyrène par spin-coating et ainsi éviter une étape plasma. Cette méthode dont l'application industrielle semble prometteuse, ne s'est pas concrétisée par des résultats probants car les solvants présents dans la résine photosensible déposée au-dessus du film de polystyrène, le resolubilisent très probablement. Le mélange polystyrène-résine se comporte donc comme une résine classique avec les inconvénients qui y sont associés à savoir avec une tenue chimique très limitée dans l'électrolyte et une délamination du film en plaques.

Une seconde méthode a donc été mise en place afin de structurer de larges motifs de PS : le démouillage du film par une exposition longue à des vapeurs de solvant. De larges gouttelettes très dispersées en taille et en forme ont été formées. Malgré des dimensions plus importantes que les objectifs initialement définis, cette méthode simple a permis de confirmer la résistance du PS à la gravure électrochimique du silicium puisqu'après une gravure électrochimique, le centre des gouttelettes n'est pas poreux et a donc été protégé par le PS. Ce premier résultat majeur confirme la pertinence du polymère conventionnel qu'est le polystyrène, comme matériau de masquage pour la gravure humide du silicium.

Néanmoins, un défaut important a été révélé : de la gravure sous masque est souvent présente en bordures des gouttelettes témoignant très probablement d'une infiltration de l'électrolyte sous la gouttelette qui adhère peu au substrat. Cette faible adhérence est inhérente à la formation des gouttelettes de PS par démouillage.

Dans un troisième temps, des masques continus perforés structurés par un procédé original (SPIES + extraction sélective) ont été testés. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un masque de polystyrène structuré par SPIES est étudié pour la localisation de la gravure électrochimique du silicium.

Le premier masque testé provient du mélange PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène. Après un premier essai avec un électrolyte composé de 30% de HF, aucune altération du masque à base de polystyrène n'a été remarquée. Cependant la gravure était très courte et les caissons poreux formés ont une très faible épaisseur et difficiles à caractériser. La composition de l'électrolyte a donc été modifiée avec une concentration plus faible en HF afin d'augmenter le temps de gravure sans craindre que la porosité ne se rejoigne sous les parois du masque. La densité de courant appliquée a été rapprochée du J_{ps} afin de former des pores plus larges et

rectilignes. La partie protégée, non poreuse de la surface du substrat a été évaluée au moyen d'un traitement d'image en vue de dessus. En plus de l'extension de la gravure en bordures de masque, une porosité au centre de certaines zones masquées a été observée. Ce second défaut provient très probablement d'une infiltration de l'électrolyte dans l'épaisseur du masque. Des porosités dans l'épaisseur du masque pourraient être formées par la dissolution de la partie résiduelle de polymère extractible (PLA ou PVAc) dans la phase riche en PS, désignée comme séparation de phases secondaire. Des chemins de percolation pourraient alors être empruntés par l'électrolyte et le courant électrique jusqu'à la surface du silicium et ainsi le porosifier.

Le mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone a premièrement été testé car théoriquement, les hautes masses molaires de polymères favorisent thermodynamiquement la séparation de phases et devant donc limiter la séparation de phases secondaire. Il était donc attendu que ce mélange aboutisse à un film avec des domaines nets et plus purs en polymères. La protection aux gravures électrochimiques au travers d'un masque formé à partir de ce mélange après extraction sélective, n'est pas plus élevée qu'avec le masque fait à partir du mélange PS 35k/PLA 10k/chlorobenzène. Il apparaît alors que même si thermodynamiquement, la séparation de phases est favorisée par les hautes masses molaires, une séparation de phases secondaire est également importante pour ce mélange. Cette séparation de phase secondaire provient très probablement des enchevêtrements entre les chaînes de polymères, favorisés avec les hautes masses molaires, inhibant une séparation de phases plus nette. Il y a ainsi une compétition entre des effets thermodynamique et cinétique lors de la formation de la structure du masque. Les essais avec le PS 192k figurant en annexe V n'ont pas montré d'amélioration suggérant que des effets cinétiques importants sont présents même après cette réduction de masse molaire de PS.

Des traitements du film polymère après-dépôt (expositions à des vapeurs de solvant afin de redonner de la mobilité aux chaînes et/ou recuit thermique effectué après l'extraction sélective) ont été réalisés afin de colmater les excavations créées par la dissolution de la séparation de phases secondaire. Les meilleurs résultats de protection sont obtenus pour les masques ayant subi un recuit thermique. Néanmoins le taux de protection reste éloigné du taux de couverture du substrat. Ces résultats suggèrent que la méthode de structuration SPIES reste à optimiser afin d'améliorer les propriétés de masquage.

Des gravures électrochimiques ont également été réalisées sur les domaines discrets élaborés par SPIES à partir du mélange de PS 35k/PLA10k/acétate d'éthyle. Les résultats ont mis en évidence un masquage relativement performant et la possibilité de structurer la surface après une dissolution des zones poreuses au KOH.

Des tests de gravure chimique assistée par métal (MaCE) ont été réalisés afin d'effectuer des gravures plus longues au travers de ces domaines discrets. Le procédé MaCE par argent au travers des domaines discrets a permis de former des micro-colonnes dentelées poreuses. Les domaines discrets à base de PS résistent par ailleurs à la dissolution des

dendrites métalliques formées durant le procédé, à l'acide nitrique. De plus, le procédé MaCE par or a été développé au laboratoire à l'occasion de cette thèse et permet de former des micro-piliers avec une surface lisse. Ce procédé aboutit à des structures micrométriques plus homogènes après un lift-off des domaines discrets. Les dimensions des micro-piliers obtenus sont similaires à ceux élaborés avec des nano-sphères de PS utilisées comme masque de lift-off. Toutefois les dimensions des domaines discrets de PS élaborés par SPIES, peuvent être contrôlées en modifiant le mélange de polymères initial, ce qui constitue une méthode plus simple et moins onéreuse que le contrôle de nano-sphères de PS par gravure plasma. Les masques discrets élaborés par SPIES sont ainsi très encourageants pour la localisation de la gravure MaCE du silicium. Les conditions expérimentales de ce procédé devront donc être optimisées afin de limiter le re-dépôt de particules d'or.

Un lift-off des masques permet de facilement structurer d'autres matériaux en couches minces afin de réaliser par exemple des croissances localisées de nanofils d'oxyde de zinc. Ce dernier aspect ouvre un large champ d'applications pour les masques élaborés par SPIES.

Bibliographie

- Alhmoud, Hashim, Daniel Brodoceanu, Roey Elnathan, Tobias Kraus, and Nicolas H. Voelcker. 2021. 'A MACEing Silicon: Towards Single-Step Etching of Defined Porous Nanostructures for Biomedicine'. *Progress in Materials Science* vol.116 p.100636.
- Bah, Micka, Taoufik Slimani Tlemcani, Sarah Boubenia, Camille Justeau, Nicolas Vivet, Jean-Michel Chauveau, François Jomard, Kevin Nadaud, Guylaine Poulin-Vittrant, and Daniel Alquier. 2022. 'Assessing the Electrical Activity of Individual ZnO Nanowires Thermally Annealed in Air'. *Nanoscale Advances* vol.4 n.4 p.1125–35.
- Bryk, Paweł, Emil Korczeniowski, Grzegorz S. Szymański, Piotr Kowalczyk, Konrad Terpiłowski, and Artur P. Terzyk. 2020. 'What Is the Value of Water Contact Angle on Silicon?' *Materials* vol.13 n.7 p.1554.
- Capelle, Marie. 2013. 'Intégration Monolithique de Composants Bipolaires et de Circuits Radiofréquences Sur Substrats Mixtes Silicium / Silicium Poreux.' PhD Thesis, Université de Tours.
- Chaix, Arnaud, Audrey Griveau, Thomas Defforge, Virginie Grimal, Brice Le Borgne, Gaël Gautier, and Joël Eyer. 2022. 'Cell Penetrating Peptide Decorated Magnetic Porous Silicon Nanorods for Glioblastoma Therapy and Imaging'. *RSC Advances* vol.12 n.19 p.11708–11014.
- Chartier, C., S. Bastide, and C. Levy-Clement. 2008. 'Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon in HF-H₂O₂'. *Electrochimica Acta* vol.53 n.17 p.5509–5516.
- Coffinier, Yannick, Sébastien Janel, Ahmed Addad, Ralf Blossey, Léon Gengembre, Edmond Payen, and Rabah Boukherroub. 2007. 'Preparation of Superhydrophobic Silicon Oxide Nanowire Surfaces'. *Langmuir* vol.23 n.4 p.1608–1611.
- Coudron, L. 2011. 'Etude de Procédés de Gravure Electrochimique Du Silicium Pour l'intégration Monolithique de Composants Passifs Sur Silicium Poreux et La Réalisation de Chemins d'interconnexion'. PhD Thesis, Université François Rabelais Tours.
- Defforge, Thomas, Sanahan Vijayakumar, Armando Loni, Arnaud Chaix, Audrey Sauldubois, Caroline Andreazza-Vignolle, Frederique Cunin, Francesco Di Renzo, Leigh T Canham, and Gael Gautier. 2015. 'Porosity Control and Transfer in Silicon Nanostructures through Electrochemical & Chemical Etching'. *ECS Transactions* vol.69 n.2 p.47–53.
- Dunbar, A. D. F., P. Mokarian-Tabari, A. J. Parnell, S. J. Martin, M. W. A. Skoda, and R. A. L. Jones. 2010. 'A Solution Concentration Dependent Transition from Self-Stratification to Lateral Phase Separation in Spin-Cast PS:D-PMMA Thin Films'. *The European Physical Journal E* vol.31 n.4 p.369–375.
- Ebbens, Stephen, Richard Hodgkinson, Andrew J. Parnell, Alan Dunbar, Simon J. Martin, Paul D. Topham, Nigel Clarke, and Jonathan R. Howse. 2011. 'In Situ Imaging and Height Reconstruction of Phase Separation Processes in Polymer Blends during Spin Coating'. *ACS Nano* vol.5 n.6 p.5124–5131.
- Elnathan, Roey, Lucio Isa, Daniel Brodoceanu, Adrienne Nelson, Frances J. Harding, Bahman Delalat, Tobias Kraus, and Nicolas H. Voelcker. 2015. 'Versatile Particle-Based Route to Engineer Vertically Aligned Silicon Nanowire Arrays and Nanoscale Pores'. *ACS Applied Materials & Interfaces* vol.7 n.42 p.23717–23724.
- Falde, Eric J., Stefan T. Yohe, Yolonda L. Colson, and Mark W. Grinstaff. 2016. 'Superhydrophobic Materials for Biomedical Applications'. *Biomaterials* vol.104 p.87–103.
- Ferry, John D. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Third edition. New York Chichester Brisbane Toronto Singapore: John Wiley & Sons.
- Gautier, G., J. Biscarrat, T. Defforge, A. Favre, D. Valente, A. Gary, and S. Menard. 2014. 'Investigation of Direct Current Electrical Properties of Electrochemically Etched Mesoporous Silicon Carbide'. *Journal of Applied Physics* vol.116 n.22 p.223705.
- Guendouz, M., P. Joubert, and M. Sarret. 2000. 'Effect of Crystallographic Directions on Porous Silicon Formation on Patterned Substrates'. *Materials Science and Engineering B* vol.69 p.43–47.

- Hourdakis, E, and A G Nassiopoulou. 2014. 'Single Photoresist Masking for Local Porous Si Formation'. *Journal of Micromechanics and Microengineering* vol.24 n.11 p.117002.
- Huang, Z., N. Geyer, P. Werner, J. De Boor, and U. Gösele. 2011. 'Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review'. *Advanced Materials* vol.23 n.2 p.285–308.
- Joubert, P, M Guendouz, N Pedrono, and J Charrier. 2000. 'Porous Silicon Micromachining to Position Optical Fibres in Silicon Integrated Optical Circuits' *Journal of Porous Materials* vol.7 p.227–231.
- Justeau, Camille, Taoufik Slimani Tlemcani, Guylaine Poulin-Vittrant, Kevin Nadaud, and Daniel Alquier. 2019. 'A Comparative Study on the Effects of Au, ZnO and AZO Seed Layers on the Performance of ZnO Nanowire-Based Piezoelectric Nanogenerators'. *Materials* vol.12 n.16 p.2511.
- Kaltsas, G., and AG Nassiopoulou. 1998. 'Frontside Bulk Silicon Micromachining Using Porous-Silicon Technology'. *Sensors and Actuators A: Physical* vol.65 n.2–3 p.175–79.
- Lee, M.K., C.C. Hu, and Y.H. Wang. 1996. 'Utilization of GaAs Masking Layers for Formation of Patterned Porous Silicon'. *Japanese Journal of Applied Physics* vol.35 p.865–868.
- Leung, Bonnie O., Adam P. Hitchcock, John L. Brash, Andreas Scholl, and Andrew Doran. 2009. 'Phase Segregation in Polystyrene–Polylactide Blends'. *Macromolecules* vol.42 n.5 p.1679–1684.
- Lu, Bin, Thomas Defforge, Bálint Fodor, Benjamin Morillon, Daniel Alquier, and Gaël Gautier. 2016. 'Optimized Plasma-Polymerized Fluoropolymer Mask for Local Porous Silicon Formation'. *Journal of Applied Physics* vol.119 n.21 p.213301.
- Newby, Pascal. 2009. 'Implémentation de procédés de fabrication et d'intégration du SiP' PhD Thesis, Canada: Sherbrooke.
- Nguyen, Thi Hoa. 2013. 'Films minces de copolymères à blocs pour la réalisation de gabarits à porosité contrôlée', PhD Thesis, Université d'Orléans.
- Nguyen, Thi Phuong Nhung, Rabah Boukherroub, Vincent Thomy, and Yannick Coffinier. 2014. 'Micro- and Nanostructured Silicon-Based Superomniphobic Surfaces'. *Journal of Colloid and Interface Science* vol.416 p.280–288.
- Nur'aini, Anafi, and Ilwhan Oh. 2022. 'Deep Etching of Silicon Based on Metal-Assisted Chemical Etching'. *ACS Omega* vol.7 n.19 p.16665–16669.
- Palacios, Marta, Olga García, and Juan Rodríguez-Hernández. 2013. 'Constructing Robust and Functional Micropatterns on Polystyrene Surfaces by Using Deep UV Irradiation'. *Langmuir* vol.29 n.8 p.2756–2763.
- Plettl, Alfred, Fabian Enderle, Marc Saitner, Achim Manzke, Christian Pfahler, Stefan Wiedemann, and Paul Ziemann. 2009. 'Non-Close-Packed Crystals from Self-Assembled Polystyrene Spheres by Isotropic Plasma Etching: Adding Flexibility to Colloid Lithography'. *Advanced Functional Materials* vol.19 n.20 p.3279–3284.
- Samal, Pinak, Jay Rabindra Kumar Samal, Eva Gubbins, Pascal Vroemen, Clemens Van Blitterswijk, Roman Truckenmüller, and Stefan Giselsbrecht. 2022. 'Polystyrene Pocket Lithography: Sculpting Plastic with Light'. *Advanced Materials* vol.34 n.27 p.2200687.
- Shapley, J.D.L, and D.A Barrow. 2001. 'Novel Patterning Method for the Electrochemical Production of Etched Silicon'. *Thin Solid Films* vol.388 n.1–2 p.134–137.
- Slimani Tlemcani, Taoufik, Camille Justeau, Kevin Nadaud, Daniel Alquier, and Guylaine Poulin-Vittrant. 2021. 'Fabrication of Piezoelectric ZnO Nanowires Energy Harvester on Flexible Substrate Coated with Various Seed Layer Structures'. *Nanomaterials* vol.11 n.6 p.1433.
- Slimani Tlemcani, Taoufik, Camille Justeau, Kevin Nadaud, Guylaine Poulin-Vittrant, and Daniel Alquier. 2019. 'Deposition Time and Annealing Effects of ZnO Seed Layer on Enhancing Vertical Alignment of Piezoelectric ZnO Nanowires'. *Chemosensors* vol.7 n.1.
- Splinter, A., O. Bartels, and W. Benecke. 2001. 'Thick Porous Silicon Formation Using Implanted Mask Technology'. *Sensors and Actuators B: Chemical* vol.76 n.1–3 p.354–60.
- Starkov, VV, E.Y. Gavrilin, J. Konle, H. Presting, AF Vyatkin, and U. Konig. 2003. 'SU8 Photoresist as an Etch Mask for Local Deep Anodic Etching of Silicon'. *Physica Status Solidi (a)* vol.197 n.1 p.150–157.

- Steiner, P., and W. Lang. 1995. 'Micromachining Applications of Porous Silicon'. *Thin Solid Films* vol.255 n.1–2 p.52–58.
- Tao, Yi, and Masayoshi Esashi. 2004. 'Local Formation of Macroporous Silicon through a Mask'. *Journal of Micromechanics and Microengineering* vol.14 n.10 p.1411–1415.
- Ubukata, Takashi, Yusuke Moriya, and Yasushi Yokoyama. 2012. 'Facile One-Step Photopatterning of Polystyrene Films'. *Polymer Journal* vol.44 n.9 p.966–972.
- Verplanck, Nicolas, Yannick Coffinier, Vincent Thomy, and Rabah Boukherroub. 2007. 'Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces'. *Nanoscale Research Letters* vol.2 n.12 p.577.
- Vital, Alexane. 2017. 'Elaboration de masques nano poreux de polymères et gravure profonde du silicium', PhD Thesis, Université d'Orléans.
- Vital, Alexane, Marylène Vayer, Christophe Sinturel, Thomas Tillocher, Philippe Lefauchaux, and Rémi Dussart. 2015. 'Polymer Masks for Structured Surface and Plasma Etching'. *Applied Surface Science* vol.332 p.237–246.
- Watanabe, Y., Y. Arita, T. Yokoyama, and Y. Igarashi. 1975. 'Formation and Properties of Porous Silicon and Its Application'. *Journal of the Electrochemical Society* vol.122 p.1351.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse avaient pour objectif d'évaluer la pertinence de masques polymères élaborés par séparation de phases induite par évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de polymères déposé par spin-coating, pour la localisation de la formation du silicium poreux. Cette méthode de structuration de films polymères a été sélectionnée afin d'élaborer des masques présentant des ouvertures sub-micrométriques sans l'emploi de gravure plasma, de manière simple à mettre en œuvre et peu onéreuse, concurrençant ainsi la structuration de masques par photolithographie conventionnelle.

Le silicium poreux est un matériau aux propriétés variables selon les morphologies et donc les conditions de synthèse. Le premier chapitre résume la manière dont ce matériau est préparé par les voies électrochimique et chimique via une étude bibliographique. Ces deux procédés requièrent l'usage d'acide fluorhydrique (HF) en solution, un acide fortement corrosif qui proscriit les masques en oxyde de silicium ou en métal, traditionnellement employés dans l'industrie micro-électronique. Les différents masques rapportés dans la littérature pour la localisation du silicium poreux font l'objet de la seconde partie de ce premier chapitre. Le masque le plus résistant à l'heure actuelle est constitué d'un fluoropolymère réalisé par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le dépôt des matériaux résistants au HF est bien souvent complexe et onéreux comme les dépôts de nitrures de silicium non-stœchiométriques par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. **Quel que soit le matériau constituant les masques actuels, ils sont tous structurés par photolithographie couplé à une étape de gravure plasma. Le remplacement de ces masques traditionnels par des masques structurés plus simplement a constitué la motivation première de cette thèse.**

Le second chapitre avait premièrement pour objectif de recenser les méthodes de structuration de films polymère sans étape plasma. Leur comparaison a permis de conforter le choix de la méthode SPIES (séparation de phases induite par évaporation du solvant). Cette méthode consiste à mettre en solution deux polymères immiscibles entre eux (un polymère « protecteur » et un polymère « extractible »), dans un solvant commun. L'évaporation du solvant qui se produit durant le dépôt par spin-coating, provoque une séparation de phases des deux polymères. En fonction des paramètres expérimentaux, différentes morphologies de film peuvent être obtenues et notamment une séparation de phases latérale avec matrice d'un polymère et domaines perforants du substrat jusqu'à la surface, du second. L'extraction sélective d'un des deux polymères permet de réaliser des masques. **Cette méthode s'avère être la plus simple à mettre en œuvre et donc la moins onéreuse tout en permettant de structurer des masques avec des ouvertures sub-micrométriques.**

Le second objectif de ce chapitre était d'explicitier la thermodynamique régissant les séparations de phases dans des mélanges de polymères. Les différentes hypothèses et modèles expliquant la formation des différentes morphologies de films élaborés par SPIES déposé par spin-coating, reportés dans la littérature ont enfin été étudiés. Le mécanisme de

formation des films élaborés par SPIES dans un mélange de polymères déposés par spin-coating communément admis par la communauté, est le modèle d'Heriot et Jones. Ce modèle implique une étape intermédiaire constituée d'une bicouche liquide formée par décomposition spinodale. Avec l'évaporation du solvant, un gradient de concentration est formé dans l'épaisseur du film. Ce gradient est propice à la création d'effets de Marangoni qui déstabilisent l'interface entre les deux couches liquides superposées et qui peuvent se fragmenter. A la suite de cette fragmentation, un réarrangement des chaînes (et donc des domaines) est possible tant qu'elles sont mobiles. La mobilité des chaînes est régit par l'affinité polymère-solvant (*i.e.* le gonflement des chaînes avec le solvant) et l'affinité entre les polymères (*i.e.* répulsion ou non des chaînes). Cela constitue un aspect thermodynamique. La mobilité des chaînes polymères est aussi régit par leur masse molaire. Les hautes masses molaires des chaînes de polymères, bien que qu'augmentant leur immiscibilité thermodynamiquement, vont créer des nœuds d'enchevêtrements qui vont réduire leur mobilité. Ce second aspect est cinétique. Les aspects thermodynamiques et cinétiques d'une augmentation de la masse molaire, sont antagonistes et leur compétition aboutit à la morphologie finale du film. **Un des objectifs de cette thèse est ainsi de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes impliqués lors de la formation des films par SPIES dans un mélange de polymères déposé par spin-coating.**

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont été récapitulés dans les chapitres quatre et cinq. Un recueil des méthodes, produits chimiques et voies de caractérisation, employés dans cette thèse ont été explicités dans le troisième chapitre.

La première partie expérimentale du travail de cette thèse a été développée dans le quatrième chapitre et portait sur les essais réalisés sur les polymères et les mélanges.

La première partie de ce chapitre a été consacré à la mise en solution des polymères candidats pour être un polymère protecteur, résistant au HF. Cette mise en solution doit être réalisée sans chauffage et en excluant les solvants non-autorisés en environnement salle blanche. Parmi les polymères candidats, les polymères fluorés (polytétrafluoroéthylène, PTFE et polyfluorure de vinylidène, PVDF) ont d'abord été envisagés en raison de leur stabilité chimique reconnue notamment vis-à-vis du HF. Ces polymères ont toutefois été impossibles à solubiliser dans les conditions de l'étude. Des copolymères statistiques fluorés, le polyfluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène, le PVDF-HFP et un polymère commercial fluoré : le THV composé de motifs TFE, HFP et VDF, plus faciles à mettre en solution ont donc été étudiés. Les autres polymères candidats étaient le polychlorure de vinyle PVC et le polystyrène PS, très connus pour leur facilité à se solubiliser dans de nombreux solvants mais dont la tenue chimique dans les conditions de gravure du silicium restait à évaluer. Les tests de mise en solution ont permis d'identifier les bons, intermédiaires et mauvais solvants des polymères, dans les conditions de l'étude au regard des paramètres d'interaction de Flory-Huggins. Après cette mise en couches minces des polymères, les tests de résistance chimique

à l'électrolyte ont été mis en œuvre. Ces tests ont mis en exergue la non-inertie chimique des copolymères statistiques fluorés et un gonflement important du PVC qui ont donc été écartés de l'étude. Le PS a démontré une inertie chimique à l'électrolyte y compris avec un électrolyte concentré, contenant 30 % m. de HF durant plusieurs heures. Le PS a donc été sélectionné comme polymère protecteur pour la suite de l'étude.

En conclusion, les polymères fluorés et le PVC ne sont pas des bons candidats mais de manière inattendue, le PS présente une résistance importante au HF, même en configuration de film mince et a été retenu pour la suite de l'étude. Ceci constitue un des résultats singuliers et importants de la thèse.

Après cette sélection, des tests de solubilité ont permis de déterminer deux polymères extractibles : le poly (acétate de vinyle) PVAc et l'acide poly lactique PLA qui présentent des solvants communs avec le PS et qui peuvent être sélectivement extrait par l'acide acétique (AA) qui n'est pas un solvant du PS. Des mélanges de PS/PVAc et PS/PLA peuvent ainsi être élaborés et déposés pour la structuration de films par SPIES.

Cette structuration par SPIES fait l'objet de la seconde partie du quatrième chapitre. Les morphologies des films issus des mélanges de PS/PVAc et de PS/PLA ont été étudiées en fonction des solvants communs employés et de la masse molaire des polymères utilisés. Afin de favoriser la formation d'une matrice de PS présentant des domaines discrets de PVAc ou de PLA, les proportions massiques des mélanges ont été fixées respectivement à 70 et 30 % m. Des mécanismes de formation de ces films ont été proposés au regard de la littérature exposée au second chapitre, sur la base du modèle d'Heriot et Jones.

Trois morphologies types ont été mises en évidence. Une structure bicouche avec le PS à l'interface avec le substrat et le PVAc ou le PLA à l'interface avec l'air, est favorisée avec des solvants qui s'évaporent lentement comme la cyclohexanone et le chlorobenzène. La séparation de phases est dans ce cas verticale. Des matrices de PS dans lesquelles sont dispersées des domaines discrets de PVAc ou PLA, sont formées préférentiellement avec les hautes masses molaires de PS. Avec des solvants qui s'évaporent relativement rapidement comme l'acétate d'éthyle ou la butan-2-one, les matrices de PS ont des épaisseurs variables et présentent des résidus de PS dispersés dans les domaines de PVAc ou de PLA. Ces résidus proviennent très probablement d'une séparation de phases secondaire constituée d'une part résiduelle de PS dans la phase riche en polymère extractible. Ces résidus de PS réduisent l'accès de l'électrolyte au substrat et ne sont pas souhaités pour l'application visée. Des matrices de PS avec une épaisseur constante, perforées de domaines discrets de PVAc ou de PLA sans résidu à l'intérieur, sont obtenues préférentiellement avec les solvants qui s'évaporent lentement. Enfin, la dernière morphologie de film pouvant être obtenue, consiste en des domaines discrets de PS, dispersés dans une matrice continue de PVAc ou de PLA, malgré la proportion massique majoritaire du PS en mélange. Ces domaines discrets de PS sont formés avec la plus faible masse molaire de PS et avec l'acétate d'éthyle ou la butan-2-one, solvants avec lesquels le PS a une très faible affinité.

Les masques présentant une séparation de phases latérale et une bonne homogénéité macroscopique ont alors été sélectionnés pour les tests de gravures localisées du silicium.

En conclusion, un grand nombre de mélanges ont été étudiés en faisant varier principalement les masses molaires et les solvants. L'étude des morphologies des films élaborés par SPIES à partir de ces mélanges déposés par spin-coating, a permis de mieux comprendre et d'extraire certaines tendances générales régissant leur formation, même si les phénomènes restent complexes car antagonistes.

Les masques présentant des ouvertures micrométriques clairement définies et une bonne homogénéité macroscopique, ont été sélectionnés pour localiser la gravure du silicium.

Le cinquième et dernier chapitre avait pour objectif d'évaluer la pertinence des masques de PS structurés par SPIES pour la formation localisée du silicium poreux.

A cette fin, la résistance à l'acide fluorhydrique en conditions de gravure électrochimique d'un film uniquement constitué de PS a tout d'abord été testée. Pour cela, la possibilité de structurer un film mince de PS par photolithographie a été évaluée. Cela aurait eu un fort intérêt industriel puisque les matériaux, traditionnellement déposés via des méthodes bien souvent complexes et onéreuses comme la CVD, auraient été substitués par du PS simplement déposé par spin-coating. Il s'est avéré impossible de structurer un film mince de PS par photolithographie standard car les solvants contenus dans les résines photosensibles resolubilisent très probablement le PS préalablement déposé sur le substrat.

Afin de tester la résistance à la gravure électrochimique du PS seul, de larges motifs de PS seul ont été réalisés en démouillant un film de PS par exposition prolongée à des vapeurs de solvant. Cette méthode permet de former de larges gouttelettes de PS qui ont ensuite été soumises à une gravure électrochimique. Cette gravure montre que le silicium sous les gouttelettes de PS, en son centre, n'est pas poreux, démontrant ainsi **la pertinence du PS comme matériau de masquage pour la gravure électrochimique du silicium.**

Un défaut est néanmoins observé : la gravure du silicium en bordures des gouttelettes de PS, provenant très probablement d'une infiltration de l'électrolyte sous celles-ci. Une infiltration de l'électrolyte sous masque était attendue pour cette méthode puisque par définition, le démouillage d'un film résulte d'une rupture d'adhérence au substrat.

La pertinence des masques de PS élaborés par SPIES pour la gravure localisée du silicium et présentant des dimensions micrométriques et sub-micrométriques a ensuite été évaluée. Des zones protégées ont clairement été identifiées entre les ouvertures. Cependant le rapport entre la surface non-poreuse et la surface recouverte par le masque est très faible. Cette sur-porosification du substrat ne peut pas être le seul résultat d'une infiltration de l'électrolyte sous le masque d'autant que certaines zones poreuses sont isolées par des zones non-poreuses. L'hypothèse privilégiée pour expliquer ce résultat est la création d'une porosité secondaire interconnectée lorsque la part résiduelle de PVAc ou de PLA dans la phase riche en PS est extraite *i.e.* par l'extraction d'une séparation de phase secondaire. Cela provoquerait la

formation de chemins de percolation tortueux que pourraient emprunter l'électrolyte et le courant électrique. Ce défaut n'a pas été relevé pour la gravure plasma locale du silicium du fait du caractère directionnel du procédé de gravure. Des post-traitements ont été mis en place afin de remobiliser les chaînes de polymères via une exposition à des vapeurs de solvant et/ou via un recuit thermique afin de colmater les excavations. Une meilleure protection a été obtenue avec les films ayant subi un recuit thermique néanmoins le taux de zones non-poreuses reste faible comparé aux taux de zones recouvertes par le film. **La méthode de structuration SPIES reste ainsi à optimiser afin de réduire la porosité secondaire et améliorer les propriétés de masquage pour la gravure électrochimique du silicium.**

La quasi-isotropie de la gravure électrochimique du silicium et la proximité des ouvertures du masque ont limité les durées de gravure. L'évaluation des masques n'a pu donc être réalisée que pour des gravures suffisamment courtes pour que les zones poreuses ne se rejoignent pas sous les parois du masque. Afin d'évaluer la pertinence des masques pour des gravures plus longues du silicium, des essais de gravure chimique assistée par métal ont été réalisés (MaCE) notamment sur les masques discrets. Il a ainsi été possible d'éprouver la résistance à la gravure du masque sur des durées importantes (plusieurs heures). La méthode MaCE, lorsqu'elle a été appliquée au travers d'un masque de PS, a permis de former des micro-piliers avec un rapport d'aspect de dix. **La méthode de structuration SPIES est ainsi très encourageante pour la localisation du silicium poreux par MaCE.**

Cette méthode a été optimisée en utilisant le masque polymère comme couche sacrificielle pour un lift-off. Cela a permis de développer le MaCE par or au laboratoire mais aussi d'**ouvrir la méthode SPIES à un vaste champ d'applications nécessitant une structuration par lift-off.** Une première preuve de ce concept a été réalisée pour la croissance locale de nanofils de ZnO.

Annexes

Table des matières

Annexes	235
I- Descriptions détaillées des films de PS/PLA.....	236
Cyclohexanone	236
Chlorobenzène	237
THF.....	238
Acétate d'éthyle	239
Butan-2-one.....	240
II- Variation de la vitesse de rotation du spin-coater sur la morphologie pour le mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone 30 mg/mL.....	241
III- Variation des proportions et de la concentration sur la morphologie pour le mélange PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone	243
IV- Variation des proportions et de la concentration sur la morphologie pour le mélange PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle	246
V- Essais de gravures électrochimiques à travers le masque de PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone.....	248
Références des annexes	251

I- Descriptions détaillées des films de PS/PLA

Cette première annexe rassemble les descriptions détaillées des films issus des mélanges de PS 70%*m*/PLA 30%*m* avec les différents solvants : cyclohexanone, le chlorobenzène, le THF, l'acétate d'éthyle ou la butan-2-one à 30 mg/mL en fonction des trois masses molaires de PS et de PLA étudiés en chapitre IV-IIb (Tableaux AI-1, 2, 3, 4 et 5).

Cyclohexanone

Tableau n°AI-1 : Descriptions des films de PS/PLA/cyclohexanone pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA

	PS 35k	PS 192k	PS 350k
PLA 10k	Couche continue de 53 nm d'épaisseur réduite à 38 nm après l'extraction du PLA à l'AA Structure bicouche avec deux couches homogènes parallèles avec la couche riche en PLA en surface	Couche continue d'épaisseur variant entre 80 à 100 nm et réduite à 50-85 nm après l'extraction à l'AA présentant de nombreuses piqûres et ponctuellement des perforations Structure bicouche avec des épaisseurs variable et la couche riche en PLA en surface	Couche continue d'épaisseur variant entre 85 à 105 nm et réduite à 45-90 nm après l'extraction à l'AA présentant de nombreuses piqûres et ponctuellement des perforations Structure bicouche avec des épaisseurs variable et la couche riche en PLA en surface
PLA 30k	Domaines discrets interconnectés de PS de 75 nm d'épaisseur avec une matrice de PLA (de 70 nm d'épaisseur), réduits à 65 nm de hauteur après l'extraction sélective du PLA et surmontés d'une couche de 10 nm de PLA en surface. Petits domaines discrets de PS dispersés dans la matrice de PLA après l'extraction à l'AA Domaines discrets interconnectés de PS recouverts d'une couche de PLA en surface	Matrice de PS de 95 nm d'épaisseur présentant des domaines réguliers circulaires de PLA de 200 nm à 1,2 µm de diamètre, de 90 nm d'épaisseur. Perforations régulières après l'extraction sélective de PLA à l'AA sans résidus à l'intérieur et légère diminution d'épaisseur de la matrice à 85 nm signe d'une fine couche superficielle de PLA Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA	Matrice de PS de 115-120 nm d'épaisseur présentant des domaines réguliers circulaires de PLA de 400 nm à 1,3 µm de diamètre, de 95 nm d'épaisseur. Perforations régulières après l'extraction sélective de PLA à l'AA sans résidus à l'intérieur et légère diminution d'épaisseur de la matrice à 110 nm signe d'une fine couche superficielle de PLA Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA
PLA 90k	Domaines discrets de PS de 70 nm d'épaisseur, compris dans une matrice continue de PLA de 80 nm d'épaisseur dans laquelle sont dispersés des domaines discrets de PS Domaines discrets de PS dispersés dans une matrice continue de PLA dans laquelle sont dispersés des résidus de PS	Matrice de PS de 95 nm d'épaisseur présentant des domaines réguliers circulaires de PLA de 300 nm à 1,3 µm de diamètre, de 85 nm d'épaisseur. Perforations régulières après l'extraction du PLA à l'AA sans résidus à l'intérieur et légère diminution d'épaisseur de la matrice à 90 nm signe d'une fine couche superficielle de PLA Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA	Matrice de PS de 120 nm d'épaisseur présentant des domaines réguliers circulaires de PLA de 400 nm à 1,2 µm de diamètre, de 105 nm d'épaisseur. Perforations régulières après l'extraction du PLA à l'AA sans résidus à l'intérieur et légère diminution d'épaisseur de la matrice à 115 nm signe d'une fine couche superficielle de PLA Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA

Chlorobenzène

Tableau n°AI-2 : Descriptions des films de PS/PLA/chlorobenzène pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA

	PS 35k	PS 192k	PS 350k
PLA 10k	Matrice continue de PS de 73 nm d'épaisseur présentant des ouvertures circulaires de 400 nm à 1 µm sans résidus à l'intérieur après l'extraction à l'AA. Epaisseur de la matrice de PS réduite à 50 nm après l'extraction, signe d'une couche superficielle de 20 nm de PLA Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA et recouverte d'une couche de PLA	Matrice de PS de 115 à 130 nm d'épaisseur dans laquelle des domaines de PLA de 300 nm à 2,3 µm de diamètre sont dispersés et retirés après l'extraction du PLA à l'AA sans résidus à l'intérieur. Epaisseur de la matrice réduite à 110 nm signe d'une couche de PLA en surface. Film hétérogène à grande échelle qui présente des plis après l'extraction Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA et recouverte d'une couche de PLA	Matrice de PS de 100 à 115 nm d'épaisseur dans laquelle des domaines de PLA de 100 nm à 1,2 µm de diamètre sont dispersés et retirés après l'extraction du PLA à l'AA sans résidus à l'intérieur. Epaisseur de la matrice réduite à 95 nm signe d'une couche de PLA en surface. Film hétérogène à grande échelle qui présente des plis après l'extraction Matrice homogène de PS perforée par des domaines circulaires de PLA et recouverte d'une couche de PLA
PLA 30k	Matrice continue de PS de 98 nm d'épaisseur présentant des domaines de formes irrégulières de plusieurs µm de diamètre après extraction sélective de PLA dans lesquelles sont dispersés de plus petits domaines discrets de PS. Epaisseur de la matrice réduite à 55 nm d'épaisseur après l'extraction, signe d'une couche superficielle de 45 nm de PLA Matrice de PS perforée par des domaines de PLA contenant des résidus de PS et recouverte d'une couche de PLA	Matrice de PS de 90 nm d'épaisseur présentant des domaines irréguliers de PLA de 300 nm à 2 µm de diamètre retirés après l'extraction à l'AA. Epaisseur variable de la matrice après extraction : 35-70 nm, signe d'une couche d'épaisseur variable de PLA en surface. Film hétérogène à grande échelle qui présente des plis après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS perforée par des domaines de PLA contenant des résidus de PS et recouverte d'une couche de PLA	Matrice de PS de 110 nm d'épaisseur présentant des domaines irréguliers de PLA de 200 nm à 2 µm de diamètre retirés après l'extraction à l'AA. Epaisseur variable de la matrice après extraction : 70-95 nm, signe d'une couche d'épaisseur variable de PLA en surface. Film hétérogène à grande échelle qui présente des plis après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS perforée par des domaines de PLA contenant des résidus de PS et recouverte d'une couche de PLA
PLA 90k	Couche continue de 76 nm d'épaisseur réduite à 45 nm d'épaisseur après l'extraction sélective du PLA, signe d'une couche de PLA en surface Structure bicouche avec deux couches homogènes parallèles avec la couche riche en PLA en surface	Matrice de PS de 110 nm d'épaisseur présentant des domaines irréguliers de PLA de 200 nm à 3 µm de diamètre retirés après l'extraction à l'AA. Epaisseur de la matrice après extraction : 60-90 nm, signe d'une couche d'épaisseur variable de PLA en surface. Film hétérogène à grande échelle qui présente des plis après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS perforée par des domaines de PLA contenant des résidus de PS et recouverte d'une couche de PLA	Matrice de PS de 125 nm d'épaisseur présentant des domaines irréguliers de PLA de 200 nm à 3 µm de diamètre retirés après l'extraction à l'AA. Epaisseur de la matrice après extraction : 70-115 nm, signe d'une couche d'épaisseur variable de PLA en surface. Film hétérogène à grande échelle qui présente des plis après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS perforée par des domaines de PLA contenant des résidus de PS et recouverte d'une couche de PLA

THF

Tableau n°AI-3 : Descriptions des films de PS/PLA/THF pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA

	PS 35k	PS 192k	PS 350k
PLA 10k	Matrice continue de PS de 215 nm d'épaisseur dans laquelle sont dispersés des domaines circulaires de PLA de quelques μm de diamètre, de 130 nm d'épaisseur. Domaines de PLA retirés après l'extraction à l'AA laissant apparaître des résidus de PS Matrice de PS perforée de domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des plus petits domaines discrets de PS	Matrice de PS d'épaisseur variable : 150-300 nm, présentant de nombreuses piqûres et ponctuellement perforée après l'extraction du PLA à l'AA mais d'épaisseur quasi-inchangée Film hétérogène à grande échelle présentant des plis après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS ponctuellement perforée par des domaines de PLA et présentant de nombreuses piqûres en surface	Matrice de PS d'épaisseur variable : 170-350 nm, présentant de nombreuses piqûres et ponctuellement perforée après l'extraction du PLA à l'AA mais d'épaisseur quasi-inchangée Film hétérogène à grande échelle présentant des plis après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS ponctuellement perforée par des domaines de PLA et présentant de nombreuses piqûres en surface
PLA 30k	Domaines de PS d'épaisseur variable entre 200 et 300 nm et domaines discrets de PLA interconnectés pouvant faire plusieurs dizaines de μm de longueur, retirés à l'AA et laissant apparaître de nombreux résidus de PS Domaines discrets de PLA interconnectés d'épaisseurs variables et présentant résidus de PS dans la phase riche en PLA	Matrice hétérogène de PS avec une épaisseur variable de 300-390 nm réduite à 50-320 nm ponctuellement perforée après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS d'épaisseur variable perforée de façon irrégulière par des domaines de PLA	Matrice hétérogène de PS avec une épaisseur variable de 310-460 nm réduite à 60-450 nm ponctuellement perforée après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS d'épaisseur variable perforée de façon irrégulière par des domaines de PLA
PLA 90k	Domaines de PS d'épaisseur variable entre 200 et 300 nm et domaines discrets de PLA interconnectés pouvant faire plusieurs dizaines de μm de longueur, retirés à l'AA et laissant apparaître de nombreux résidus de PS Domaines discrets de PLA interconnectés d'épaisseurs variables et présentant résidus de PS dans la phase riche en PLA	Matrice hétérogène de PS avec une épaisseur variable de 230-410 nm réduite à 120-350 nm ponctuellement perforée après l'extraction du PLA à l'AA Film hétérogène à grande échelle présentant des plis après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS d'épaisseur variable perforée de façon irrégulière par des domaines de PLA	Matrice hétérogène de PS avec une épaisseur variable de 310-500 nm réduite à 180-480 nm ponctuellement perforée après l'extraction du PLA à l'AA Matrice de PS d'épaisseur variable perforée de façon irrégulière par des domaines de PLA

Acétate d'éthyle

Tableau n°AI-4 : Descriptions des films de PS/PLA/acétate d'éthyle pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA

	PS 35k	PS 192k	PS 350k
PLA 10k	Domaines discrets de PS de 400 nm à 1 µm de diamètre et de 170-200 nm d'épaisseur, dispersés dans une matrice de PLA de 115 nm d'épaisseur. D'un point de vu macroscopique : répartition homogène sans domaines secondaires entre les principaux et sans regroupement en cellules polygonales marqué Domaines discrets circulaires de PS dispersés dans une matrice continue de PLA	Matrice de PS d'épaisseur variable de 200-300 nm présentant des domaines discrets de PLA de plusieurs dizaines de µm de longueur et de 60 nm d'épaisseur, retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS	Matrice de PS d'épaisseur variable de 200-330 nm présentant des domaines discrets de PLA de plusieurs dizaines de µm de longueur et de 80 nm d'épaisseur, retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS
PLA 30k	Domaines discrets de PS de 500 nm à 2 µm de diamètre et de 150-220 nm d'épaisseur, dispersés dans une matrice de PLA de 120 nm d'épaisseur. D'un point de vu macroscopique : répartition hétérogène avec quelques domaines secondaires entre les principaux et regroupement en cellules polygonales marqué Domaines discrets circulaires de PS dispersés dans une matrice continue de PLA	Matrice de PS d'épaisseur variable de 250-400 nm présentant des domaines discrets de PLA allongés de plusieurs centaines de µm de longueur et de 100 nm d'épaisseur, retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS	Matrice de PS d'épaisseur variable de 150-300 nm présentant des domaines discrets de PLA circulaires de plusieurs dizaines de µm de diamètre et de 80 nm d'épaisseur, retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS
PLA 90k	Domaines discrets de PS de 500 nm à 3,5 µm de diamètre et de 150-230 nm d'épaisseur, dispersés dans une matrice de PLA de 125 nm d'épaisseur. D'un point de vu macroscopique : répartition hétérogène avec de nombreux domaines secondaires entre les principaux et regroupement en cellules polygonales très marqué Domaines discrets circulaires de PS dispersés dans une matrice continue de PLA	Matrice de PS d'épaisseur variable de 250-400 nm présentant des domaines discrets de PLA allongés de plusieurs centaines de µm de longueur et de 100 nm d'épaisseur, retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS	Matrice de PS d'épaisseur variable de 250-350 nm présentant des domaines discrets de PLA circulaires de plusieurs dizaines de µm de diamètre et de 100 nm d'épaisseur, retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS

Butan-2-one

Tableau n°AI-5 : Descriptions des films de PS/PLA/butan-2-one pour les trois masses molaires de PS et les trois masses molaires de PLA

	PS 35k	PS 192k	PS 350k
PLA 10k	Domaines discrets de PS de 430 nm à 1,3 µm de diamètre, parfois accolés et de 150-180 nm d'épaisseur, dispersés dans une matrice de PLA de 85 nm d'épaisseur. D'un point de vue macroscopique : répartition plutôt homogène sans domaines secondaires entre les principaux et sans regroupement en cellules polygonales marqué Domaines discrets circulaires de PS dispersés dans une matrice continue de PLA	Matrice de PS d'épaisseur variable de 300-350 nm de faible largeur (5 à 10 µm) avec des domaines discrets de PLA de plusieurs dizaines de µm de diamètre et de 30 nm d'épaisseur retirés après l'extraction à l'AA. Nombreux petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS	Matrice de PS d'épaisseur variable de 320-360 nm de faible largeur (5 à 10 µm) avec des domaines discrets de PLA de plusieurs dizaines de µm de diamètre et de 40 nm d'épaisseur retirés après l'extraction à l'AA. Nombreux petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS
PLA 30k	Domaines discrets de PS de 300 nm à 2,5 µm de diamètre et de 140-230 nm d'épaisseur, dispersés dans une matrice de PLA de 125 nm d'épaisseur. D'un point de vue macroscopique : répartition hétérogène avec quelques domaines secondaires entre les principaux et regroupement en cellules polygonales un peu marqué Domaines discrets circulaires de PS dispersés dans une matrice continue de PLA	Matrice de PS d'épaisseur variable de 280-420 nm présentant des domaines discrets de PLA circulaires de plusieurs dizaines de µm de diamètre et de 60 nm d'épaisseur retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS	Matrice de PS d'épaisseur variable de 180-420 nm présentant des domaines discrets de PLA circulaires de plusieurs dizaines de µm de diamètre et de 60 nm d'épaisseur retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS
PLA 90k	Domaines discrets de PS de 300 nm à 3 µm de diamètre et de 140-230 nm d'épaisseur, dispersés dans une matrice de PLA de 125 nm d'épaisseur. D'un point de vue macroscopique : répartition hétérogène avec quelques domaines secondaires entre les principaux et regroupement en cellules polygonales marqué Domaines discrets circulaires de PS dispersés dans une matrice continue de PLA	Matrice de PS d'épaisseur variable de 160-350 nm présentant des domaines discrets de PLA circulaires de plusieurs dizaines de µm de diamètre et de 80 nm d'épaisseur retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS	Matrice de PS d'épaisseur variable de 310-360 nm présentant des domaines discrets de PLA circulaires de plusieurs dizaines de µm de diamètre et de 70 nm d'épaisseur retirés après l'extraction à l'AA. Petits domaines discrets de PS dispersés dans les domaines de PLA Matrice de PS perforée de larges domaines discrets de PLA dans lesquels sont dispersés des résidus de PS

II- Variation de la vitesse de rotation du spin-coater sur la morphologie pour le mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone 30 mg/mL

Le mélange PS 350k 70%*m.*/PLA 90k 30%*m.*/cyclohexanone 30 mg/mL est sélectionné car il permet d'élaborer des matrices perforées homogènes après l'extraction du PLA à l'AA. L'effet d'un paramètre aisément contrôlable a été étudié : la vitesse de rotation du spin-coater lors du dépôt de la solution de mélange de polymères. Selon la littérature, l'épaisseur du film et les diamètres des ouvertures sont réduits avec l'augmentation de la vitesse de rotation [Vital 2017]. Quatre vitesses de rotation ont été étudiées en sus de la vitesse standard à 3000 rpm : 1 000 rpm, 2 000 rpm, 4 000 rpm et 5 000 rpm. Les images optiques des films obtenus après les dépôts et ensuite après l'extraction du PLA à l'AA sont recensées en Figure n°AII-1

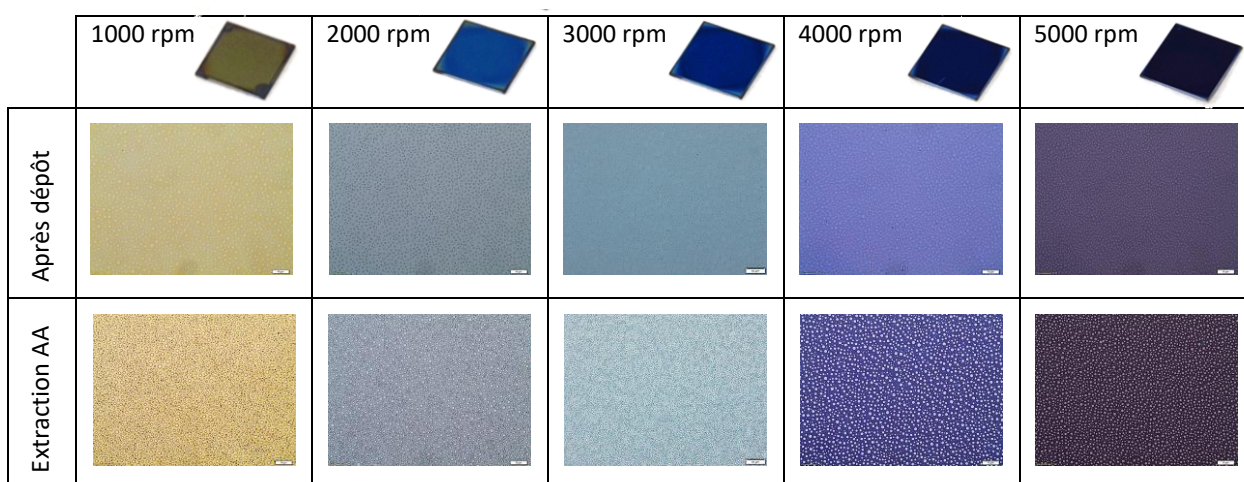


Figure n° AII-1 : Photographies des échantillons entiers après dépôt et images optiques des films issus du mélange PS 350k/70% *m.*/PLA 90k 30% *m.*/cyclohexanone 30 mg/mL déposé à différentes vitesses de rotation du spin-coater, après dépôt et après extraction sélective du PLA, échelle 10 μ m.

L'effet de la vitesse de rotation du spin-coater est visible à l'œil nu via un changement de couleur notable des échantillons, synonyme de changement d'épaisseur. Ce changement de couleur se confirme par microscopie optique (Figure n°AI-1). L'épaisseur mesurée en microscopie AFM est présentée en Figure n°AII-2.

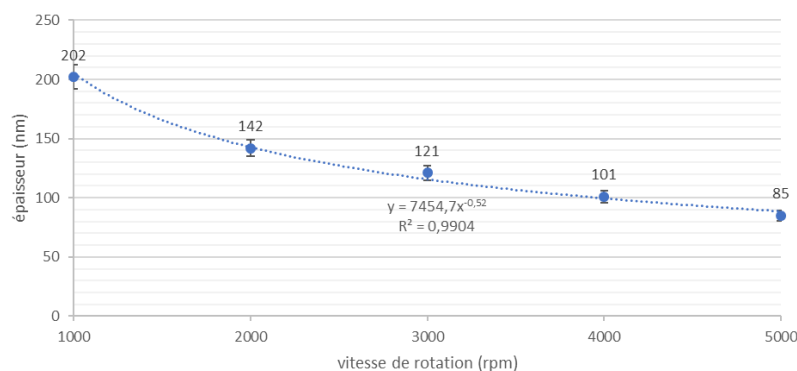


Figure n°AII-2 : Épaisseur moyenne mesurée de films de PS 350k 70% *m.*/PLA 90k 30% *m.*/cyclohexanone 30 mg/mL en fonction de la vitesse de rotation du spin-coater

Le changement de couleur des films est bien accompagné par une réduction de l'épaisseur des films. La réduction d'épaisseur suit une loi en puissance et correspond à l'inverse de la racine carré de la vitesse de rotation (Figure n°AII-2) en équation II-14 [Sukanek 1991 ; Chang *et al.* 2005].

L'imagerie optique ne permet pas de caractériser un changement sur le diamètre des ouvertures. La microscopie AFM a donc été employée. Etant donnée que les épaisseurs des films obtenues sont différentes, l'échelle de hauteur des images AFM n'est pas la même pour toutes les images de la Figure n° AII-3. A noter que quelques impuretés se sont déposées sur les échantillons à 2 000 rpm et 5 000 rpm après extraction mais cela n'empêche pas de caractériser les ouvertures des masques.

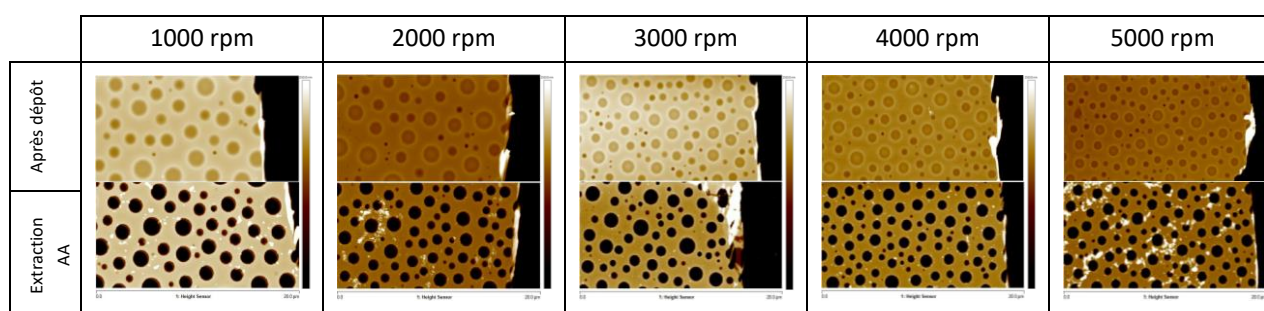


Figure n° AII-3 : Images AFM du système PS 350k 70% m./PLA 90k 30% m./cyclohexanone 30 mg/mL déposé à différentes vitesses de rotation du spin-coater, avant et après extraction sélective du PLA, échelle de hauteur 250 nm pour 1000, 2000 et 3000 rpm et 150 nm pour 4000 et 5000 rpm.

Le diamètre moyen des ouvertures et l'écart type ont été mesurés par traitement d'image et sont recensés dans la Figure n°AII-3 en fonction de la vitesse de rotation du spin-coater.

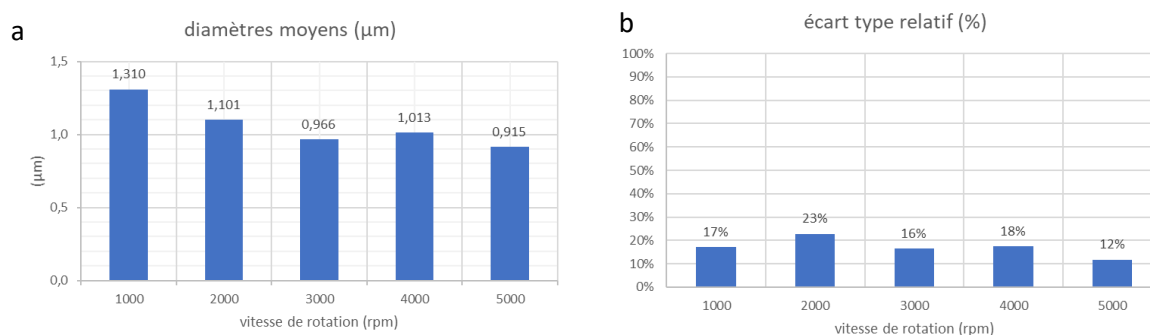


Figure n° AII-4 : a) Diamètre moyen des ouvertures (μm) et b) écart type relatif (%) en fonction de la vitesse de rotation du spin-coater (rpm).

Les diamètres moyens diminuent globalement avec l'augmentation de la vitesse de rotation du spin-coater (Figure n°AII-4 a) en accord avec la littérature [Vital 2017]. Les écarts-type relatifs sont compris entre 12 et 23% du diamètre moyen (Figure n°AII-4 b) et sont donc plutôt élevés. Il n'y a pas de changement notable de l'écart type relatif avec l'augmentation de la vitesse de rotation du spin-coater.

III- Variation des proportions et de la concentration sur la morphologie pour le mélange PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone

L'effet de la variation des proportions et de la concentration sur la morphologie des films a été étudiée pour le mélange PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone. Ces mélanges ont été sélectionnés pour l'élaboration des masques en chapitre V car ils permettent d'élaborer des matrices perforées. Les proportions massiques du PS et du PLA en mélange ont été modifiées de 70/30% à 80/20% et à 90/10%. La concentration a été réduite de 30 mg/mL à 20 mg/mL puis 10 mg/mL. Les surfaces des films obtenus à partir de ces solutions avant et après extraction sélective du PLA à l'AA ont été caractérisées par AFM et sont présentées en Figure n°AIII-1.

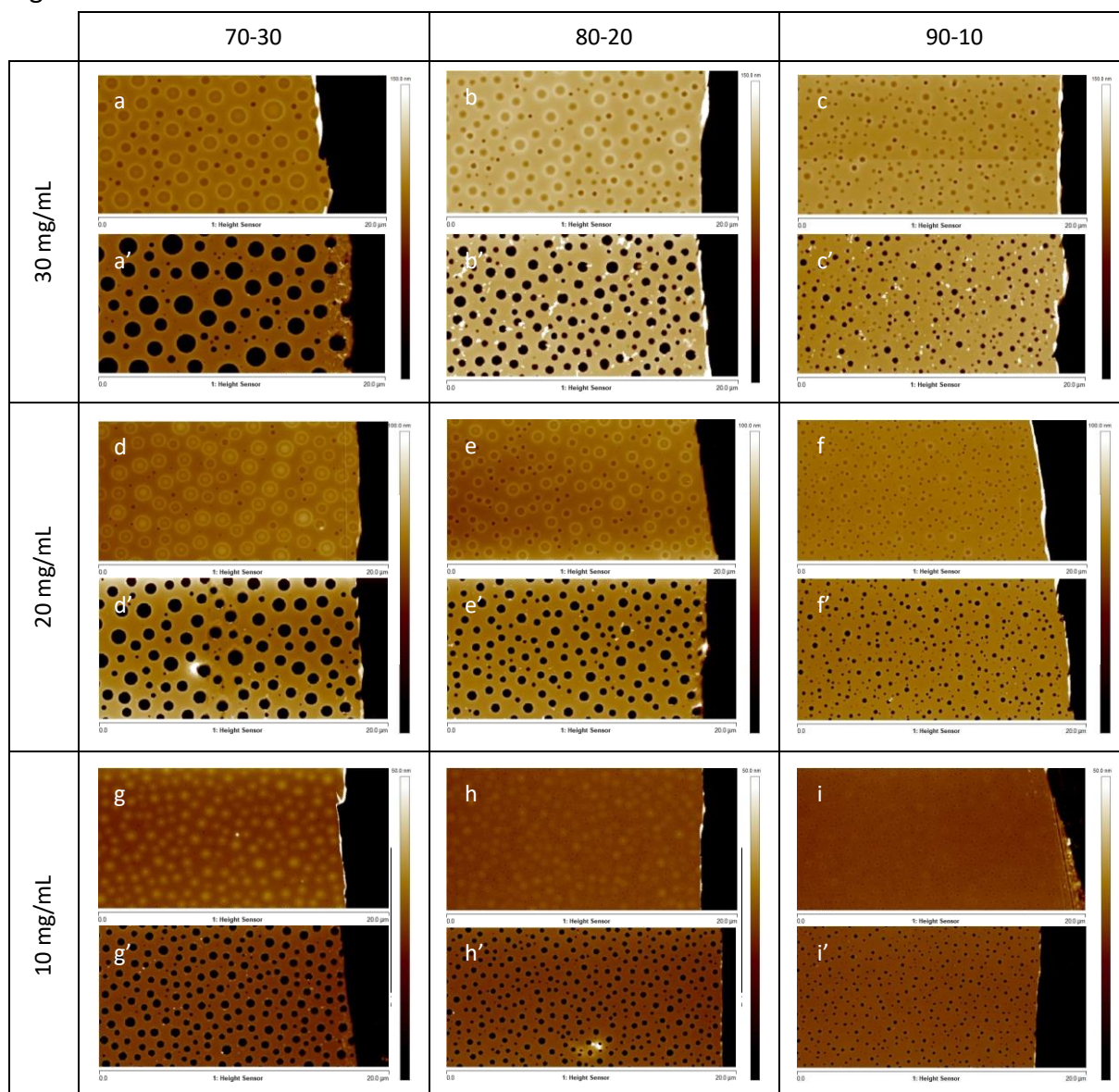


Figure n°AIII-1 : Images AFM 10 x 20 μm des films issus de mélanges PS 192k/PLA 90K/cyclohexanone en proportions massiques 70/30 % (a, d, g), 80/20% (b, e, h) et 90/10% (c, f, i), à la concentration 30 mg/mL (a, b, c), 20 mg/mL (d, e, f), 10 mg/mL (g, h, i) avant et après extraction sélective (') du PLA à l'AA. Echelles de hauteur (a, b, c) 150 nm et (d, e, f) 100 nm, (g, h, i) 50 nm

L'épaisseur des films a été mesurée à l'AFM et est représentée en fonction des proportions massiques et de la concentration du mélange (Figure n°AIII-2).

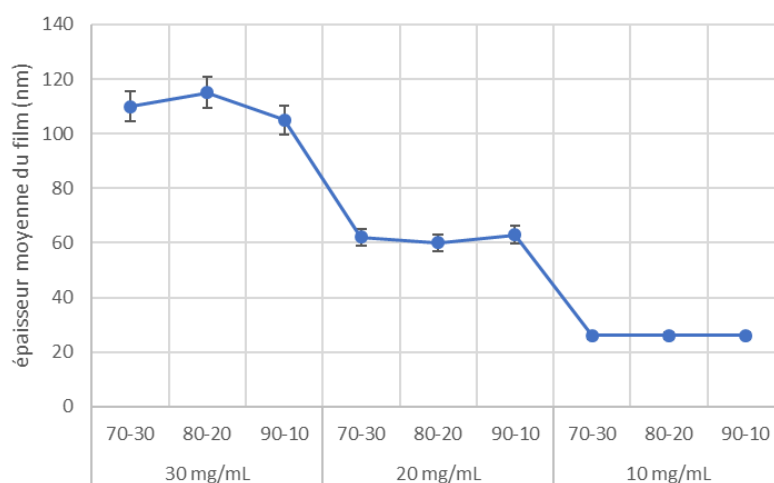


Figure n° AIII-2 : Épaisseur moyenne mesurée en fonction des proportions massiques et de la concentration du mélange de PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone.

Les neuf mesures d'épaisseurs répertoriées en Figure n°AII-2 forment trois plateaux correspondant aux trois concentrations étudiées. Comme attendu, la réduction de la concentration provoque la réduction de l'épaisseur du film. En passant d'une concentration de 30 mg/mL à 20 mg/mL, l'épaisseur diminue de près de 45% puis de près de 55% de nouveau en passant d'une concentration de 20 mg/mL à 10 mg/mL. Au total, une diminution de la concentration de 30 mg/mL à 10 mg/mL provoque une réduction de l'épaisseur de près de 70%. De plus, l'augmentation de la proportion massique de PS en mélange n'affecte pas significativement l'épaisseur du film.

L'épaisseur du film est donc principalement influencée par la concentration du mélange.

Les diamètres moyens et les écarts-type relatifs ont été calculés via un traitement d'image des images AFM et sont représentés en Figure n°AIII-3 en fonction des proportions massiques et de la concentration utilisées dans des mélanges PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone.

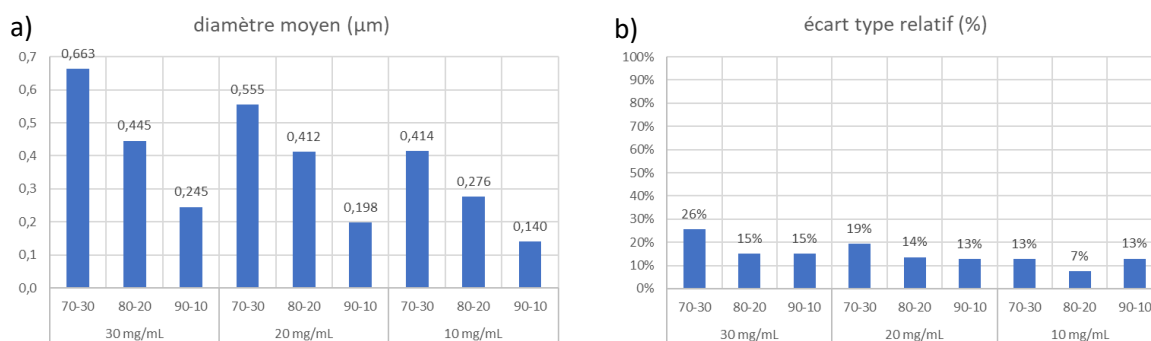


Figure n° AIII-3 : a) Diamètres moyens (μm) et b) écarts type relatifs (%) des ouvertures en fonction des proportions massiques et de la concentration utilisées pour le mélange PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone

La Figure n°AIII-3 a montre que le diamètre moyen des ouvertures est fortement réduit par l'augmentation de la proportion massique de PS. A concentration fixe, l'augmentation de la proportion de PS de 70 à 80% réduit de près de 30% le diamètre moyen puis de près de 45% en augmentant la proportion de PS de 80 à 90%. Au total, augmenter la proportion de PS de 70 à 90% permet de réduire le diamètre moyen de près de 65% à concentration fixe. De façon similaire, à proportions massiques fixes, la réduction de la concentration de 30 mg/mL à 20 mg/mL permet de réduire le diamètre moyen des ouvertures de 7 à 19% puis de près de 30% en réduisant la concentration de 20 mg/mL à 10 mg/mL. Au total, la réduction de 30 mg/mL à 10 mg/mL permet de réduire le diamètre moyen des ouvertures d'environ 40%. Enfin, l'augmentation de la proportion massique de PS ou la réduction de la concentration de la solution n'influence pas significativement l'écart type relatif des diamètres en Figure n°AIII-3 b.

L'augmentation de la proportion de PS permet ici de réduire plus fortement le diamètre moyen des ouvertures que la réduction de la concentration. En combinant l'augmentation de la proportion de PS et la réduction de la concentration de la solution, le diamètre moyen des ouvertures est réduit de 663 nm à 140 nm soit près de 80%.

IV- Variation des proportions et de la concentration sur la morphologie pour le mélange PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle

Le mélange PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle a été sélectionné car il permet d'obtenir des domaines discrets homogènes faiblement dispersés d'un diamètre moyen de 885 nm. Des variations de ce mélange ont été réalisées dans le but de réduire le diamètre moyen de ces domaines discrets. Une réduction du diamètre moyen jusqu'à des dimensions biocompatibles pourrait permettre à la gravure du silicium au travers de masques polymères élaborés par SPIES, d'accéder à de nouvelles applications biomédicales.

La concentration du mélange a été d'abord modifiée de 30 mg/mL à 20 mg/mL. Les proportions du PS et du PLA en mélange ont été ensuite modifiées de 70/30% m. à 60/40% m. Enfin, la combinaison des deux modifications a été réalisée. Les images AFM après l'extraction sélective du PLA et avec un retrait des domaines en partie droite afin d'avoir un niveau de référence sont recensées en Figure n°AIV-1.

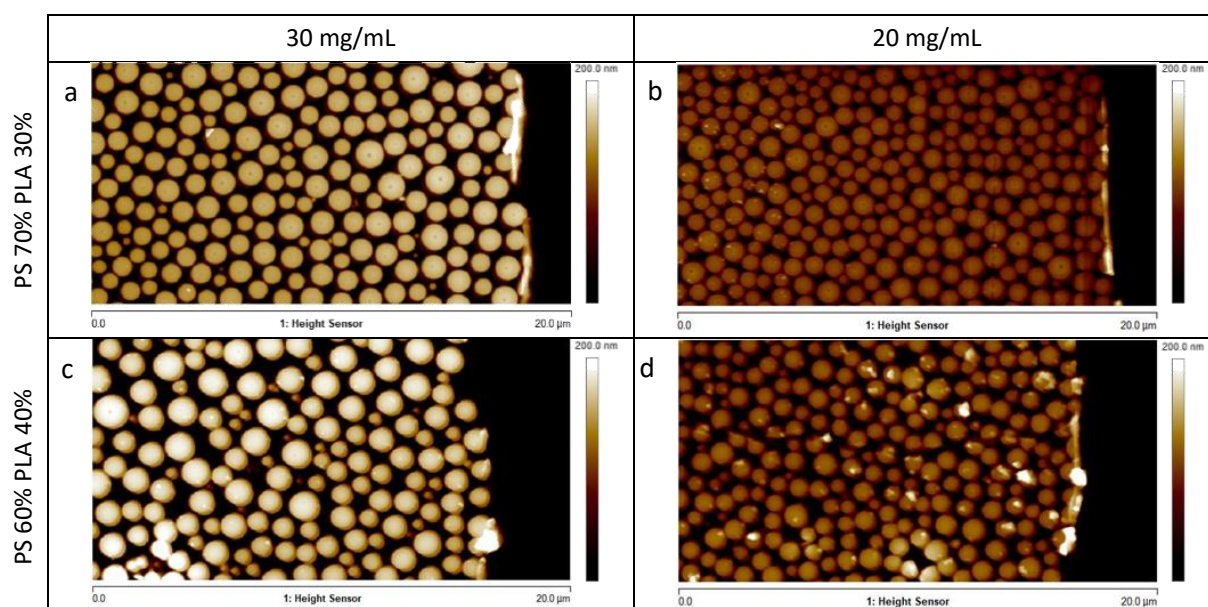


Figure n° AIV-1 : Images optiques échelle 10 µm et AFM 10 x 20 µm des mélanges de polymères PS 35k-PLA 10k en proportions massiques a et b) 70/30% et c d) 60/40%, solubilisés dans l'acétate d'éthyle en concentration massique a et c) 30mg/mL b et d) 20mg/mL, après extractions sélective du PLA à l'AA. Echelle de hauteur 200 nm.

Les diamètres moyens des domaines discrets issus de ces mélanges ont été mesurés par un traitement d'image. Les écarts-type ont également été calculés.

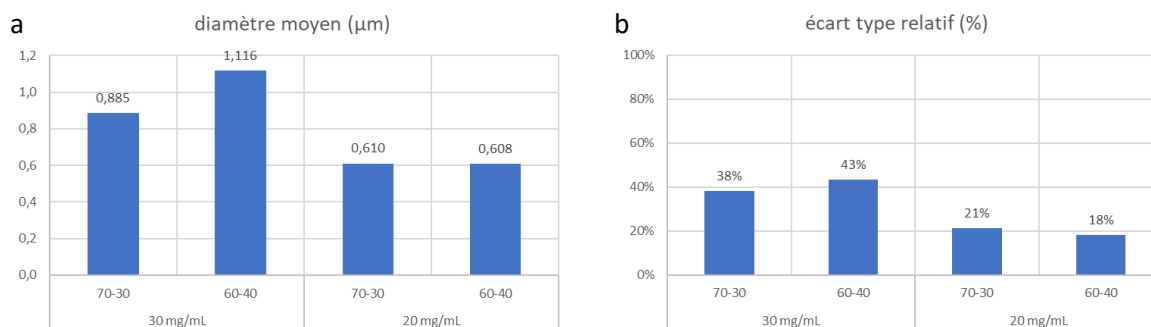


Figure n° AIV-2 : Diamètres moyens (µm) (a) et écarts-type relatif (%) (b) en fonction des proportions massiques de PS et de PLA et de la concentration pour un mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle.

La Figure n°AIV-2 montre que la réduction de la concentration provoque comme attendu, une réduction du diamètre moyen des domaines de 0,885 µm à 0,610 µm. L'écart type est de même réduit de 38 à 21% (Figure n°AIV-2 b). En revanche, la diminution de la proportion massique de PS dans le mélange de 70 à 60% pour une même concentration, provoque une augmentation du diamètre moyen de 0,885 µm à 1,116 µm. L'écart type est de même augmenté de 38 à 43% avec cette diminution de la proportion massique du PS en mélange. Lorsque la concentration et la proportion massique du PS sont diminuées, le diamètre moyen et l'écart-type obtenus sont similaires au diamètre moyen et à l'écart type obtenus avec uniquement la réduction de la concentration.

La réduction de la concentration semble être le moyen le plus efficace pour réduire le diamètre moyen des domaines discrets de PS pour un mélange de PS 35k/PLA 10k/acétate d'éthyle.

V- Essais de gravures électrochimiques à travers le masque de PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone

Des tests de gravure électrochimique ont été menés sur des films issus du mélange de PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone dans des conditions identiques aux gravures faites avec le masque issu du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone dans le chapitre V (Figure AV-1). L'électrolyte est composé à 5% de HF et la densité de courant appliquée est de 7,6 mA/cm² 20% du Jps. Le substrat de silicium utilisé est un substrat de type p⁺ avec une résistivité de 0,01-0,02 Ω.cm et une orientation cristalline <100>.

De la même manière que pour le système PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone, des post-traitements ont également été effectués sur les films issus du mélange PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone. Les conditions de ces traitements ont néanmoins été adaptées et sont fixées comme étant intermédiaires entre le début d'un changement de topographie du film et le début du démouillage. Le premier traitement est une exposition à des vapeurs de THF pendant 4 min. Le second traitement est un recuit thermique à 140°C pendant 5 min après l'extraction sélective du PLA à l'acide acétique (AA). Enfin, le dernier traitement combine les deux précédents avec une exposition à des vapeurs de THF puis un recuit thermique après l'extraction sélective du PLA. La topographie des films après ces traitements est caractérisée par AFM en Figure n°AV-2.

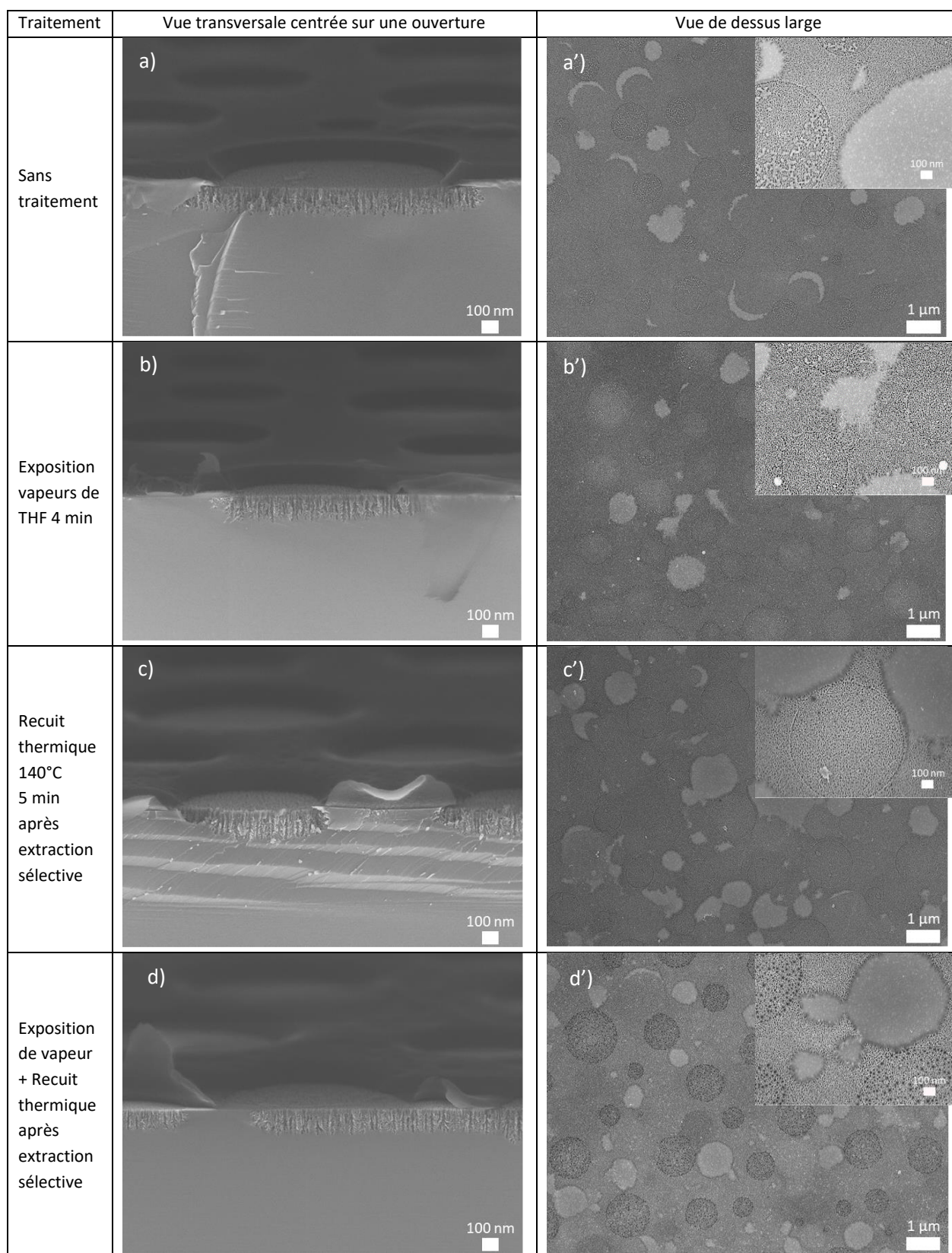


Figure n°AV-1 : Images MEB (a, b, c et d) transversales inclinées centrées sur une ouverture du masque et (a', b', c' et d') en vue de dessus après retrait du polymère après gravure électrochimique au travers de masques issus du mélange de PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone après différents traitements et inclusion à plus fort grossissement.

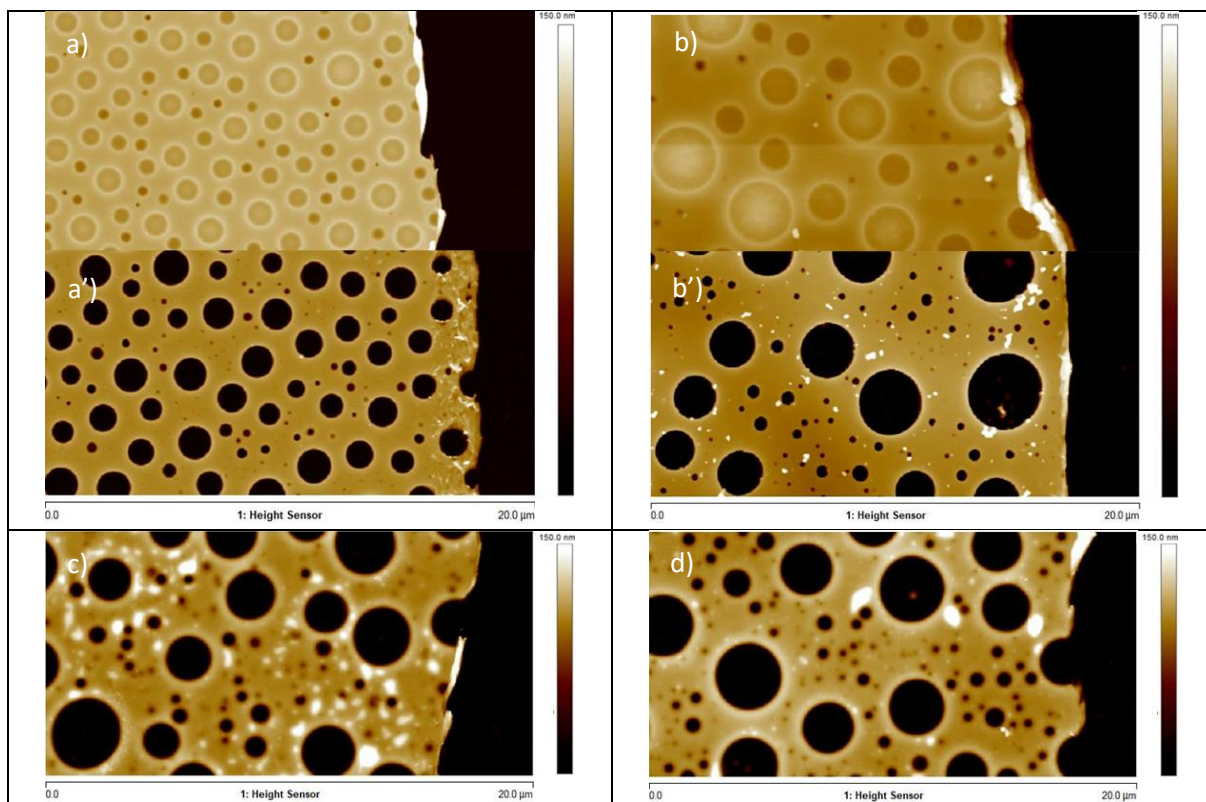


Figure n°AIV-2: Images AFM 20 x 10 μm des masques issus du mélange PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone avec quatre conditions : a) pas de traitement et a') extraction sélective du PLA, b) exposition vapeurs de THF 4 min et b') extraction sélective du PLA, c) recuit 140°C 5 min après l'extraction sélective du PLA et d) exposition vapeurs de THF 4 min + recuit 150°C 5 min après l'extraction sélective du PLA, échelle de hauteur 150 nm.

Les traitements ont principalement pour effet d'élargir des domaines principaux (Figure n°AV-2 b, c et d). De manière analogue aux films issus du mélange PS 350k/PLA 90k/cyclohexanone, le recuit thermique a pour effet d'affaisser les bords des ouvertures et former de petites cavités à la surface du masque (Figure n°AV-1 c et d).

Il est difficile d'évaluer l'efficacité du masque par la seule évaluation des images MEB en vue transversale (Figure n°AV-1 colonne gauche). Cette évaluation est complexifiée par ailleurs par le caractère souple du masque qui s'étire et s'étend sur la partie clivée de l'échantillon (Figure n°AV-1 b et c). L'efficacité de ce masque et des traitements sont donc évalués par une analyse de la surface du substrat après gravure électrochimique et retrait du masque. Le masque est retiré par un rinçage au chlorobenzène et les zones non-poreuses en surface sont quantifiées par un traitement d'image.

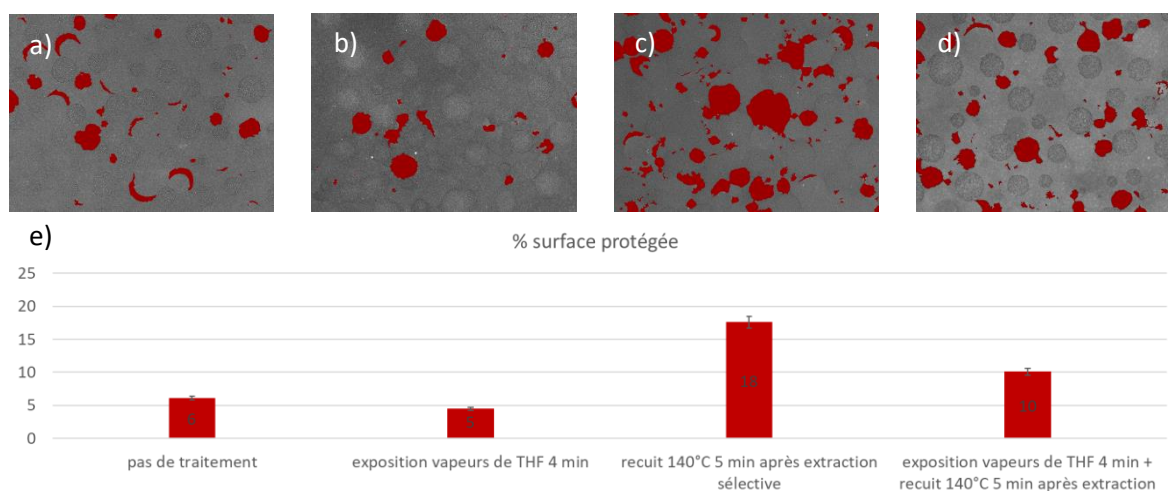


Figure n°AV-3 : Seuillage des images MEB en vue de dessus par traitement d'image des images en vue de dessus des surfaces du substrat après gravure et retrait de masques, issus du mélange de PS 192k/PLA 90k/cyclohexanone et ayant subi différents traitements : a : pas de traitement, b : exposition vapeurs de THF 4 min, recuit 150°C 8min après extraction sélective du PLA, d : exposition vapeurs de THF 4 min + recuit 150°C 5 min après extraction sélective du PLA.

La Figure n°AV-3 montre que le masque protégeant le plus le substrat est celui ayant subi un recuit thermique avec une protection de 18% du substrat. L'exposition à des vapeurs de THF seule ou combinée à un recuit thermique n'augmente pas ou peu la proportion de surface protégée. L'exposition à des vapeurs de THF ne semble pas ou peu, purifier les domaines en redonnant de la mobilité aux chaînes de polymères et ne conduit donc pas ou peu à une réduction de la séparation de phase secondaire. La cyclohexanone s'évaporant lentement, il est possible que la morphologie obtenue par SPIES ait atteint un équilibre thermodynamique. L'exposition à des vapeurs de THF n'aurait alors aucun effet.

Références des annexes

- Chang, Chao-Ching, Chia-Ling Pai, Wen-Chang Chen, and Samson A. Jenekhe. 2005. 'Spin Coating of Conjugated Polymers for Electronic and Optoelectronic Applications'. *Thin Solid Films* vol.479 n.1–2 p.254–60.
- Sukanek, Peter C. 1991. 'Dependence of Film Thickness on Speed in Spin Coating'. *Journal of The Electrochemical Society* vol.138 n.6 p.1712.
- Vital, Alexane. 2017. 'Elaboration de masques nano poreux de polymères et gravure profonde du silicium', PhD Thesis, Université d'Orléans.

Lisa MONNIER

Elaboration de masques polymères pour la localisation du silicium poreux

Résumé :

Ces travaux portent sur la localisation de la gravure du silicium au moyen de masques polymères résistants à l'acide fluorhydrique, indispensable à la formation du silicium poreux par gravure électrochimique ou par gravure chimique catalysée par métal (MaCE). Pour ce faire, nous avons exploré une méthode d'élaboration des masques « tout-chimie » : la séparation de phases induite par évaporation du solvant (SPIES) dans un mélange de polymères déposé par spin-coating suivie d'une extraction sélective. L'objectif est de réaliser des masques de gravure du silicium sans avoir recours à une étape plasma et présentant des ouvertures sub-micrométriques.

Cette méthode bien que rapide et facile à mettre en œuvre, met en compétition des phénomènes thermodynamiques et cinétiques complexes déterminant la morphologie finale (*i.e.* après séchage) des films polymères. La compréhension des mécanismes mis en jeu et le choix judicieux des paramètres expérimentaux ont permis de réaliser des matrices polymères perforées régulièrement mais également des domaines discrets avec des dimensions sub-micrométriques.

Des gravures électrochimiques du silicium ont été réalisées à travers ces masques en optimisant la densité de courant et la composition de l'électrolyte. Le caractère protecteur des masques a été évalué et a mis en évidence le fait que la séparation de phases secondaire inhérente à la méthode de structuration des masques, peut créer des chemins de percolation que peut emprunter l'électrolyte et le courant électrique et réduire l'imperméabilité du masque. Bien que le caractère protecteur des masques soit limité pour la gravure électrochimique, ils se révèlent prometteurs pour la formation de silicium poreux par MaCE. Ce procédé a été mis en œuvre par argent et par or au travers des masques et a permis de structurer des micro-colonnes et des micro-piliers ouvrant la méthode SPIES à de nouvelles applications.

Mots clés : chimie des matériaux, polymère, film mince, gravure électrochimique du silicium, gravure chimique du silicium catalysée par métal

Elaboration of polymer masks for the localisation of porous silicon

Summary:

This work deals with the localisation of silicon etching by using polymer masks resistant to hydrofluoric acid, which is indispensable for the formation of porous silicon by electrochemical etching or metal-assisted chemical etching (MaCE). For this purpose, we explored for producing "all-chemical" masks: solvent evaporation-induced phases separation (SEIPS) in a spin-coated polymer blend followed by selective extraction. The main objective is to produce silicon etching masks without the need for a plasma step with sub-micrometre apertures.

Although this method is quick and easy to implement, it involves complex thermodynamic and kinetic phenomena in competition that determine the final morphology (*i.e.* after drying) of the polymer films. By understanding the mechanisms involved and choosing the right experimental parameters, we were able to produce regularly perforated polymer matrices as well as discrete domains with sub-micrometric dimensions.

Electrochemical etchings of silicon were performed through these masks by optimising current density and electrolyte composition. The protective property was assessed, highlighting the fact that the secondary phase separation, inherent in the mask structuring method, can create percolation paths. The electrolyte and the electric current can flow through those percolation paths, reducing the impermeability of the mask. Although the protective property of the masks is limited for electrochemical etching, they are promising for the formation of porous silicon by MaCE. The process has been implemented using silver and gold through the masks and enables micro-columns and micro-pillars to be structured, opening up the SPIES method new applications.

Keywords: materials chemistry, polymer, thin film, electrochemical silicon etching, metal-assisted chemical etching of silicon



ICMN - UMR 7374 CNRS - Université d'Orléans,
1b rue de la Ferollerie - CS 40059 - 45071 Orléans Cédex – France



GREMAN - UMR 7347 CNRS - Université de Tours,
10 rue Thalès de Milet - CS 97155 - 37071 Tours Cedex 2 - France

