

Mesure de viscosité de films de polymère confinés sub-100 nm

Tanguy Lévéder, Laurent Davoust, Stéfan Landis

▶ **To cite this version:**

Tanguy Lévéder, Laurent Davoust, Stéfan Landis. Mesure de viscosité de films de polymère confinés sub-100 nm. CFM 2007 - 18ème Congrès Français de Mécanique, 2007, Grenoble, France. hal-00266817

HAL Id: hal-00266817
https://hal.science/hal-00266817

Submitted on 7 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mesure de viscosité de films de polymère confinés sub-100 nm

Tanguy Lévéder [1], Laurent Davoust [2] et Stefan Landis [1]

[1] CEA/LETI/D2NT – Minatec, 17, rue des martyrs, 38054 Grenoble
[2] LEGI/ENSHMG, Domaine Universitaire, BP 53, 38041 Grenoble
email : tanguy.leveder@cea.fr

Résumé :

Ce travail est une première approche de la mesure de viscosité de films de polymères ultraminces (sub-100 nm). Différentes hypothèses usuelles de rhéologie macroscopique sont confrontées aux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de la lithographie par nanoimpression. Une loi originale de dépendance de la viscosité avec l'épaisseur d'un film de polymère confiné est proposée.

Abstract :

This work aims at presenting a new technique devoted to measure the bulk viscosity of ultra-thin polymer layers. Usual rheological assumptions are confronted with profilometry experimental data from nanoimprint lithography process. An original viscosity law, which involves a dependence on the layer thickness for such a confined configuration, is put forward.

Mots-clefs : viscosité, couche mince, polymère, nanofluidique

1 Introduction

L'utilisation de polymères en couche mince a pris une grande ampleur dans de nombreux secteurs industriels comme la microélectronique, la nanofabrication, les peintures ou vernis, la pharmacie ou les verres. Avec le besoin constant de réduction d'échelles se pose à présent le défi de mieux comprendre les phénomènes physiques émergeant au sein des couches de polymère ultraminces (épaisseurs sub-100 nm).

Ce travail s'inscrit dans une démarche de compréhension de l'écoulement d'une phase liquide de polymère durant un procédé de lithographie par nanoimpression. Ce procédé est essentiellement un emboutissage très localisé d'un polymère porté au-dessus de sa température de transition vitreuse.

2 Section expérimentale

2.1 Procédé étudié

La lithographie par nanoimpression (NIL) est un procédé de nanofabrication visant à transférer des motifs de silicium dans une couche de polymère à l'état liquide (Schift 2003). Un moule de silicium est d'abord préparé, il s'agit d'un disque monocristallin de 200 mm de diamètre et de 725 µm d'épaisseur. De manière standard, les motifs formés ont des dimensions horizontales de quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres et des profondeurs de l'ordre de la centaine de nanomètres. La couche de polymère dans laquelle est pressée ce moule est déposée sur un substrat de silicium identique au moule, mais sans motif. Ce dépôt s'effectue par centrifugation (*spin-coating*) et permet d'atteindre des épaisseurs nanométriques extrêmement uniforme (<1 nm de variation) sur l'ensemble du substrat.

Le procédé de NIL thermique (Chou *et al.*, 1995) se décompose en trois étapes principales : le chauffage, le pressage et le refroidissement - démoulage (figure 1).

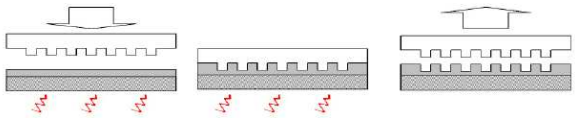


FIG. 1 : Etapes classiques d'une lithographie par nanoimpression.

Plusieurs facteurs rendent difficile la simulation de ce procédé. D'un point de vue hydrodynamique, l'écoulement alterne entre des zones intensément confinées, soumises à un haut niveau de contraintes, et des zones à surface libre. De nombreux travaux ont montré une influence de l'épaisseur sur les caractéristiques physiques des matériaux y compris les caractéristiques mécaniques (Masson *et al.*, 2002, Li *et al.*, 2005). Ces modifications sont essentiellement attribuées à la présence d'une interface solide (silicium par exemple) qui interagit suffisamment avec la couche mince pour que ses propriétés volumiques en soient affectées (forces de London-Van der Waals, électrostatique…etc). Toutefois ces travaux ne portent pas sur le cas d'une couche mince prise en sandwich entre deux parois solides (effet d'un confinement). Afin de comprendre l'écoulement d'un film de polymère pendant un pressage, nous cherchons à mesurer sa viscosité *in situ*. Pour cela, nous proposons une technique de caractérisation originale pendant l'évolution d'un film confiné.

2.2 Principe expérimental

La viscosité dynamique d'un matériau est définie comme le rapport entre taux de contrainte et taux de cisaillement. Nous connaissons l'effort appliqué sur le polymère par nos deux parois parallèles et nous pouvons mesurer la vitesse d'écrasement d'une épaisseur connue de matériau. En se plaçant dans une géométrie adéquate, il est possible de décrire simplement l'écoulement et d'identifier la viscosité. Nous pressons des réseaux de lignes (largeur : l=1 µm, longueur : L=5 mm) de profondeur 480 nm et de période 8 µm. Chaque réseau contient 6250 lignes ; un moule comporte 31 réseaux (figure 2).

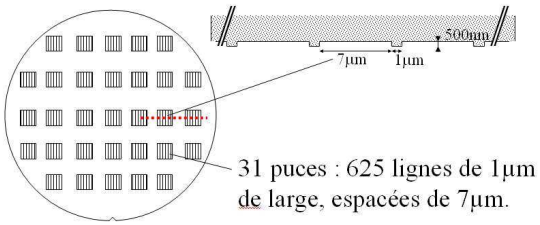


FIG. 2 : Schéma d'un moule.

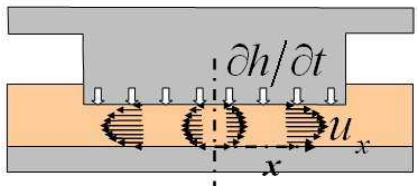


FIG. 3 : Géométrie étudiée.

La petitesse du rapport d'aspect l/L de chaque ligne permet un modèle 2-D (figure 3). Nous ne considérons donc que la dimension verticale z suivant l'épaisseur du polymère et latérale x suivant l'écoulement. Le rapport entre la largeur des lignes et leur espacement permet aux zones pressées de ne pas interférer. Ainsi isolées, l'étude d'une seule zone suffit. Enfin la relative densité des réseaux permet de ne pas presser trop vite la couche de polymère et donc de se placer à un point de fonctionnement où les grandeurs sont mesurables avec les moyens expérimentaux dont nous disposons.

Expérimentalement, les pressages sont effectués à l'aide d'un équipement EVG 520® HE. Cette presse asservit des efforts jusqu'à 40kN sur un disque de 200mm de diamètre sous un vide maximum de 2.10^{-5} bar ; la température peut être asservie jusqu'à 350 °C. Les pressages sont donc effectués sous vide (p_∞ = 2.10^{-4} bar) à 10kN et à 3 températures : 100 °C, 115 °C et 130 °C. Les 10 kN correspondent à un effort moyen de 3.18 bar sur la plaque et de 25.5 bar sur les zones pressées, puisque l'effort est transmis au polymère sur 1/8^{e} de la surface solide. Les temps de pressage ont été échelonnés de 30 s à 600 s, ce qui permet d'accéder à la dynamique

de l'enfoncement. A la fin de chaque pressage, lorsque la contrainte sur le polymère est relâchée, une trempe est effectuée de manière à figer la couche de polymère.

La mesure d'épaisseur du film polymère, et donc la caractérisation de son évolution temporelle, reliée à la vitesse d'enfoncement, est effectuée en deux étapes. La première est préalable au pressage : après centrifugation de la résine, l'épaisseur initiale est mesurée par ellipsométrie. Dans cette étude, deux épaisseurs initiales de polymère ont été utilisées : 100 nm et 200 nm. La conservation du volume est largement validée au cours du procédé de nanoimpression (Landis *et al.*, 2006). Connaissant la profondeur imprimée par le moule, il est donc possible d'accéder à l'épaisseur résiduelle par simple soustraction. La profondeur imprimée est mesurée au travers de tout le réseau grâce à un profilomètre KLA Tencor HRP340 qui permet d'accéder à une résolution verticale de ± 1 nm pour chaque ligne mesurée. Cette méthode rapide et simple à mettre en œuvre a été confirmée localement par des mesures de microscopie à force atomique (AFM) dont la sonde locale est beaucoup plus précise (figure 4). L'AFM utilisé ici est un modèle Veeco Dimension X3D.

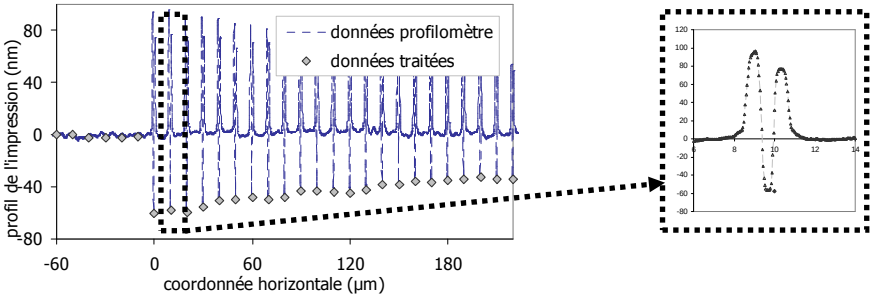


FIG. 4 : Profilométrie AFM après pressage d'un film de polymère.

Trois balayages complets de chaque réseau imprimé permettent d'obtenir une bonne uniformité au centre du réseau ainsi qu'une bonne répétabilité des mesures d'épaisseur et de vitesse (figure 5).

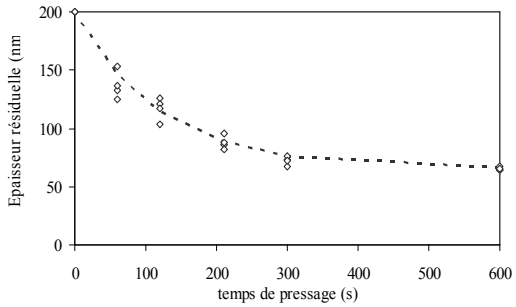


FIG. 5-1 : Evolution de l'épaisseur résiduelle au cours d'un pressage à 130 °C.

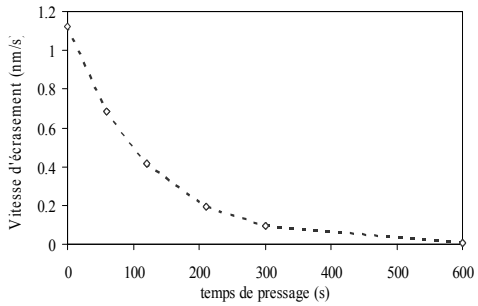


FIG. 5-2 : Evolution de la vitesse d'écrasement au cours d'un pressage à 130 °C.

Le polymère utilisé dans cette étude est une résine commerciale de chez *Sumitomo Resist*, la NEB 22A, dont la matrice est un polyhydroxystyrène de poids moléculaire 3 kDa environ. La température de transition vitreuse de ce polymère est Tg = 80 °C, les pressages ont donc été effectués jusqu'à 50 °C au-dessus de Tg.

3 Modélisation

La modélisation de l'écoulement durant le pressage repose sur l'incompressibilité du matériau (eq. 1), validée expérimentalement, et l'équation de Stokes (eq. 2) associée à son

caractère rampant. Afin de confirmer la présence d'un écoulement rampant, le nombre de Reynolds est évalué *a maxima*, $\mathrm{Re} = \frac{\rho \cdot U \cdot L}{\eta} \approx \frac{1 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-6}}{10^{7}} \approx 10^{-21}$, où ρ est la densité du matériau, η sa viscosité dynamique, U et L, la vitesse et la longueur caractéristiques de l'écoulement. Le but étant de mesurer la viscosité, il peut sembler incohérent de commencer par quantifier Re. Mais compte tenu de son ordre de grandeur, on peut légitimement penser que l'hypothèse est valide. On sait de plus que l'écoulement est 2-D et nous poserons à l'instar de Laun *et al.* (1999) que la composante verticale de la vitesse est invariante selon la coordonnée horizontale (eq. 3).

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \quad \text{(eq. 1)} \qquad \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \quad \text{(eq. 2)} \qquad \vec{u} = \begin{vmatrix} u_x(x,z,t) \\ u_z(z,t) \end{vmatrix} \quad \text{(eq. 3)}$$

Par intégration de l'équation de continuité (1) sur la composante z, on peut écrire :

$$u_x(x,z,t) = x \cdot g(z,t) \quad \text{(eq. 4)}.$$

3.1 Glissement pariétal

La première hypothèse que nous allons chercher à valider est celle de l'adhérence du film polymère aux parois (Migler *et al.*, 1993). Pour cela, nous supposons un comportement newtonien : $\tau_{xz} = \eta_0 \frac{\partial u_x}{\partial z}$. La substitution dans (eq. 2), une double intégration sur z puis sur x, ainsi que l'imperméabilité des parois permettent d'écrire :

$$p(x) = \frac{\eta_0 \cdot x^2}{z^2} \cdot \left(g(z) - g(0) - g'(0) \cdot z\right) + p(0).$$

Sachant que la pression ne varie que selon x et par symétrie par rapport à l'axe z=h/2, on peut écrire : $g(z) = \frac{c_1}{\eta_0} \cdot h^2 \cdot \left(\frac{z^2}{h^2} - \frac{z}{h}\right) + g(0)$.

La constante c_1 est déterminée en appliquant (eq. 1) sur un volume défini par le plan de symétrie du système, les deux parois, et un plan vertical en x : $Q = -\frac{dh}{dt} \cdot x = \int_0^h u_x(x,z)dz$. On en déduit *g(z)*. Il en découle : $p(x,h) = p_\infty - \frac{6\eta_0}{h^3} \cdot \left(g(0) \cdot h - \frac{dh}{dt}\right) \cdot \left(\frac{l^2}{4} - x^2\right)$.

Supposons l'existence d'un glissement pariétal et notons v_s la vitesse à la paroi en L/2, on a: $g(0) = g(h) = 2\frac{v_s}{l}$. L'effort exercé sur la paroi supérieure est : $F = \iint -p(h) + 2\eta_0 \left.\frac{\partial u_z}{\partial z}\right|_h$.

Par comparaison des ordres de grandeurs, on obtient $p(h) + 2\eta_0 \left.\frac{\partial u_z}{\partial z}\right|_h \approx p(h)$, car $l^2/h^3 >> 1$.

Ainsi : $F = \iint p(x)dxdy = L \cdot l \cdot \left(p_\infty - \frac{3}{4} \cdot \frac{\eta_0}{h^3} \cdot \left(\frac{2h}{l} v_s + \frac{dh}{dt}\right) \cdot l^2\right)$. On peut ainsi exprimer la vitesse de glissement pariétal : $v_s = c_2 \cdot h^2(t) - \frac{l}{2h(t)} \cdot \frac{dh}{dt}$, avec $c_2 = -\frac{2}{3} \cdot \frac{l^3}{\eta_0} \cdot \left(\frac{F}{L \cdot l} - p_\infty\right)$.

Les ordres de grandeur ($c_2 \cdot h^2(t) \approx 10^{-22}\, m.s^{-1}$ et $\frac{l}{2h(t)} \cdot \frac{dh}{dt} \approx 10^{-11}\, m.s^{-1}$) indiquent que si il existe, le glissement pariétal vaut : $v_s = -\frac{l}{2h(t)} \cdot \frac{dh}{dt}$, i.e. : $\mathrm{u_x}(\mathrm{x},\mathrm{z}) = \frac{\mathrm{x}}{\mathrm{h}} \cdot \left(-\frac{\mathrm{dh}}{\mathrm{dt}} \right)$.

On voit donc que si il existe, le glissement pariétal implique l'absence de tout gradient de vitesse dans une section verticale de l'écoulement, ce qui est bien au-delà de l'acceptation classique du glissement à la paroi comme le présente Brochard et De Gennes, 1992. En effet, au-delà de Tg, il nous semble improbable d'avoir un « écoulement bouchon » dans le cadre expérimental où nous travaillons. On a donc v_s=0 et $F = L \cdot l \cdot \left(p_\infty - \frac{3}{4} \cdot \frac{\eta_0}{h^3} \cdot \frac{dh}{dt} \cdot l^2 \right)$. (eq. 5)

3.2 Rhéofluidification en loi puissance

Comme Laun, 1999, nous écrirons, en acceptant l'hypothèse d'adhérence à la paroi, que $u_x(x,z) = \int_0^z \frac{\partial u_x(x,\xi)}{\partial \xi} d\xi$. La loi constitutive d'un écoulement rhéofluidifiant s'écrit, $\tau_{xz}(\dot{\gamma}) = \begin{cases} K \cdot \dot{\gamma}^n & si\ \dot{\gamma} \geq 0 \\ -K \cdot |\dot{\gamma}|^n & si\ \dot{\gamma} < 0 \end{cases}$, avec $\dot{\gamma} = \frac{\partial u_x}{\partial z}$. Sur l'intervalle, [0, h/2], $\frac{\partial u_x}{\partial z}$ est strictement croissante, on peut donc définir la fonction $\tau_{xz}^{-1}(\tau_0)$, réciproque de $\tau_{xz}(\dot{\gamma})$. On a alors :

$$u_x(x,z) = \int_{\tau(0)}^{\tau(z)} \tau_{xz}^{-1}(\varsigma) d\varsigma = \int_0^z \tau_{xz}^{-1}(\tau(x,\xi)) d\xi \qquad \text{(eq. 6).}$$

En notant U_{max}(x) le maximum atteint par le champ de vitesse horizontale en h/2, il vient par intégration de (eq. 6) : $u_x(x,z) = U_{\max}(x) \left(1 - |1 - 2 \cdot z/h|^{\frac{n+1}{n}} \right)$. Si comme en 3.1, on exprime la continuité sur un volume fictif, on a $\mathrm{u_x}(\mathrm{x},\mathrm{z}) = \frac{2\mathrm{n}+1}{\mathrm{n}+1} \cdot \frac{\mathrm{x}}{\mathrm{h}} \cdot \left(-\frac{\partial \mathrm{h}}{\partial \mathrm{t}} \right) \cdot \left(1 - \left| 1 - 2 \cdot \frac{\mathrm{z}}{\mathrm{h}} \right|^{\frac{\mathrm{n}+1}{\mathrm{n}}} \right)$. Pour évaluer l'effort entre fluide et paroi pressante, le champ de pression à la paroi supérieure doit être intégré. Les équations (eqs. 1-4-5) donnent : $\frac{h}{2} \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_h = K \cdot x^n \cdot g'(h)^n$. De même qu'en 3.1, l'intégration du champ de pression $p(x,h) = p_\infty + 2K/h \cdot g'(h)^n \cdot \left(x^{n+1} - (l/2)^{n+1} \right)$ sur la paroi mobile donne l'effort résultant : $F = L \cdot l \cdot \left(p_\infty - \frac{K}{(n+1)^2} \cdot \left(\frac{2n+1}{n} \right)^n \cdot \frac{l^{n+1}}{h^{2n+1}} \cdot \left(-\frac{\partial h}{\partial t} \right)^n \right)$ (eq. 7).

Notons que dans le cas n=1, on retrouve évidemment (eq. 5). Pour savoir si la modélisation rhéofluidifiante de l'écoulement est pertinente, on représente (voir fig. 6) l'expression $f\left(n, h, \frac{\partial h}{\partial t} \right) = \frac{1}{(n+1)^2} \cdot \left(\frac{2n+1}{n} \right)^n \cdot \frac{1}{h^{n+2}} \cdot \left(-\frac{\partial h}{\partial t} \right)^n$. S'il existe une valeur de n pour laquelle cette fonction devient constante durant le pressage, alors le modèle rhéofluidifiant peut être considéré comme licite.

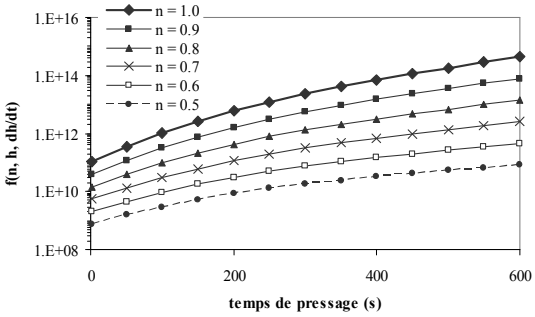


FIG. 6 : Evolution de la fonction f au cours du pressage pour différentes valeurs de n.

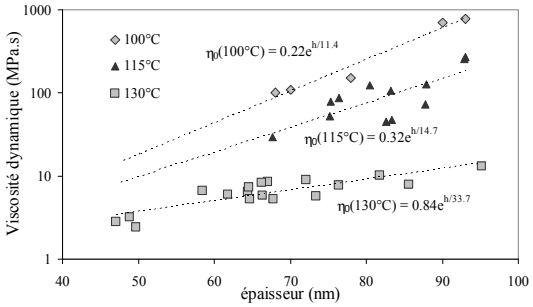


FIG. 7 : Viscosité d'une couche mince confinée de NEB22, fonction de son épaisseur.

La figure 6 montre que pour chacune des valeurs de n prises sur une gamme réaliste, f varie d'au moins une décade durant l'expérience. Le modèle rhéofluidifiant n'est donc pas approprié.

3.3 Dépendance de la viscosité avec l'épaisseur

Manifestement, les lois de comportement classiques ne permettent pas de décrire le comportement observé pour des couches de polymère sub-100 nm. Des travaux comparables pour des films supportés mais non confinés (Masson *et al.,* 2002) font apparaître une dépendance des propriétés physiques avec l'épaisseur des couches. Nous ferons donc ici de même. Afin de ne pas compliquer plus que nécessaire la loi constitutive, nous n'implémentons pas de rhéofluidification, mais juste un comportement newtonien, avec une dépendance à l'épaisseur de polymère confinée et non aux taux de cisaillement de l'écoulement. Notons que cette dépendance ne modifie en rien la démarche présentée en 3.1, puisque la viscosité est supposée dépendre de l'entrefer h et en aucun cas de la composante verticale z.
En pratique, la connaissance des paramètres géométriques l et L, et la mesure au cours du temps de h(t) nous permet de calculer η(t) à chaque pas de temps. Nous en déduisons η(h) (figure 7). Nous montrons donc qu'à l'habituelle thermo-dépendance de la viscosité des polymères thermoplastique vient s'ajouter une dépendance sensible à l'épaisseur du film nanométrique.

4 Conclusions

Le pressage d'une géométrie adaptée permet l'acquisition de résultats expérimentaux nécessaires à la mesure de viscosité pour des films de polymère ultraminces. Différentes hypothèses permettant une modélisation pertinente d'un nano-écoulement ont été ou bien validées ou bien éliminées, jusqu'à finalement mener à la proposition originale d'une dépendance en épaisseur de la viscosité de films nanométriques.

Références :

Schift H., Heyderman L. 2003, in: Kluwer academic eds, Alternative lithography: unleashing of the potentials of nanotechnology, Plenum publisher, p. 47
Chou S.Y, Krauss P.R., Renstrom P.J. 1995, *Appl. Phys. Lett.* **67** 3114
Masson J.-L., Green P.F. 2002, *Phys. Rev. Lett.* **65** 031806.
Li C., *et al* 2005, Macromolecules **38** 5144.
Landis S., Chaix N, Gourgon C, Perret C, Leveder T 2006, *Nanotech.* **17** 2701-2709.
Laun H.M., Rady M., Hassager O. 1999, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **81** 1-15.
Migler K. B., Hervet H., Leger L. 1992, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 287.
Brochard F. et De Gennes P. G., 1992, *Langmuir* **8**, 3033-3037.