

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET MÉCANIQUES DU
(POLY)DIMÉTHYLSILOXANE SOUS RADIATION ULTRAVIOLETTE POUR
L'ÉCRITURE DE RÉSEAUX DE BRAGG ET LA FABRICATION DE
MICROSTRUCTURES PHOTONIQUES ACCORDABLES

JÉRÔME POULIN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

AOÛT 2007



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-35696-8

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-35696-8

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET MÉCANIQUES DU
(POLY)DIMÉTHYLSILOXANE SOUS RADIATION ULTRAVIOLETTE POUR
L'ÉCRITURE DE RÉSEAUX DE BRAGG ET LA FABRICATION DE
MICROSTRUCTURES PHOTONIQUES ACCORDABLES

présenté par: POULIN Jérôme

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès science appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. PETER Yves-Alain, Ph. D., président

M. KASHYAP Raman, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. VALLÉE Réal, Ph. D., membre

Je dédie ce mémoire à mon amour, Sarah pour son inestimable support et de m'accompagner pour chaque étape de la vie.

REMERCIEMENTS

En tout premier, merci au Pr. Raman Kashyap, pour avoir su être un excellent guide et avoir su me motiver pour affronter les moments les plus difficiles.

Je voudrais aussi remercier les Pr. Yves-Alain Peter et Pr. Réal Vallée pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier spécialement le Dr. Martin Guy et Téraxion inc. pour avoir cru en ce projet et pour le masque de phase en silice qu'ils m'ont donné.

Je tiens aussi à remercier M. Francis Boismenu pour son expertise, sa patience et son dévouement pour m'avoir aidé à régler quotidiennement les problèmes rencontrés.

Merci à M. Mikaël Leduc, Pr. Nicolas Godbout et Pr. Suzanne Lacroix pour tous les prêts d'équipements qui ont su contribuer à l'essor de ce projet.

Merci à François Busque, pour les discussions théoriques qui m'ont aidé à en apprendre énormément sur la physique et l'optique.

Merci à Fanny Béron, Félix Bussièrès et Yannick Lize, mes compagnons de bureau pour le support moral et les moments de distractions :-)

Merci à Yasaman Soudagar, pour sa motivation et son support lorsqu'on a participé à de nombreux projets de vulgarisation sur l'optique, la photonique et les micro-ondes.

Merci à toutes les autres personnes qui ont pu m'apporter aide, support et discussions passionnantes et qui ont été omises de la liste ci-haut.

RÉSUMÉ

Depuis quelques années, un énorme intérêt s'est développé pour les caoutchoucs de silicone et plus particulièrement le PDMS. Il est utilisé massivement pour des applications en génie mécanique et chimique, en lithographie souple et en microfluidique. L'intérêt pour des applications en photonique a aussi commencé à se développer, mais plus tranquillement qu'avec ses autres applications. Nous avons réalisé qu'il y avait un énorme potentiel pour des masques de phase et des cristaux photoniques en polymère élastique, entre autres pour l'écriture de réseaux de Bragg et en microfabrication, comme moule accordable pour la reproduction de microstructures photoniques.

En première partie de ce mémoire, une recherche exhaustive sur les propriétés mécaniques, chimiques, thermiques et optiques du PDMS accompagné de plusieurs vérifications expérimentales est présentée. Les propriétés du PDMS dans l'UV furent étudiées expérimentalement puisque l'application principale, l'écriture de réseaux de Bragg, requiert une connaissance approfondie des propriétés optiques du matériau à cette longueur d'onde. Entre autres, on a mesuré un indice de réfraction de 1,444 pour le PDMS à 266 nm et découvert que le matériau subit une transformation en deux phases sous exposition à l'UV. Cette transformation dépend de l'intensité du faisceau et de l'épaisseur de l'échantillon, mais ne dépend pas de la puissance crête ni des conditions de polymérisation.

En moulant directement un masque de phase sur une fibre photosensible, des réseaux de Bragg de haute qualité furent réalisés. Cependant, les limites du matériau empêchent son utilisation dans d'autres configurations pour l'écriture directe de réseaux de Bragg. Toutefois, ces masques de phase élastomériques à période accordable sont des moules idéaux pour mener à la fabrication de nouveaux masques de phase rigides à période complexe dans des résines plus performantes et robustes sous rayonnement UV.

Une technique détaillée pour reproduire intégralement et sans défaut, en PDMS, la surface d'un masque de phase holographique en silice avec des canaux de près de 500 nm de large est présentée. Nous avons développé ensuite une technique non-destructrice de modification de la surface par un plasma de C_4F_8 . Grâce à

cette fluorisation, il devient possible de dupliquer la surface d'un masque-moule en PDMS, sous traction ou pas, en un autre masque de phase identique en PDMS. En utilisant un profil d'épaisseur, il est possible de fabriquer des masques de phase à période non linéaire et complexe, ce qui serait difficilement reproductible dans la silice avec les méthodes actuelles de fabrication. Ces masques de phase uniques permettront la fabrication simple de réseaux de Bragg complexes.

Enfin, des structures périodiques 2D et 3D en PDMS furent fabriquées avec différentes techniques et une nouvelle méthode unique est présentée, pour réaliser des opales inversées avec l'intégration de guides d'ondes et de défauts périodiques dans une matrice de PDMS.

ABSTRACT

In the last decade, there has been increasing interest in room temperature (or thermally) vulcanizing (RTV) silicone rubber and particularly in PDMS. Its main applications have been in chemical and mechanical engineering, in soft lithography and in microfluidics. Applications in photonics have started to build-up, although these are not as strong as in the other domains. This material represents an enormous potential for the design of phase masks and photonic crystals for applications in Bragg gratings and in microfabrication as a tunable dynamic template for the reproduction of photonic microstructures.

In the first part of this Masters thesis, extensive research on the mechanical, chemical, thermal and optical properties of PDMS and many experimental confirmations are presented. The behavior of PDMS under UV radiation because its application is in writing Bragg gratings, requires an in-depth knowledge of the material properties in the particular wavelength of interest and this is studied experimentally. Among other things, a refractive index of 1,444 for the PDMS at 266 nm was measured and it was discovered that the material is transformed in two steps under UV exposure. This transformation depends on the intensity of the beam and the thickness of the material but it is independent of the peak power or repetition rate of the laser, as well as the curing conditions.

A simple PDMS phase-mask is cast onto a photosensitive fibre and high quality Bragg gratings are written directly through them for the first time. Material limitations do hinder the use of these masks under some conditions for direct writing of Bragg gratings. However, these stretch tunable elastomeric phase-masks are also valuable as period-tunable templates that may be used in conjunction with more robust, UV transparent resins.

A duplicating technique is presented in detail to form defect-free structures of a silica holographic phase-mask with feature sizes of around 500 nm into a PDMS microstructure. A non-destructive technique of PDMS surface modification is developed using a C_4F_8 RIE plasma. With this alteration, a method to duplicate the surface of a PDMS phase-mask template is demonstrated, under stretch or relaxed states, into other identical PDMS phase-masks. By using a thickness profile, it is

possible to fabricate a phase-mask with a complex non-linear period chirp whilst it is inconceivable to do so using equivalent methods in a silica phase-mask. These unique phase-masks will allow the simple fabrication of complex Bragg gratings.

Finally, 2D and 3D periodic microstructures in PDMS are demonstrated by a unique method, and a new technique is proposed for the first time to build inverse opals with an integrated waveguide in a PDMS matrix.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES ANNEXES	xx
CHAPITRE 1 : Introduction	1
1.1 La recherche sur les dispositifs photoniques en polymère	1
1.1.1 Les polymères optiques	3
1.2 Fabrication d'une fibre élastomérique	5
1.3 Motivations	6
1.4 Objectif de ce mémoire	7
1.5 Structure du mémoire	7
 I Étude du (poly)diméthylsiloxane et caractérisation de ses propriétés dans l'ultraviolet	 9
 CHAPITRE 2 : Étude des propriétés mécaniques, thermiques, chimiques et optiques du (poly)diméthylsiloxane en vue d'applications en photonique	 10
2.1 Introduction	10
2.2 Chimie des polymères de silicone	11

2.2.1	Le caoutchouc	11
2.2.2	Les siloxanes et la synthèse du PDMS	12
2.2.3	Transparence naturelle du PDMS et chimie de la polymérisation	13
2.3	Propriétés générales du (poly)diméthylsiloxane	15
2.3.1	Discussion des propriétés mécaniques	17
2.3.2	Rhéologie du PDMS	19
2.3.3	Discussion des propriétés thermiques	25
2.3.4	Discussion des propriétés chimiques	26
2.4	Propriétés optiques du (poly)diméthylsiloxane	27
2.4.1	indice de réfraction	27
2.4.2	Mesure du coefficient thermo-optique	33

CHAPITRE 3 : Étude des propriétés optiques du (poly)diméthylsiloxane sous exposition au rayonnement ultraviolet 36

3.1	Introduction	36
3.2	Spectroscopie de l'ultraviolet à l'infrarouge du (poly)diméthylsiloxane	36
3.3	Étude de la transmittance du (poly)diméthylsiloxane dans l'ultraviolet	39
3.3.1	Altérations de la composition et structure chimique du PDMS sous radiation UV	39
3.3.2	Mesure de la transmission du PDMS	42
3.3.3	Défocalisation du faisceau transmis	47
3.3.4	Caractérisation de la phase de transmutation	50
3.4	Détermination de l'indice de réfraction dans l'UV et mesures de ré- flectivité	57
3.4.1	Théorie de la réflexion de Fresnel	57
3.4.2	Détermination de l'indice de réfraction du Sylgard 184 dans l'UV à partir des valeurs d'indice connues aux autres lon- gueurs d'onde	59
3.4.3	Mesure de l'indice de réfraction du RTV615 à 632 et 266 nm	60
3.5	Conclusions et retombées de l'étude du PDMS dans l'UV	63

II Fabrication de microstructures en (poly)diméthylsiloxane

pour applications optiques dans l'UV 64

CHAPITRE 4 : Inscription de réseaux de Bragg dans une fibre optique avec un masque de phase en PDMS 65

4.1	Introduction : avantages de l'écriture de réseaux de Bragg avec masques de phase en PDMS	65
4.2	Fabrication de masques de phase et de réseaux de diffraction en (poly)diméthylsiloxane	66
4.3	Montage pour l'écriture de réseaux de Bragg	67
4.4	Technique d'écriture de réseaux de Bragg : balayage séquentiel en puissance	69
4.5	Fidélité et accordabilité de la période du masque en PDMS	69
4.5.1	Détermination de l'indice effectif de la fibre photosensible . .	70
4.6	Écriture de réseaux de Bragg sous différentes configurations de masques	71
4.6.1	Dommages infligés aux masques en PDMS par le laser UV .	76

CHAPITRE 5 : Techniques avancées de fabrication et caractérisation de masques de phase en poly(diméthylsiloxane) . . 79

5.1	Introduction	79
5.2	Autoreproduction de masques de phase par fluorisation de la surface du poly(diméthylsiloxane)	80
5.2.1	Activation de la surface par plasma O_2	81
5.2.2	Dépôt de SF_6 : un promoteur d'adhésion	81
5.2.3	Dépôt de C_4F_8 : réducteur d'énergie de surface	82
5.2.4	Méthode modifiée pour l'autoreproduction de masques de phase en PDMS	82
5.2.5	Tests expérimentaux des paramètres de modification de la surface du masque-moule en PDMS	83
5.3	Modélisation de la période du masque de phase élastique en fonction d'un profil d'épaisseur	87
5.3.1	Fabrication d'un masque de phase à période chirpée exponentiellement	90
5.4	Caractérisation des masques de phase	91

5.4.1	Analyse expérimentale et numérique des masques de phase avec l'analyse rigoureuse par ondes couplées	93
5.4.2	Analyse des défauts de surface créés par la technique d'auto- réproduction d'un masque de phase PDMS	100
CHAPITRE 6 : Applications optiques du PDMS : fabrication de struc- tures photoniques 2D et 3D		103
6.1	Structure 2D fabriquée par autoassemblage de gouttelettes d'eau . .	104
6.2	Structure 3D fabriquée par sédimentation colloïdale de microsphères en polystyrène	109
CONCLUSION		114
ANNEXES		117
BIBLIOGRAPHIE		131

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Propriétés physiques des 3 formulations de PDMS selon les spécifications des fabricants [1, 2, 3]	16
2.2	Résistance maximale à la traction mesurée en fonction de la concentration d'agent réactif mélangé dans la base du PDMS Sylgard 184	23
2.3	Principales propriétés optiques de 3 formulations de PDMS	28
2.4	Indice de réfraction du Sylgard 184 pour des longueurs d'ondes de 400 à 1550 nm	30
3.1	Mesure du temps d'incubation de deux échantillons de PDMS soumis à différentes conditions d'exposition d'un faisceau laser de 1,5 mm de diamètre et d'une longueur d'onde de 266 nm	45
5.1	Configuration des paramètres de gravure et dépôt par plasma de 7 échantillons de PDMS	84
5.2	Résultats des 4 premiers tests qualitatifs sur chacun des 7 échantillons-tests de duplication de PDMS modifié par plasma	85
5.3	Résultats des 4 derniers tests qualitatifs sur chacun des 7 échantillons-tests de duplication de PDMS modifié par plasma	86
5.4	Distribution de la puissance diffractée dans chacun des ordres du masque SY en silice et sa copie en PDMS	93
5.5	Distribution de la puissance diffractée dans chacun des ordres du masque Téraxion en silice et les valeurs de la simulation RCWA pour une profondeur de 315 nm	94
5.6	Distribution de la puissance diffractée dans chacun des ordres du masque original de Téraxion et de son autocopie en PDMS pour différents temps d'exposition	95
5.7	Distribution de la puissance diffractée dans chacun des ordres du masque original à 1,5 min. et de son analyse RCWA pour un indice de réfraction de 1,442	100

LISTE DES FIGURES

1.1	Cette image microscopique démontre bien la souplesse d'une fibre élastomérique de 50 μm de diamètre	6
2.1	Formule du (poly)diméthylsiloxane avec terminaison de chaîne en vinyle	14
2.2	Affaissement observé des microstructures en PDMS. a. le rapport largeur/hauteur est supérieur à 2. b. le rapport largeur/hauteur est inférieur à 0,2.	18
2.3	Détermination du coefficient thermo-optique du RTV615 par la relation linéaire entre l'indice de réfraction et la température	35
3.1	Transmission de 1 mm de PDMS-RTV615 de 500 à 1500 nm	37
3.2	Transmission de 1 mm de PDMS-RTV615 de 200 à 500 nm	38
3.3	Schéma représentant le montage expérimental ayant servi à faire l'acquisition de l'intensité transmise au travers du PDMS	43
3.4	Transmission en fonction du temps d'une couche de PDMS de 120 μm exposé à un faisceau laser de 10,44 mW, 40 kHz à 266 nm. On observe clairement l'incubation par la diminution de la transmission dans les premières secondes de l'exposition	44
3.5	Observation du temps d'incubation en fonction de la puissance du laser pour un faisceau de 1,5 par 1 mm de diamètre	46
3.6	Transmission au travers de 120 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 10,44 mW à 40 kHz	46
3.7	Schéma jumelé à une photo de l'expérience (partie gauche) illustrant la défocalisation du faisceau UV lorsqu'il traverse un échantillon de PDMS	47
3.8	Dégradation de la transmission d'un échantillon de PDMS de 400 μm exposé à un faisceau de 149,64 mW à 30 kHz	49

3.9	Comparaison de la puissance transmise en fonction du temps d'un échantillon de PDMS (après incubation) de 120 μm d'épaisseur soumis à un faisceau laser pulsé à 20 et 40 kHz	51
3.10	Comparaison de la puissance transmise en fonction du temps d'un échantillon de PDMS (après incubation) de 730 μm d'épaisseur soumis à différentes puissances et taux de répétition	52
3.11	Comparaison de la puissance transmise en fonction du temps de 2 échantillons de PDMS (après incubation) de 120 et 730 μm d'épaisseur	54
3.12	Mesure de la transmission en fonction du temps au travers d'un échantillon de 1,12 mm, en interrompant le faisceau à plusieurs reprises en cours d'incubation	56
3.13	Extrapolation de l'indice de réfraction à 266 nm à partir de cinq valeurs de référence de l'indice de réfraction du Sylgard 184	60
3.14	Puissance réfléchie à 266 nm par un échantillon de 250 μm de polydiméthylsiloxane exposé à angle normal à un faisceau de 8,94 mW .	62
4.1	Schéma illustrant les 5 étapes de fabrication d'un masque de phase en PDMS	66
4.2	Schéma du montage utilisé lors de l'inscription de réseaux de Bragg avec un masque de phase en PDMS	68
4.3	Trois réseaux de Bragg très faibles furent inscrits avec un masque de phase en PDMS de 400 μm d'épais en appliquant une variation de la période par traction	72
4.4	Masque de phase avec fibre intégrée	73
4.5	Comparaison de la réflexion arrière entre un réseau de Bragg théorique de 5,87 mm de long et le réseau inscrit à l'aide d'un masque de phase en PDMS intégré à la fibre optique	75
4.6	Comparaison de la transmission entre un réseau de Bragg théorique de 5,87 mm de long et le réseau inscrit à l'aide d'un masque de phase en PDMS intégré à la fibre optique	75

4.7	Réflexion arrière et transmission d'un réseau de Bragg inscrit, sur un balayage de 20 mm, à l'aide d'un masque de phase en PDMS intégré à la fibre optique	76
4.8	Dégâts subis par le masque de phase en PDMS lorsqu'il est balayé deux fois par un faisceau circulaire de 0,5 mm de diamètre à une puissance de 149 mW	77
4.9	Dégâts subis par le masque de phase en PDMS par un faisceau circulaire de 1 mm x 1,5 mm de diamètre à une puissance de 171 mW	78
5.1	Masque de phase en PDMS moulé pour produire un profil d'épaisseur triangulaire	88
5.2	Représentation macroscopique de la variation de la période pour un masque de phase en PDMS à profil triangulaire sous une traction constante F	90
5.3	Longueur d'onde de Bragg selon la position de l'inscription le long d'un masque de phase en PDMS à période « chirpée » exponentiellement	91
5.4	Représentation en 3D et de profil de la surface d'un masque de phase en PDMS obtenue par microscopie à force atomique	96
5.5	Puissance diffractée dans les ordres -1, 0, 1 et 2 en fonction du temps d'exposition d'un masque de phase en PDMS par un faisceau de 149,64 mW d'UV à 266 nm	97
5.6	Puissance diffractée dans les ordres 0, 1 et 2 en fonction du temps d'exposition d'un masque de phase en PDMS relativement à sa puissance diffractée à 1,5 min.	98
5.7	Image au MEB de la surface d'un masque de phase en PDMS à 0.5 keV sans dépôt de métal conducteur à la surface	101
5.8	Image au MEB de la surface de la réplique en PDMS d'un masque de phase en PDMS à 0.5 keV sans dépôt de métal conducteur à la surface	101
5.9	Imagerie AFM de la surface de la réplique en PDMS d'un masque de phase en PDMS	102

6.1	Image MEB d'une structure 2D en PDMS produite à partir d'un moule en silicium gravé par photolithographie	104
6.2	Montage expérimental de fabrication de films 2D par autoassemblage de gouttelettes d'eau	106
6.3	Image obtenue par MEB de la surface d'un film de polystyrène microstructuré avec un jet d'air de 60% d'humidité	107
6.4	Figure de diffraction du film de polystyrène exposé à un faisceau de 50 μm de diamètre d'un laser HeNe	108
6.5	Image obtenue par MEB de la surface d'un échantillon de PDMS microstructuré par moulage sur un film ordonné de trous d'air dans un polystyrène	108
6.6	Image au MEB d'un cristal colloïdal de microsphères de polystyrène de 202 nm de diamètre	110
6.7	Dissolution partielle d'un microfil de polystyrène de 20 μm de diamètre intégré dans une matrice de PDMS	112
I.1	Transmission au travers de 120 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 10,44 mW à 40 kHz	118
I.2	Transmission au travers de 120 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 60,06 mW à 20 kHz	118
I.3	Transmission au travers de 730 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 8,9 mW à 20 kHz .	119
I.4	Transmission au travers de 730 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 56,2 mW à 20 kHz	119
I.5	Transmission au travers de 730 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 91,77 mW à 20 kHz	120
I.6	Transmission au travers de 730 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 45,8 mW à 30 kHz	120
I.7	Transmission au travers de 400 μm de PDMS en fonction du temps (min.) pour une exposition continue à une radiation de 149,64 mW à 30 kHz	121

III.1 Image MEB d'une duplication en PDMS du fond d'un guide d'onde écrit avec laser CO ₂	129
III.2 Image AFM en 3D d'une reproduction en PDMS d'une gaufre de silicium gravée au FIB	129
III.3 Image AFM et mesure de la section des lignes d'une reproduction en PDMS d'une gaufre de silicium gravée au FIB	130

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Courbes de transmission du (poly)diméthylsiloxane exposé à la radiation ultraviolette	117
I.1	Transmission au travers d'un échantillon de 120 μm de PDMS . . .	117
I.2	Transmission au travers d'un échantillon de 730 μm de PDMS . . .	117
I.3	Transmission au travers d'un échantillon de 400 μm de PDMS . . .	117
Annexe II :	Programme Matlab de modélisation de la période d'un masque de phase en PDMS à profil d'épaisseur triangulaire	122
Annexe III :	Caractérisation de la gravure de guides d'ondes . .	128

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 La recherche sur les dispositifs photoniques en polymère

La silice est le matériau par excellence de l'optique. De nombreuses recherches au cours du siècle précédent ont permis de raffiner sa fabrication pour obtenir des degrés de pureté très élevés qui permettent une transmission optimale de la lumière. Le développement de la silice a joué un rôle prépondérant dans l'émergence des technologies des télécommunications optiques. Avec tous les avantages reliés à l'utilisation des photons, pour la transmission de données et le traitement des signaux, les réseaux optiques se sont énormément développés. Cependant, ils n'ont toujours pas pénétré les réseaux publics à cause des énormes coûts reliés à ce changement d'architecture. Pour voir les réseaux optiques s'étendre jusqu'aux habitations (réseaux FTTH, « Fibre to the Home »), le défi majeur consiste à élaborer des composantes optiques à faible coût, facilement intégrables aux réseaux et de hautes performances[4, 5, 6]. La recherche sur les semiconducteurs III-V a permis de produire des dispositifs optoélectroniques très performants. Cependant, le coût relié à la production de masse est prohibitif pour qu'ils soient une solution viable pour le déploiement à l'extérieur du réseau fédérateur (« backbone network »). Le réseau fédérateur représentant moins de 5% du réseau des télécommunications, on comprend la motivation de l'industrie pour rechercher des composantes à très faible coût. De plus, on favorise de plus en plus les dispositifs tout-optiques, devant les optoélectroniques, pour leur facilité d'intégration aux réseaux optiques.

Les dispositifs passifs et actifs d'optique intégrée en polymère sont parmi les solutions les plus prometteuses. Ils sont attrayants pour plusieurs raisons :

- Facilité de synthèse du matériau et de fabrication des dispositifs
- Faibles coûts reliés à leur production
- Compatibilité avec de nombreux matériaux, dont la silice et le silicium.
- Durabilité et résistance aux facteurs environnementaux (chaleur, humidité, poussières, etc.)

- Vastes possibilités de configurer leurs propriétés optiques, électriques et mécaniques selon l'application.

L'objectif de la recherche dans ce domaine est de créer des dispositifs optiques en polymère, de performance équivalant aux composantes tout-optiques en silice et des alternatives viables aux dispositifs optoélectroniques à base de semiconducteurs. L'une des façons d'y parvenir est d'exploiter les propriétés uniques des polymères en comparaison à la silice ou aux semiconducteurs. Par exemple, il y a déjà plusieurs percées qui ont été réalisées jusqu'à maintenant. D'abord, un des problèmes des (dé)multiplexeurs à AWG (Arrayed Waveguide Gratings¹), est leur sensibilité aux fluctuations de température. Il est donc nécessaire de le thermo-réguler par un circuit à élément Peltier, mais en utilisant un polymère avec un coefficient thermo-optique spécifique, un AWG insensible à la température et beaucoup plus compact fût réalisé [7]. Ensuite, grâce à des polymères dopés à contraste d'indice de réfraction très élevé, il fût possible de réaliser un « optical add-drop multiplexer¹ »(OADM) super compact et à coût moindre [8].

Parallèlement, les fibres optiques en polymère microstructurées ont, elles aussi, commencé à soulever beaucoup d'intérêt. Entre autres, il est possible de fabriquer des fibres optiques creuses à large coeur beaucoup plus souple et robuste que celles en silice [9]. Les fibres multimodes à large coeur en polymère ont aussi des largeurs de bandes qui surpassent les fibres optiques en silice, mais sur de courtes distances (moins de 100 mètres) [6]. De plus, ces fibres sont aussi des candidates idéales pour les applications biologiques et l'insertion in vivo sans avoir à craindre un risque de fracture [10]. Les guides d'ondes monolithiques en polymère et les dispositifs d'optique à base de polymères non linéaires forment aussi un champ de recherche important dans le domaine des dispositifs photoniques en polymère [11, 12].

Le marché des dispositifs et applications optiques à base de polymères est en très forte progression. Par exemple, le marché des dispositifs intégrés (guides d'ondes) en polymère est passé de 0,6 million en 2001 à 207 millions de dollars américains en 2005 [11]. Pour les fibres optiques en polymère, on estime que le marché atteindra 1,316 milliards \$ en 2008 et une croissance supérieure à 15% par année jusqu'en 2010 [13]. Le marché des dispositifs en polymère en général est en très forte croissance

¹Il n'existe aucune traduction officielle pour ce terme

à cause du déploiement à grande échelle de FTTH en Corée et au Japon ; le Japon s'étant même fixé comme objectif de connecter par lien optique tous ses habitants d'ici 2010 [9].

Parallèlement à cette croissance économique, de plus en plus de chercheurs ont commencé à s'intéresser aux dispositifs à base de polymères dans le domaine de l'optique, mais aussi dans d'autres domaines très importants comme en microfabrication (lithographie souple [14]) et dans le domaine biomédical (microfluidique [15], « lab-on-a-chip »[16, 17]). Cette recherche dans les applications des polymères a aussi produit beaucoup de collaborations multidisciplinaires entre ces trois domaines [18, 19]. Par exemple, Georges M. Whitesides, un chimiste, est l'un des plus importants chercheurs et pionniers en lithographie souple et microfluidique, tout en travaillant également sur des applications optiques [14, 15, 19, 20, 21, 22, 23, 24].

1.1.1 Les polymères optiques

Avec la reconnaissance du potentiel des dispositifs photoniques en polymère, la recherche s'est aussi étendue, dans la dernière décennie, vers de nouveaux polymères. Il existe une sélection si vaste de polymères optiques qu'il peut être difficile de s'y retrouver. Plusieurs auteurs ont une classification soit chronologique des polymères ou selon leurs propriétés d'intérêt. Pour les besoins de notre étude, une classification en trois catégories basées surtout sur la prévalence du matériau en recherche, mais en tenant compte aussi de sa chronologie est utilisée.

Les polymères optiques classiques

Ce sont les polymères qui sont les plus utilisés en optique, ils sont aussi ceux qui ont été découverts en premier historiquement et reconnus pour leurs propriétés optiques.

- Le roi de tous les polymères optiques est le polyméthacrylate de méthyle (connu aussi sous les noms de PMMA, Acrylique, Perspex ou Plexiglas), la majorité des fibres optiques en polymère sont en PMMA. Son atténuation minimale est de 150 dB/km.
- Le polystyrène (PS) est aussi très important et très répandu dans l'industrie.
- Le polycarbonate (PC)

- Le polyuréthane (PU)
- La résine d'époxy

Les nouveaux polymères optiques

Les nouveaux polymères optiques ont tous été découverts durant les années 80 ou plus tard. Ils ont été développés par des chimistes et des compagnies pour des applications particulières, mais qui n'ont pas réussi à remplacer les polymères classiques. Pour certains polymères de cette catégorie, la recherche a quelque peu saturé et l'intérêt s'est perdu. Sans tous les énumérés, ils sont divisés en 4 grandes familles :

- Les polyimides fluorés
- Les polyacrylates halogénés et deutériés
- Les polymères hyperbranchés et dendrimères fluorés
- Les perfluorocyclobutyles aryle éther (PFCB-a-e)

Les polymères optiques spécialisés et exotiques

Dans cette catégorie, on retrouve de nouveaux polymères qui ont surtout été développés dans la dernière décennie et qui en plus de posséder d'excellentes propriétés optiques, ils possèdent également une ou plusieurs propriétés mécaniques, thermiques ou électriques qui en font un matériau unique et rempli de promesses. Ce sont ces polymères qui génèrent le plus d'attention en recherche actuellement.

- Les caoutchoucs et résines de silicone (particulièrement les PDMS) font l'objet d'une très forte popularité en recherche, le nombre de publications ayant augmenté chaque année depuis 1996 (132) pour atteindre plus de 740 publications en 2006, tous domaines confondus. Cependant, l'intérêt pour des applications purement optique représente une très petite fraction de la recherche actuellement (12 publications en 2005 et 26 en 2006).
- Les polymères électro-optiques (EO) et les polymères à réponse non linéaire (NLO)
- Les polymères fortement fluorés ou perfluoropolymères (PF), par exemple le CYTOP et Téflon AF, sont maintenant reconnu comme les plus transparents

de tous les polymères optiques. Le CYTOP présente une fenêtre de transmittivité supérieure à 95% et quasi-continue de 200 nm à 2000 nm. Une fibre optique en PF présente une atténuation moyenne allant de 22 à 40 dB/km avec certaines fenêtres de transmission à 10 dB/km [25]. Autre propriété intéressante : ils peuvent être photosensibles.

1.2 Fabrication d'une fibre élastomérique

L'idée centrale du projet était d'étudier les polymères élastiques, les élastomères, pour éventuellement fabriquer une fibre optique superélastique. Ainsi, un réseau de Bragg dans une fibre élastomérique pourrait être accordé sur mesure sur une très grande plage de longueurs d'onde. Son diamètre pourrait aussi être contrôlé de façon à créer un « taper » temporaire et réversible. Après un survol des différents polymères sur le marché, notre choix s'est rapidement arrêté sur le (poly)diméthylsiloxane (PDMS) pour sa transmittivité exceptionnelle, son état de liquide très visqueux avant polymérisation et sa polymérisation pouvant être catalysée rapidement par la chaleur. L'idée était de faire couler un filet de PDMS visqueux au centre d'une tige de cuivre chauffée à 200°C par un four cylindrique. La viscosité ayant triplée 2 heures après le mélange avec l'agent réactif, l'ajout d'une quantité minimale de chaleur suffisant pour le rendre solide. On pouvait aussi insérer des bulles d'air dans le jet pour microstructurer dynamiquement la gaine. Ainsi, des fibres élastomériques furent fabriquées, mais sans jamais obtenir un diamètre constant et toujours d'une longueur de fibre inférieure à 1 mètre (voir figure 1.1). Cette difficulté provenait de l'inefficacité du procédé de transmission de chaleur durant la chute libre du polymère au travers du tuyau. Ainsi, il fallait attendre que la réaction soit presque complétée à la température de la pièce, avant de couler la solution très visqueuse pour la faire solidifier durant sa chute. L'élastomère continuant de se polymériser dans le temps, le point de solidification se déplaçait du bas au haut du tuyau, en moins de 30 secondes. Parce que le liquide est continuellement accéléré dans sa chute, le diamètre de la fibre élastomérique variait énormément. La conclusion fut que le seul moyen de produire une fibre élastomérique par jet hydrodynamique serait de compléter la réaction de polymérisation en moins de 2

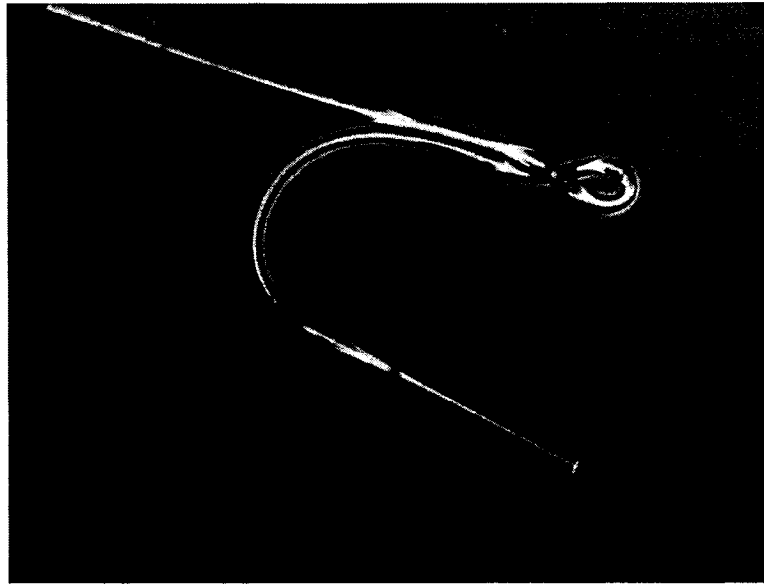


Figure 1.1 – Cette image microscopique démontre bien la souplesse d’une fibre élastomérique de $50\ \mu\text{m}$ de diamètre

secondes et sans entamer une polymérisation partielle à la température de la pièce.

Étant donné que la fabrication de fibres élastomériques s’avérait extrêmement difficile avec nos installations, l’emphase du projet devint donc la fabrication de masques de phase élastomériques et transparents dans l’UV en gardant toujours à l’esprit le même objectif d’accordabilité de la période.

1.3 Motivations

En utilisant des masques de phase en élastomère, on pourrait accorder sa période dynamiquement en appliquant une tension transverse au réseau de diffraction. En commençant le projet, les connaissances de la communauté scientifique sur les propriétés optiques du PDMS, particulièrement dans l’ultraviolet, étaient nettement insuffisantes pour comprendre les phénomènes observés. Bien comprendre les propriétés mécaniques était aussi essentiel à la bonne conduite du projet. C’est ainsi que le projet a pris une dimension plus large où une étude en profondeur du matériau serait d’abord effectuée. En plus de l’application principale d’écrire des réseaux de Bragg accordables dans une fibre optique en silice photosensible, nous

nous sommes aussi intéressés à d'autres applications, soit la réalisation de cristaux photoniques 2D et 3D dans une matrice de PDMS.

1.4 Objectif de ce mémoire

L'objectif premier de ce projet de recherche a été d'abord de réaliser l'inscription de réseaux de Bragg dans une fibre photosensible en utilisant un masque de phase élastique en PDMS et d'explorer les nouvelles possibilités rendues possibles par cette technique.

Le second objectif était d'étudier les propriétés du PDMS sous radiation ultraviolette afin de pouvoir isoler les conditions nécessaires pour réaliser l'écriture de réseaux de Bragg à partir d'un masque de phase accordable.

Le troisième objectif était de développer des techniques de microfabrication afin de créer des masques de phase en PDMS avec des périodes chirpées et complexes à partir d'un masque de phase en silice avec une période simplement linéaire.

Le dernier objectif fut de développer des techniques pour fabriquer des cristaux photoniques 2D et 3D dans une matrice accordable en PDMS en utilisant des techniques d'autoassemblage.

1.5 Structure du mémoire

D'abord, ce mémoire présente une structure différente dans le sens qu'il n'y a pas de revue de littérature concentrée dans un même chapitre. L'introduction a servi à faire une revue de la recherche et du développement des dispositifs photoniques en polymères. Ensuite, durant les chapitres ultérieurs, un retour sur les résultats antérieurs des autres groupes sera effectué avant de présenter nos propres résultats. Une telle approche fut choisie à cause de la diversité des sujets abordés. Faire une très longue revue de littérature et récapitulation des résultats aurait pu égarer le lecteur qui lors de la lecture des chapitres subséquents, aurait dû constamment revenir en arrière pour se remémorer. Ceci aurait rendu la lecture de ce mémoire et la présentation de ses idées, beaucoup moins fluide.

Après l'introduction, le reste du mémoire est séparé en deux parties. La première partie concerne l'étude du PDMS.

Au chapitre 2, une révision théorique de la chimie des polymères en général et des caoutchoucs de silicone en particulier est présentée, car c'est le sujet avec lequel le lecteur est probablement le moins familier. Cette section constitue donc la partie théorique du projet. Une approche simple et historiquement riche a été employée pour expliquer les processus et les interactions chimiques nécessaires pour comprendre les caoutchoucs de silicones et les principales propriétés physiques qui en découlent. L'emphasis fut davantage placée sur la pertinence vis-à-vis de nos objectifs d'étude des propriétés physiques plutôt que chimiques du matériau.

Lors du chapitre 3, le comportement du PDMS sous radiation ultraviolette est étudié suivi par une analyse de la nature des transformations qu'il subit.

Dans la seconde partie, ce mémoire présente les techniques de fabrication de masques de phase en PDMS, de cristaux photoniques 2D et 3D ainsi que leur utilisation pour l'écriture de réseaux de Bragg.

Au chapitre 4, il présente la fabrication de base de masques de phase en PDMS et analyse les résultats obtenus pour l'écriture des réseaux de Bragg.

Puis, dans le chapitre 5, il présente des techniques avancées de modification de la surface du PDMS et l'idée originale d'utiliser un profil d'épaisseur dans les étapes de conception. La fabrication et la caractérisation des masques de phase en utilisant ces nouvelles techniques est analysée en profondeur.

Enfin, au chapitre 6, il présente une recherche préliminaire sur deux techniques de fabrication de cristaux photoniques accordables en PDMS. Des idées originales pour développer davantage ces microstructures élastiques sont aussi présentées.

En conclusion, ce mémoire fait un rappel des résultats importants obtenus et souligne les perspectives d'avenir en photonique des microstructures en PDMS.

Finalement, l'annexe I présente les résultats des mesures en transmission de trois échantillons de PDMS d'épaisseur différentes où l'on observe clairement la phase d'incubation et de transmutation en fonction de l'épaisseur et de l'irradiance du faisceau incident. L'annexe II contient le code source du programme de modélisation de la variation de la période d'un masque de phase à profil d'épaisseur triangulaire sous traction. L'annexe III présente une autre application utile afin de caractériser la rugosité de guides d'ondes dans le silicium fabriqué par laser CO₂.

Première partie

Étude du (poly)diméthylsiloxane et caractérisation de ses propriétés dans l'ultraviolet

CHAPITRE 2

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES, THERMIQUES, CHIMIQUES ET OPTIQUES DU (POLY)DIMÉTHYLSILOXANE EN VUE D'APPLICATIONS EN PHOTONIQUE

2.1 Introduction

Ce chapitre décrit de façon exhaustive les propriétés chimiques, mécaniques et optiques du (poly)diméthylsiloxane (communément appelé PDMS) dans sa forme volumique (« bulk ») et en couche mince. D'abord sera présentée une introduction à la chimie des élastomères à base de silicone et leur transparence naturelle. Ensuite seront présentées les propriétés mécaniques, avec une insistance particulière sur l'élasticité du matériau, les propriétés thermiques et chimiques dont la perméabilité du PDMS aux solvants organiques. Les propriétés optiques du PDMS seront discutées, dont la corrélation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde. Le chapitre se terminera avec la mesure du coefficient thermo-optique.

Il y a en ce moment beaucoup de confusion quant à plusieurs propriétés mécaniques et optiques du PDMS. Comme il sera soulevé durant ce chapitre et le prochain, le PDMS est un matériau dynamique qui réagit à la radiation, ainsi des conditions contrôlées sont requises pour assurer une bonne stabilité du matériau. Bien que sa sensibilité en température et sa grande souplesse soient des propriétés désirables des élastomères de silicone, elles peuvent aussi être nuisibles. Subséquemment, certaines techniques expérimentales sont inefficaces avec ce matériau en raison de ses propriétés thermiques, mécaniques et de son instabilité sous le rayonnement ultraviolet. Il faut donc être prudent dans la caractérisation de ce matériau qui peut facilement induire en erreur si on ne suit pas un protocole d'étude rigoureux. C'est pourquoi il y a beaucoup d'informations erronées ou imprécises circulant dans la littérature scientifique portant sur les différentes caractéristiques du PDMS.

Par exemple, il y a un prospectus technique de Dow Corning circulant sur de nombreux sites web de petits revendeurs de produits chimiques qui indiquent des

caractéristiques erronées pour le PDMS Sylgard 184 (lorsqu’il est polymérisé selon les indications du fabricant). Dans ce papier, l’indice de réfraction du Sylgard 184 à 589 nm (1.430) est faux, il y a aussi des erreurs sur la valeur de la résistance à la traction (« tensile strength ») et les unités des propriétés thermiques [26]. Ces erreurs m’ont été confirmées par Dow Corning Corp.

Comme le PDMS est une famille de matériaux, comme la plupart des polymères, de nombreuses propriétés, comme le poids moléculaire moyen, peuvent être ajustées précisément en modifiant la synthèse de la résine de base ou de l’agent de polymérisation. Pour les formulations utilisées, il était nécessaire de connaître l’ensemble des propriétés à un niveau élevé de précision et ce fût un premier défi, car cette information n’était pas accessible.

L’objectif de ce chapitre est de décrire de façon complète et sans ambiguïté toutes les propriétés d’intérêt pour les applications du PDMS au domaine de la photonique, c’est-à-dire : les propriétés mécaniques (surtout celles en lien avec l’élasticité), les propriétés thermiques (étant donné que le laser va chauffer le polymère), les propriétés chimiques pour optimiser le processus de fabrication et les propriétés optiques (en lien avec la transparence et la transmission de flux optique). Cette recherche se veut aussi une référence complète et claire du matériau qui vise à rectifier les nombreuses erreurs relevées dans la littérature.

2.2 Chimie des polymères de silicone

2.2.1 Le caoutchouc

Les polymères sont des macromolécules qui sont composées d’une unité structurale chimique, appelée monomère, qui se répète pour former une très longue chaîne, d’où l’appellation de polymère. La réaction qui transforme plusieurs monomères en des chaînes de polymères est appelée polymérisation. Les polymères les plus communs sont les polymères organiques, qui sont composés de longues chaînes d’un monomère de carbone. Les copolymères, à l’opposé des homopolymères, sont des chaînes composées de 2 monomères différents, selon la séquence d’alternance on les appellera : séquencé, statistique, alterné, greffé ou interrelié[27]. Le caoutchouc naturel, le (poly)isoprène, est un polymère composé de plusieurs monomères d’iso-

prène (2-méthyle-1,3-butadiène). Il fait partie de la grande famille des élastomères qui regroupe tous les polymères dont les macromolécules forment un réseau en occupant l'espace sans direction particulière. Ces macromolécules peuvent se déplier sous l'action d'une contrainte qui, une fois relâchée, leur permet de retrouver leur configuration initiale. Les élastomères sont des polymères qui selon une classification physique se retrouvent situés entre les résines dures et les gels. Cependant les élastomères synthétiques ou naturels ne sont pas tous stables ou durables, ils doivent subir une phase de polymérisation supplémentaire, appelée vulcanisation, où les chaînes polymériques vont s'interrelier entre elles plus ou moins densément. En 1839, Charles Goodyear a redécouvert la vulcanisation du caoutchouc par l'action du soufre, ce procédé était déjà connu des méso-américains (mayas), en 1600 av. J.-C. Ils mélangeaient le caoutchouc naturel à une vigne (*Ipomoea alba*) pour produire un caoutchouc durable qui servait de balle pour des rituels [28]. Ce procédé est si important qu'on classe les élastomères en sous-familles : les polyinsaturés (qui peuvent être vulcanisés par le soufre, ex : néoprène, (poly)isoprène) et les saturés (qui sont vulcanisés par d'autres réactifs, ex : silicone, polyuréthane) [27].

2.2.2 Les siloxanes et la synthèse du PDMS

Les polymères de silicone, qui techniquement sont appelés siloxanes, sont de longues macromolécules composées en alternance d'atomes d'oxygène et de silicium. Deux groupes organiques R (éthyle, méthyle, phényle, vinyle, etc.) viennent également se greffer à chaque atome de silicium composant la chaîne. Si l'on substitue un des groupes R composant la macromolécule par un oxygène, on obtient une résine appelée silsesquioxane. Puis, si on remplace le second groupe R par un autre oxygène, on obtient de la silice. Ainsi, la composition chimique des siloxanes n'est pas très loin du verre, même si ses propriétés sont dramatiquement différentes, elles peuvent se rapprocher du verre dans certaines circonstances.

Le premier siloxane à avoir été synthétisé est le (poly)diméthylsiloxane. Il tire son origine de la silice qui est réduite en silicium par une réaction à haute température avec le carbone. Par une réaction directe entre un silicium et un chlorure de méthyle, on peut obtenir une grande quantité de produits de la famille des chlorosilanes de méthyle. Après distillation pour purifier les produits de cette réaction, on

isole le produit primaire : le diméthyldichlorosilane $(CH_3)_2SiCl_2$. Lors d'une réaction d'hydrolyse, ce produit est transformé en oligomère de (poly)diméthylsiloxane. Cette réaction est complètement cyclique, ce qui veut dire que les produits de la réaction le HCl réagit avec du Méthanol pour reproduire le réactif initial : le chlorure de méthyle. Ainsi, on peut constamment produire du (poly)diméthylsiloxane en ajoutant seulement du silicium, du méthanol et de l'eau.

Les formes du PDMS sont nombreuses et couvrent presque tout le spectre des produits chimiques, ils peuvent donner : des fluides (huiles), des émulsions, des compositions, des lubrifiants, des élastomères (caoutchoucs) ou des résines. On peut contrôler la forme que prendra le PDMS en contrôlant le poids moléculaire moyen des chaînes par l'ajout de monomères de terminaison qui auront pour effet d'arrêter la croissance de la chaîne. On peut aussi contrôler la densité d'interliens entre les chaînes par le choix du mécanisme de polymérisation et de ses catalyseurs. Dans une certaine gamme de poids moléculaires moyens et de densité d'interliens, les PDMS prendront la forme d'un élastomère. Les différents élastomères possibles auront des propriétés chimiques et thermiques semblables, mais des propriétés mécaniques et optiques légèrement différentes d'une formulation à l'autre.

Les propriétés élastiques des polymères de silicone dans cette forme proviennent principalement de la souplesse du lien Si-O en comparaison aux liens C-C qui sont nettement plus rigides, ce qui permet la formation de chaînes entremêlées sous forme de macromolécules. Lorsqu'on applique une traction, ces macrostructures se déplient jusqu'à ce qu'elles soient complètement linéaires, d'où l'origine physique de l'élasticité du PDMS.

2.2.3 Transparence naturelle du PDMS et chimie de la polymérisation

Pour les applications en photonique, le premier critère d'intérêt est la transparence du matériau. Le type de siloxane qui démontre la plus grande transparence naturelle est le (poly)diméthylsiloxane. Fondamentalement, le groupe méthyle ($-CH_3$) n'a aucune absorption caractéristique dans l'UV, ni dans le visible et le proche infrarouge. Par conséquent, l'idéal serait que les terminaisons de chaînes soient aussi des groupes méthyles, mais ceci rendrait le PDMS impossible à vulcaniser et dès lors inutilisable. Le choix se porte alors sur un autre groupe qui est

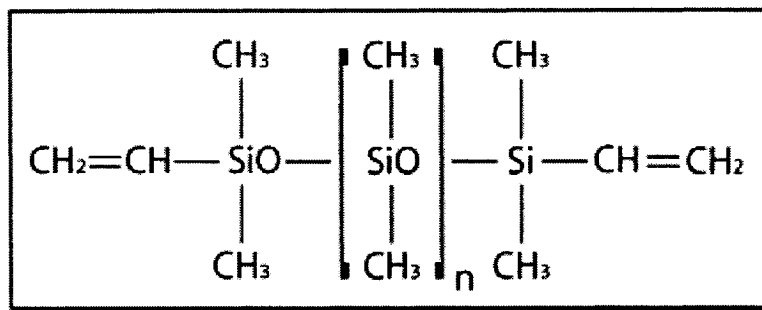


Figure 2.1 – Formule du (poly)diméthylsiloxane avec terminaison de chaîne en vinyle

très transparent dans le visible et l'infrarouge : le vinyle ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). La figure 2.1 illustre la formule du PDMS considéré pour des applications en photonique. Ensuite, il convient de choisir un mode de vulcanisation, il en existe deux types pour le PDMS : par condensation et par addition. Pour notre application, on priorise le type additif, car il ne laisse aucun produit résiduel de la réaction, c'est une vulcanisation « propre ». On va enfin choisir l'agent de polymérisation en fonction des conditions et de l'application. Dans notre cas, la vulcanisation par UV est à proscrire puisque la transparence dans l'UV est affectée, on va plutôt choisir une réaction catalysée par platine (Pt) qui se déroule à la température de la pièce. L'agent de polymérisation est composé d'une molécule de (poly)diméthylsiloxane beaucoup plus petite avec une terminaison Si-H, de méthylhydrosiloxane et d'un copolymère alterné des deux molécules précédentes. Les proportions exactes de ces molécules dans l'agent de polymérisation vont être différentes d'une application commerciale à l'autre, appelé aussi formulation. Ces variations affecteront aussi leurs propriétés finales, en partie ou dans l'ensemble, ce pour quoi différentes formulations (préparations commerciales) du PDMS auront des propriétés différentes. En fait, le PDMS peut être un gel, un élastomère ou une résine. Dans ce mémoire, quand on mentionnera le PDMS, ce sera implicitement à sa forme élastomérique que l'on fera référence.

Sources d'absorption dans le spectre ultraviolet

Les sources d'absorption dans le spectre de l'UV sont variées mais sont toutes assez faibles au début du spectre. Par contre, leurs effets s'additionnent exponentiellement jusqu'à une opacité complète en dessous d'une longueur d'onde de 200 nm. Ces sources sont :

- Les groupes vinyles
- Les défauts de chaînes
- Les alliages complexes de platine
- Les impuretés provenant de la synthèse

Afin d'améliorer la transparence du PDMS, il faudrait s'attaquer à réduire la prééminence de ces facteurs d'absorbance lors de la synthèse du matériau. Par exemple, le platine possède un important pic d'absorption dans l'UV autour de 266 nm [29], il faudrait donc limiter au maximum sa concentration dans l'agent de polymérisation ou même rechercher un catalyseur alternatif. La diffusion de Rayleigh, souvent considérée comme une source d'absorption importante dans l'UV pour la silice, ne compte pas beaucoup en comparaison aux mécanismes de pertes énumérés ci-haut pour la longueur d'onde de l'application (266 nm). La composition chimique du PDMS et de l'agent de polymérisation a une grande influence sur les propriétés optiques (transmission, indice de réfraction) à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm et supérieures à 1300 nm [30]. Entre ces deux limites, la transparence est plutôt constante, même si l'indice de réfraction va varier en fonction de la composition chimique du PDMS. Par exemple, les groupes phényles ($-C_6H_5$, cyclique) en chaîne terminale et dans l'agent de polymérisation vont absorber fortement dans l'UV et vont globalement augmenter l'indice de réfraction du PDMS de 2×10^{-2} .

2.3 Propriétés générales du (poly)diméthylsiloxane

Il existe plusieurs formulations commerciales du PDMS qui ont de légères variantes d'une à l'autre. Durant cette étude, on va référer à trois formulations de PDMS : deux à terminaisons vinyles, Dow Corning Sylgard 184 et GE Silicones RTV615, et une à terminaison phényle, GE Silicones RTV655.

Les principales propriétés du PDMS sont récapitulées dans le tableau 2.1.

Formulation de (poly)diméthylsiloxane	RTV615	RTV655	Sylgard 184
Propriétés à l'état liquide			
Viscosité base seule (cps@25°C)	4300	5700	5500
Viscosité base et agent (cps@25°C)	4000	5200	3900
Temps de viscosité à 200% (hrs@25°C)	4	4	>2
Densité (g/ml)	1.02	1.04	1.03
Type de polymérisation	Additive à température ambiante		
Temps de polymérisation	24h.(7j.)@25°C, 1h.@100°C		
Propriétés mécaniques			
Dureté (échelle A de Shore)	44	45	40
Résistance à la traction (MPa)	6.37	6.37	6.20
Retrait volumique "shrinkage" (%)	0.2	0.2	n/d
Élongation (%)	120	120	100
Consistance	Caoutchouc		
Propriétés thermiques			
Températures d'opération normale (°C)	-60 à 204	-115 à 204	-55 à 200
Coeff. expansion thermique (cm/cm-10 ⁻⁶ K)	270	330	310
Conductivité thermique (W/m-K)	0.188	0.188	0.180

Tableau 2.1 – Propriétés physiques des 3 formulations de PDMS selon les spécifications des fabricants [1, 2, 3]

2.3.1 Discussion des propriétés mécaniques

D'entrée de jeu, la grande souplesse du PDMS en fait un candidat de choix pour la reproduction par moulage sur des microstructures produite par des méthodes lithographiques, que ce soit sur le SiO_2 , le silicium ou des résines. En regardant les propriétés mécaniques, telles que l'élongation, la résistance à la traction et la dureté, on remarque que ce matériau est très flexible, mais aussi robuste. S'il a été complètement vulcanisé avant de le séparer de son moule, il ne laissera aucun résidu dans le moule, pour des microstructures de l'ordre du micron ou supérieures. Le PDMS est donc devenu rapidement un candidat privilégié pour le développement des techniques de lithographie souple [14]. Pour l'adhérence et la résolution de structures sous-micrométrique, cet aspect dépend de l'énergie de surface et sera traité ultérieurement dans la section 5.2.

Le PDMS va adhérer naturellement sur les métaux, le verre, les plastiques, le silicium et lui-même. La force à l'origine de cette adhérence est l'interaction de Van der Waals qui est toujours présente sur de très courtes distances (elle diminue en r^{-7}). La raison pour quoi deux plaques de métal apposé l'une contre l'autre n'adhèrent pas ensemble, c'est qu'au niveau microscopique, il y a très peu de points de contact. Pratiquement, ce n'est qu'à ces distances que les forces de Van der Waals sont significatives ¹. Si on avait deux surfaces métalliques parfaitement plane (où tous les atomes seraient au même niveau), on pourrait les souder ensemble et à froid, seulement en les plaçant l'une contre l'autre.

Ce qui rend possible l'adhérence du PDMS sur les surfaces planes est sa capacité à se déformer à une échelle sous-micrométrique (grâce à son module de Young très faible aussi à l'origine de sa souplesse). Sa souplesse lui permet donc d'avoir quasiment un continuum de points de contact avec la surface du substrat. Ainsi, l'adhérence du PDMS va dépendre de la rugosité et de la nature (polaire) des molécules en surface du substrat.

Cependant lorsqu'on veut l'utiliser comme moule souple pour des résines ou

¹L'un des plus beaux exemples d'application des forces de Van der Waals dans la nature, sont les doigts des geckos arboricoles. Ils sont recouverts de minuscules poils qui maximisent les points de contact avec n'importe quelle surface, ce qui permet aux geckos de littéralement coller sur n'importe quelle surface et ainsi défier la gravité.

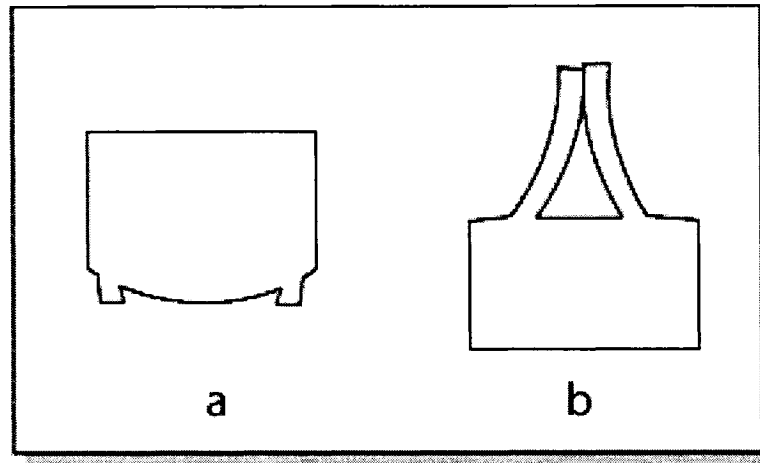


Figure 2.2 – Affaissement observé des microstructures en PDMS. a. le rapport largeur/hauteur est supérieur à 2. b. le rapport largeur/hauteur est inférieur à 0,2.

d'autres polymères, sa souplesse peut-être un désavantage, car la surface microstructurée peut littéralement s'affaisser en contact avec le verre, le silicium et lui-même. Cet affaissement ne se produit pas dans tous les cas et dépend de la nature du substrat et du rapport largeur/hauteur (« aspect ratio ») des structures de PDMS en surface (voir figure 2.2). Cet affaissement peut aussi être partiel pour certaines zones de la structure en surface. Si on sépare le PDMS microstructuré du substrat, il retrouve automatiquement sa forme en surface. Delamarche et coll. a déterminé le rapport nécessaire pour obtenir l'affaissement. La microstructure sera préservée lorsqu'apposée contre une surface de verre quand le rapport largeur/hauteur demeure supérieur à 0,2 et inférieur à 2 [31]. Il est à noter que ces limites vont varier en fonction des forces d'interactions de Van der Waals, c'est-à-dire en fonction de la nature des molécules et de la rugosité de surface du substrat. Nous verrons ultérieurement que l'énergie de surface d'un matériau nous permet de prévoir ses propriétés d'adhérence.

Expérience de résistance des microstructures en surface du PDMS

Une expérience d'endurance visant à vérifier la résistance du matériau à la déformation ou la destruction permanente des structures fines fût réalisée sur la

surface de la reproduction d'un masque de phase holographique en PDMS (largeur 526 nm, hauteur de 315 nm, rapport 1,67). Les détails de la fabrication seront traités ultérieurement dans la section 4.2. Un échantillon de masque de phase en PDMS de 1 cm² fût placé contre une lamelle de verre. Vu que le rapport largeur/hauteur est inférieur à 2, il faut appliquer une légère pression pour obtenir un affaissement du réseau. On a pu vérifier qu'en illuminant la surface affaissée avec un laser He-Ne, aucune diffraction n'est observée et le matériau transmet la lumière avec la même intensité qu'un échantillon identique ne comportant pas de microstructures à sa surface. Une masse de 500 g fût posée sur le masque de phase placé contre le substrat de verre, ce qui était plus que suffisant pour faire disparaître toute trace du réseau et soumettre la surface à un stress important. Après une semaine d'attente, le masque de phase en PDMS fût séparé du substrat de verre et le réseau semblait intact. En mesurant la puissance transmise dans les différents ordres de diffraction du masque pour plusieurs points à la surface, aucun changement n'a été observé avant et après l'expérience. En répétant la même expérience, mais en chauffant le substrat de verre à 120°C pendant 4 heures à l'aide d'une lampe infrarouge, le réseau sut aussi résister à ce traitement thermique. C'était à prévoir, car les propriétés thermiques du PDMS prédisent un fonctionnement normal, sans altération de ses propriétés mécaniques entre -60 et 204°C.

2.3.2 Rhéologie du PDMS

La rhéologie est la partie de la physique mécanique qui étudie les propriétés des corps déformables. Une courte théorie de l'élasticité sera présentée en mettant en relief les propriétés du PDMS (propriétés qui sont communes à toutes les formulations). Cette théorie servira de base au modèle d'élasticité qui sera développé à la section 5.3 pour modéliser la fabrication d'un masque de phase à période chirpée, à partir d'un masque à période constante.

Lorsqu'on applique une contrainte (« stress ») sur un corps déformable, celui-ci réagit en se déformant de deux façons : d'abord par une elongation le long de l'axe de la contrainte et par une contraction dans le plan normal à l'axe de la contrainte.

La contrainte est définie comme :

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.1)$$

où F représente la force appliquée sur le corps et A est la surface perpendiculaire à la direction de la force. La déformation (« strain ») est l'allongement relatif à la taille initiale L_0 du corps dans l'axe de la contrainte. Celle-ci s'exprime comme :

$$\varepsilon = \ln \frac{L}{L_0} = \ln \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (2.2)$$

où L est la longueur du corps sous contrainte et ΔL est la variation de la longueur sous l'action de la contrainte. Quand la contrainte est faible et qu'on se trouve dans un régime linéaire, on peut simplifier la déformation par :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.3)$$

Dans la plupart des matériaux, le rapport entre la contrainte et la déformation est linéaire lorsque la contrainte est loin de la résistance maximale à la traction du matériau. Ce rapport est le module de Young et il s'exprime comme suit :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.4)$$

On peut aussi calculer la force qu'exerce un matériau sous contrainte par l'équation suivante :

$$F = \frac{E \cdot A \cdot \Delta L}{L_0} \quad (2.5)$$

Où, par analogie avec la loi de Hooke, $F = kx$ où $x = \Delta L$, on en déduit la constante de ressort du matériau :

$$k = \frac{E \cdot A}{L_0} \quad (2.6)$$

Quand un corps est déformé, il résiste davantage à un changement de volume qu'à un changement de forme. Cette résistance est appelée module d'incompressibilité K (« bulk modulus »). Le module de Poisson décrit quant à lui, pour un matériau isotrope, la variation de la forme en établissant le rapport de la contraction axiale sur l'élongation longitudinale du matériau :

$$\nu = \frac{(d_0 - d)/d_0}{\varepsilon} \quad (2.7)$$

Ainsi, une élongation dans une direction entraîne une contraction dans les deux autres directions. Puisque le module de Poisson tient compte d'une seule direction de contraction, sa valeur maximale est de 0,5. Pour la plupart des caoutchoucs comme le PDMS, sa valeur oscille entre 0,48 et 0,5. Un corps élastique parfait a un volume parfaitement conservé et un module de Poisson de 0,5. En guise de comparaison, la silice pure a un module de Poisson de 0,19. Le PDMS est un corps idéalement élastique, à l'opposé d'un corps viscoélastique. Physiquement, cela se traduit en l'absence de « mémoire » du matériau. Peu importe la répétition dans le temps, la durée d'application d'une contrainte et la direction de celle-ci, il reprendra toujours la même forme au repos. Ses propriétés élastiques sont donc inaltérables et le rapport contrainte-déformation (module de Young) est complètement réversible et instantané. Ce comportement est idéal pour les applications en photonique, car cela signifie qu'en appliquant une contrainte fixe, on obtiendra toujours la même réponse du matériau.

Module de Young du PDMS

Gray et coll. a mesuré le module de Young du PDMS Sylgard 184 à une concentration base/agent de polymérisation de 10 :1. Ils ont obtenu un résultat de 2,5 MPa $\pm$ 0,2 pour une contrainte de 0 à 30% [32]. Contrairement à d'autres solides, on affirme souvent que les caoutchoucs n'ont pas de module de Young, car leur relation contrainte-déformation n'est pas linéaire. Or, les PDMS ont une relation qui est quasiment linéaire pour des déformations inférieures à 30%. Lors des applications optiques envisagées, par exemple pour une élongation de la période d'un masque de phase en PDMS, les déformations appliquées se trouvent bien en dessous de cette limite. De plus, les résultats de Gray sont en accord avec les spécifications du fabricant, Dow Corning Corp., pour la valeur du module de Young : 383 PSI ou 2,64 MPa [1]. Cette valeur beaucoup plus précise du fabricant est réalisée en mesurant le rayon de contact d'une demi-sphère de PDMS en fonction d'une force de contrainte contrôlée très précisément. Chaudhury et coll. a réalisé une étude beaucoup plus vaste sur l'élasticité du PDMS, cette fois en variant le poids moléculaire des chaînes de PDMS de la base. Ils ont aussi varié les concentrations des différentes composantes de l'agent de polymérisation (catalyseur au platine, inhi-

biteur au maléate et méthylhydrosiloxane). Les nombreux types de PDMS obtenus ont démontré des modules de Young variant de 0,2 à 9,4 MPa [33]. Ce qui démontre la grande polyvalence des propriétés élastiques du PDMS.

Dans de nombreuses études et sur des sites internet de référence, on mentionne souvent que le module de Young du PDMS (concentration 10 :1) est de 750 kPa et en faisant référence aux travaux expérimentaux de Armani et coll. [34]. Or, dans cette publication il n'y a aucune mention de la formulation commerciale de PDMS qui a été utilisée, ni de la « recette » employée, dans le cas où le PDMS aurait été conçu par l'auteur. De plus, dans le test du module de Young, il n'y a aucune mention de l'intervalle d'élongation appliquée, ni de la linéarité ou non-linéarité de la relation. Enfin, aucun intervalle d'erreur n'est mentionné sur cette mesure. Bref, les résultats ne sont pas nécessairement mauvais, mais le devis expérimental est si imprécis qu'on ne peut en aucun cas considérer cette publication comme une référence sur le module de Young du PDMS.

Modification de l'élasticité du PDMS

Si on veut modifier les propriétés élastiques du PDMS, varier la quantité d'agent de polymérisation n'est pas une solution pratique, bien que cela fonctionne. En effet, en utilisant une concentration inférieure à 9% d'agent réactif (ce qui équivaut à un ratio de 10 :1), le module de Young sera beaucoup plus petit. Gray et coll. a mesuré un module de Young de 12 kPa pour une concentration base/agent de 50 :1 [32]. Mais ce gain en élasticité est artificiel, car la résistance maximale à la traction (« Ultimate Tensile Stress », UTS) s'en retrouve d'autant plus diminuée. Mata et al. ont étudié la variation d'UTS sur des échantillons de Sylgard 184 (voir tableau 2.2). Ils ont mesuré, pour une concentration d'agent de polymérisation de 5%, une résistance maximale de 3,9 MPa [35]. Ce qui est près de la moitié de la résistance spécifiée par le fabricant, Dow Corning Corp. (voir tableau 2.1). Pour une concentration de 10%, légèrement supérieure à la concentration recommandée, ils ont obtenu un UTS de 7,5 MPa. Ce qui est intéressant de cette étude est que les propriétés d'élasticité du Sylgard 184 seraient maximisées pour une concentration d'agent réactif de 14,3% (ou un rapport de 6,7 :1), l'UTS augmentant jusqu'à 10,8 MPa. Le module de Young serait alors légèrement plus élevé que 2,64 MPa [32, 34].

Concentration d'agent réactif dans la base	Résistance maximale à la traction (MPa)
5,7 %	3,9
10,0 %	7,5
14,3 %	10,8
21,4 %	8,1
42,9 %	4,0

Tableau 2.2 – Résistance maximale à la traction mesurée en fonction de la concentration d'agent réactif mélangé dans la base du PDMS Sylgard 184

Mata et coll. a aussi démontré qu'en continuant à augmenter la proportion d'agent de polymérisation, l'UTS diminuait aussi, ce qui rend le matériau moins robuste et plus friable.

Ainsi, en diminuant la quantité d'agent de polymérisation le matériau devient plus mou et flexible, mais aussi plus friable. La diminution de son module de Young est remarquable à sa surface qui devient beaucoup plus adhérente à toutes les surfaces. En augmentant la quantité d'agent de polymérisation, le matériau devient beaucoup plus rigide et subit une grande perte d'élasticité, se brisant facilement sous la contrainte. Le fabricant affirme que les propriétés d'élasticité et de durabilité du PDMS sont conservées dans un intervalle de $\pm 10\%$ de la masse de réactif [1]. Il ne faut pas se tromper, ce n'est pas une variation de 10% par rapport à la masse de la base, mais bien de la masse de réactif. Donc pour un rapport de 10 :1, la quantité d'agent de polymérisation dans la base est de 9,1% avec un intervalle de $\pm 0,9\%$. Une préparation typique contient 3 g de base, la quantité d'agent de polymérisation doit donc être $0,300 \text{ g} \pm 0,027 \text{ g}$. Ce qui nécessite une balance d'une précision minimale de 10^{-2} g .

Une première solution durable, au lieu d'altérer la concentration de réactif dans la base, consiste à fabriquer un PDMS « maison » qui sera plus élastique, car il maintiendra la bonne proportion d'agent de polymérisation. En choisissant un poids moléculaire moyen différent pour le PDMS formant la base et en altérant la quantité de catalyseur au platine et d'inhibiteur au maléate, on obtient des formulations de PDMS durables, mais avec des propriétés mécaniques différentes[33].

Une autre solution plus originale n'est pas d'altérer le PDMS lui-même, mais de doper sa base avec des microparticules de silice. Les propriétés élastiques du PDMS sont radicalement changées ; son modèle d'élasticité passera d'un corps idéalement élastique à un corps viscoélastique dynamique. Pour résumer brièvement, le PDMS exhibera alors une variation de ses nouvelles propriétés viscoélastiques en fonction de l'amplitude de la contrainte et de la répétition, ce qui est aussi appelé l'effet Payne [36, 37]. Il démontrera aussi une relaxation de la contrainte quand celle-ci est maintenue dans le temps, phénomène appelé l'effet Mullins [38], et un effet opposé lorsqu'on applique une seconde contrainte transversale à la première, phénomène appelé l'effet Mullins « anormal » [39].

Fabrication de couches minces et altération des propriétés volumiques du PDMS

En microfabrication, il est commun de travailler avec des couches minces et le développement de la lithographie souple n'y fit pas exception. Des techniques pour fabriquer des couches minces de PDMS ont ainsi été développées. Une première technique consiste à ajouter une certaine proportion d'huile de silicone, lors du mélange base/agent de polymérisation. Ceci réduit considérablement la viscosité du polymère dans sa phase liquide. Subséquemment, on utilise la tournette pour faire un dépôt d'une fine couche liquide de PDMS (« spin coating »). Cette technique est efficace pour produire des couches minces de quelques microns, mais a ses limites. L'ajout en trop grande quantité d'huile de silicone peut altérer les propriétés du PDMS. Le fabricant mentionne qu'en ajoutant plus de 10% du poids de la base, en huile de silicone à 50 centistokes (cSt) de viscosité, la dureté et la solidité de l'élastomère seront affectées. Cependant, en utilisant une huile de silicone de 0,65 cSt (Dow Corning SH-200), qui s'évapore complètement à la température ambiante contrairement à l'huile 50 cSt, on diminue la viscosité beaucoup plus efficacement et une fois la couche mince déposée, la partie volatile de l'huile (le solvant) s'évapore rapidement ce qui n'affectera pas la robustesse du PDMS vulcanisé.

Dans ce projet, les couches minces de PDMS furent réalisées à partir d'un mélange 1 :1 PDMS liquide-huile de silicone sur l'oxyde natif d'une gaufre de silicium. En utilisant la tournette à 5000 tours/minute pendant 3 minutes, la couche est

amincie au maximum. Une fois la couche polymérisée complètement, la moitié de la surface de PDMS est retirée de façon à créer une marche. À l'aide d'un profilomètre Dektak, une épaisseur minimale de $7\text{ }\mu\text{m}$ fût mesurée. De plus, en produisant des couches de différentes épaisseurs, aucune altération « remarquable » des propriétés mécaniques n'a été observée en réalisant des tests de traction, d'adhérence et de découpage. Le seul point à faire attention est de prendre le temps de bien mélanger l'huile de silicone à la base de PDMS, ce qui peut prendre jusqu'à 5 minutes d'agitation, sinon l'épaisseur de la couche mince ne sera pas uniforme à la surface. Cet effet sera d'autant plus remarquable si on ajoute de la chaleur pour accélérer la vulcanisation.

Pour réaliser des couches minces sous-micrométriques de PDMS, on va dissoudre ce dernier dans une proportion de 5% de la masse d'une solution d'éther. Des couches minces de 694 à 1151 nm furent obtenues en variant la vitesse de la tournette [40]. Cependant, les couches minces obtenues avec cette méthode présentent toujours des « inhomogénéités ».

Nous verrons dans les sections suivantes pourquoi les propriétés thermiques et optiques des couches minces sont différentes du PDMS volumique.

2.3.3 Discussion des propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques est importante afin d'évaluer la tolérance du PDMS exposé à un faisceau laser. Le PDMS est un très mauvais conducteur thermique, étant de beaucoup inférieur au verre (1.35 W/m-K) et environ 3 fois supérieur à la laine minérale (0.05 W/m-K). La chaleur dégagée par le faisceau laser dans le PDMS ne sera pas dissipée rapidement, ce qui provoquera une augmentation locale de la température. Au-dessus de $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, il en résultera une dégradation du matériau lorsqu'exposé de façon prolongée à un faisceau laser de haute-intensité. La faible absorbance du matériau dans les longueurs d'onde visible et proche infrarouge compense cependant pour sa grande isolation thermique et le PDMS démontre même une excellente durabilité sous un flux optique continu [30]. De plus, en se référant au tableau 2.1, son coefficient d'expansion thermique (CET) linéaire est très élevé surpassant de beaucoup le mercure et le verre (respectivement 60 et $3,3\text{ cm/cm-10}^{-6}\text{K}$). Localement, il se produit donc une forte expansion du

matériau lorsque celui-ci est soumis à des longueurs d'ondes où il y a absorption. Heureusement, nous verrons dans la section 2.4 et la sous-section 3.3.4 que les propriétés optiques du matériau ne sont pas affectées par la dilatation ou l'élongation du matériau.

Le CET linéaire, pour une direction quelconque du PDMS volumique, correspond normalement à $1/3$ de la valeur du CET volumique ($\text{cm}^3/\text{cm}^3\cdot\text{K}$). Or, ceci n'est pas vrai pour les couches minces de PDMS, son CET linéaire dans la normale au plan étant de beaucoup supérieur au CET linéaire du PDMS volumique, mais il est quasiment nul dans le plan [30]. Cette différence s'explique par la conservation du volume (module d'incompressibilité K très élevé) dans le PDMS ; la forte contrainte biaxiale exercée par le plan va alors décupler l'expansion thermique dans le sens de l'épaisseur.

2.3.4 Discussion des propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du PDMS peuvent aussi limiter son champ d'application. La plus importante faiblesse du PDMS, pour les applications en lithographie souple et en microfluidique, est sa perméabilité aux solvants organiques. Mata et coll. a évalué le changement de poids d'un échantillon de PDMS après immersion totale dans divers fluides pour des durées de 10 à 30 min. [35]. L'acétone, l'isopropanol et le méthanol sont relativement peu absorbés pour des périodes d'expositions courtes. Comme tous les caoutchoucs de silicone, le PDMS est complètement étanche à l'eau et même après avoir été submergé dans l'eau pendant 1 semaine, il n'aura pas absorbé plus que 0,2% d'eau [30]. Les solvants organiques comme l'hexane et le toluène seront absorbés par le PDMS, déformeront les structures en surface et augmenteront son volume et sa masse totale. Après 30 min. dans le toluène, l'échantillon de PDMS avait un gain de masse de 47%. On a aussi remarqué que le chloroforme et l'huile de silicone 0,65 cSt étaient très efficace pour pénétrer le PDMS. En submergeant un échantillon de PDMS (0,5 mm x 1 cm x 2,2 cm) dans 100 ml d'huile de silicone 0,65 cSt pendant 10 min., l'aire de l'échantillon avait augmentée de 197% (1,4 cm x 3,1 cm).

Une caractéristique remarquable du PDMS est sa forte résistance à la plupart des acides et bases fortes comme l'acide chlorhydrique, l'hydroxyde de potassium

et les peroxydes. Par exemple, en le submergeant pendant 10 min. dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) concentrée à 49%, Mata et coll. a mesuré une perte de masse de seulement 1,38%. Le seul acide vraiment efficace pour graver le PDMS est l'acide sulfurique à 96% (H_2SO_4), l'échantillon submergé pendant 10 min. a perdu 14% de sa masse. D'autres acides peuvent cependant endommager les microstructures en surface.

Le PDMS est perméable aux gaz, cette propriété ayant été mise à profit lors de la duplication de masques de phase très minces (voir sous-section 5.2.5). En effet, en déposant le masque sur un substrat de verre, il y a toujours quelques bulles d'air emprisonnées sous la surface, la solution est de placer l'échantillon dans une cuve à vide et de maintenir ce vide pendant 30 minutes. L'air filtre au travers du PDMS et l'échantillon se retrouve en contact uniforme avec toute la surface du substrat.

Les microstructures en PDMS peuvent être nettoyées de la même façon que le verre, c'est-à-dire en appliquant séquentiellement de l'acétone, de l'isopropanol, de l'eau dé ionisé (DI) et puis sécher la surface avec de l'azote pur sous pression.

2.4 Propriétés optiques du (poly)diméthylsiloxane

Les siloxanes sont les caoutchoucs les plus transparents qui existent. Le PDMS est aussi dans une classe à part, car sa transparence s'étend sur une très grande gamme de longueurs d'onde. Même si les principales applications du PDMS jusqu'à maintenant sont surtout concentrées sur les propriétés mécaniques et électriques du matériau. Il existe un très fort intérêt en ce moment pour explorer les applications optiques du PDMS et comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, il y a aussi un manque d'informations précises sur les diverses propriétés de ce matériau. Nous allons donc discuter en profondeur des propriétés optiques du PDMS. Le tableau 2.3 résume les principales propriétés optiques pour les trois formulations de PDMS.

2.4.1 indice de réfraction

Que ce soit pour la fabrication de guides d'ondes ou la conception de masques de phase, l'indice de réfraction est un paramètre de première importance que l'on

	Sylgard 184	RTV 615	RTV 655
Indice de réfraction @589 nm, 24°C	1,412	1,407	1,432
Indice de réfraction du fabricant	1,41184	1,406	1,430
Biréfringence ($\Delta n = n_e - n_o$)	$< 2 \times 10^{-4}$	n/d	n/d
Coefficient Thermo-optique (dn/dt à 30°C)	$5,13 \times 10^{-4}$	$5,83 \times 10^{-4}$	n/d
Transmission 400 nm à 1100 nm (épaisseur 1.05 mm)	n/d	94.1%	n/d

Tableau 2.3 – Principales propriétés optiques de 3 formulations de PDMS

veut connaître avec un haut degré de précision. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer l'indice de réfraction. Une méthode plus ancienne, mais toujours très fiable est celle du réfractomètre d'abbé, qui utilise l'angle critique de la réflexion totale interne pour déterminer l'indice de réfraction. L'ellipsométrie est aussi très utilisée pour les couches minces et elle permet simultanément la mesure de l'indice et de l'épaisseur de la couche mince à toute longueur d'onde du visible au proche infrarouge. Le principal désavantage de cette technique est la nécessité d'utiliser des couches minces ayant des épaisseurs inférieures à quelques μm . Les nouveaux réfractomètres numériques multilongueurs d'onde permettent de mesurer l'indice de réfraction avec une précision de 10^{-5} de 400 à 1100 nm avec un contrôle précis de la température de l'échantillon de 5 à 50°C. La technique du coupleur à prisme [41] est employée pour la mesure de l'indice de réfraction quand l'échantillon est trop épais pour l'ellipsométrie. Enfin, pour sonder l'indice de réfraction complexe, in situ, dans l'UV et l'infrarouge, de nouveaux réfractomètres tout-fibre fait avec des réseaux à long pas (LPG) ont été développés et peuvent atteindre des précisions de l'ordre de 10^{-6} [42, 43].

L'indice de réfraction du Sylgard 184 (mélange 10 :1, température de 25°C, longueur d'onde 589 nm) est la source de beaucoup de confusion dans la littérature scientifique. Dans de nombreuses études, les auteurs font référence à un indice pour le Sylgard 184 de 1,430. Pire encore souvent l'indice de réfraction est un paramètre important et ils ne le mesurent pas spécifiquement, par exemple, lors de la fabrication de guides d'ondes en PDMS [44, 45, 46, 47]. Il y a même une publication de Dow Corning Corp. qui circule actuellement sur le web et pour laquelle la compagnie a reconnu que les données étaient erronées [26]. L'objectif est

donc de rectifier le tir et de clarifier tout cela.

L'indice de réfraction d'échantillons de Sylgard 184, RTV615 et RTV655, mélangés en proportion base/agent réactif de 10 :1 et polymérisée à la température de la pièce pendant sept jours, a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'abbé calibré en 3 points et d'une lampe au sodium (voir ligne 1 du tableau 2.3). La marge d'erreur de cet ancien réfractomètre étant de 5×10^{-4} . Les mesures d'indices obtenues sont en très grand accord avec les spécifications les plus récentes des fabricants (ligne 2 du tableau 2.3. Remarquons que le RTV655 est une formulation de PDMS semblable au RTV615 et au Sylgard 184 à la différence près que la macromolécule de base est terminée par un groupe fonctionnel phényle au lieu de vinyle. C'est cette différence dans sa composition chimique qui explique son indice de réfraction beaucoup plus élevé (voir sous-section 2.2.3). Il est donc impossible que le Sylgard 184 ait un indice aussi élevé que 1,43, à l'exception qu'il a été modifié pour l'atteindre en changeant la composition chimique de sa base. Pour l'obtenir, il faudrait absolument qu'il possède une fonctionnalité phényle et, selon le fabricant, le Sylgard 184 n'en a pas.

Cependant, si on se penche sur les publications qui ont explicitement mesuré l'indice de réfraction du Sylgard 184 ou d'un PDMS de composition semblable [24, 48, 49, 50], les mesures sont toujours en accord avec la spécification du fabricant. Piruska et al. ont mesuré l'indice de réfraction à plusieurs longueurs d'ondes du spectre visible à l'aide d'un ellipsomètre [48]. On a tenté de mesurer l'indice de réfraction du PDMS avec un ellipsomètre à partir des couches minces produites selon la procédure décrite à la sous-section 2.3.2. Cependant les mesures obtenues sur une couche mince de $7 \mu\text{m}$ étaient beaucoup trop imprécises. On pouvait obtenir, en variant les paramètres d'épaisseur et de non-uniformité de la couche, plusieurs valeurs d'indice pour une même couche. De plus, on remarque que la réflexion de la surface de PDMS à toute longueur d'onde est toujours un peu plus diffuse que celle de la silice ou du silicium. Enfin, les effets de dilatation thermique à la surface du PDMS, dû à la chaleur dégagée par la source lumineuse, induisent une défocalisation du faisceau réfléchi [22]. Ainsi, il faut être très prudent avec les mesures ellipsométriques, car il peut être facile de conclure à des résultats biaisés. Le PDMS est un matériau optiquement complexe à étudier qui ne se comporte

Longueur d'onde (nm)	Sylgard 184	Technique de mesure	Références
403	1,428	Ellipsomètre	[48]
488	1,418	Ellipsomètre	[48]
532	1,415	Ellipsomètre	[48]
589	1,41184	Réfractomètre	Dow Corning Corp.
633	1,410	Ellipsomètre	[48]
1321	1,4028	Coupleur à prisme	Dow Corning Corp.
1554	1,3997	Coupleur à prisme	Dow Corning Corp.

Tableau 2.4 – Indice de réfraction du Sylgard 184 pour des longueurs d'ondes de 400 à 1550 nm

pas aussi facilement que les autres matériaux plus rigides placés dans les mêmes conditions.

Le tableau 2.4 présente les données les plus complètes de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde du PDMS, Sylgard 184. À partir de ces données, on peut calculer la constante d'abbé. Cette constante est une propriété optique des matériaux qui représente le rapport de l'indice de réfraction à la dispersion du matériau. Elle est représentée par la relation suivante :

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (2.8)$$

Les indices D, F et C proviennent de la notation spectroscopique et représentent respectivement la ligne D du sodium (589.3 nm) et la ligne F (486.1 nm) et C (656.3 nm) du spectre de l'hydrogène. Même si nous n'avons pas exactement les données aux longueurs d'ondes F et D, en appliquant une modélisation exponentielle de la variation de l'indice de réfraction autour de ces points, on obtient les valeurs d'indice de réfraction avec un seuil de confiance supérieur à 99%, sachant que l'absorption est la même entre 486 et 656 nm (voir figure 3.13). La constante d'abbé ainsi obtenue est de 41,6. Aux fins de référence la constante d'abbé de la silice fondue (« fused silica ») est de 67,6 ; ce qui implique que la dispersion d'un guide d'onde en PDMS sera supérieure à celui fabriqué en silice.

Modifications non chimiques de l'indice de réfraction

Afin d'explorer les possibilités d'ajustement des propriétés optiques du PDMS, plusieurs expériences furent réalisées sur des échantillons de RTV615 en variant trois paramètres : la traction mécanique, la concentration d'agent de polymérisation (densité d'interliens) et la température de vulcanisation. Toutes les mesures d'indices de réfraction ont été prises par réfractomètre d'abbé, à une température ambiante de 24°C, sous l'éclairage d'une lampe au sodium (589 nm). Les échantillons avaient tous une épaisseur d'environ 1 mm.

D'abord, la mesure d'indice d'un échantillon au repos fût comparée avec un échantillon sous une traction de +100%. L'indice de réfraction mesuré dans les 2 cas était de 1,4080. L'observation dynamique sous une traction variable fût tentée en regardant la ligne de réflexion totale interne dans le réfractomètre. Une goutte d'huile d'immersion Cargille (I.R. 1.518) a été déposée sur la surface du prisme pour permettre au PDMS de glisser sur la surface au fur et à mesure que l'on augmente la traction. Encore une fois, on observe que la traction n'agit nullement sur l'indice de réfraction. Ce résultat n'est pas surprenant, car, comme nous l'avions mentionné lors de l'analyse des propriétés mécaniques, le volume est conservé lors de la traction, ce qui implique qu'il n'y a pas de changement dans la densité du matériau.

Ensuite, trois échantillons de PDMS furent préparés à des concentrations respectives base/agent réactif de 5 :1, 10 :1 et 15 :1. Ces variations de concentration de l'agent de polymérisation sont suffisantes pour que les changements dans les propriétés mécaniques (adhérence, élasticité, dureté) soient remarquables. Cependant, dans les trois cas, la mesure de l'indice de réfraction fût identique comme lors du test précédent. Ainsi, ce n'est pas la densité d'interliens entre les chaînes, ou le degré de polymérisation, qui affecte l'indice de réfraction. La composition chimique des macromolécules et leurs terminaisons sont les seuls facteurs qui ont influencé la mesure de l'indice. Par exemple, pour produire le RTV655, des groupes phényles ont remplacé des groupes vinyles en terminaison de chaîne. Le résultat est une augmentation de l'indice de réfraction à 1,430.

Enfin, l'indice de réfraction de 4 échantillons en couche mince furent comparés en les polymérisant sur une gaufre de silicium à 4 températures différentes : 48 heures

à 24°C suivi de 2 heures à 50°C, 4 heures à 65°C, 1 heure à 100°C et 15 minutes à 150°C. Ces temps pour compléter la réaction de polymérisation ont été déterminés par les spécifications du fabricant. En suivant la même méthode que lors du test précédent, aucun changement dans l'indice de réfraction, en dehors des fluctuations de mesures dues à l'erreur du réfractomètre d'abbé (5×10^{-4}), n'a été observé. De surcroît, selon le fabricant, la chaleur agit uniquement comme un catalyseur lors de la réaction. Cependant, des changements dans les propriétés mécaniques des échantillons furent remarqués. Par exemple, celui polymérisé à 150°C était plus friable et moins élastique que celui polymérisé à température ambiante. Celui polymérisé à haute température présentait aussi des inhomogénéités observables.

Les résultats de la dernière analyse viennent ainsi à l'encontre des résultats de Chang-Yen et coll. [49]. En effet, ce dernier rapporte des changements aussi importants qu'un changement d'indice de réfraction à 610 nm de 1.416 (vulcanisé à 25°C) à 1.432 (vulcanisé à 150°C) et une variation de l'indice à 460 nm de 1.451 à 1.472. Ces résultats sont peu crédibles, car ils viennent en contradiction avec les spécifications du fabricant, les résultats des autres groupes de recherche ayant mesuré l'indice [48, 50], ainsi qu'avec les résultats de l'étude faite en fonction de la température de vulcanisation. De plus, ces auteurs mesurent l'indice avec un ellipsomètre pour des couches épaisses (plus de quelques microns) de PDMS n'ayant pas été préalablement dilué dans l'éther ou l'isooctane. Dans un test réalisé précédemment, il fût démontré que l'ellipsomètre donnait des résultats variables dans ces conditions de mesure et qu'on ne pouvait s'y fier. Le réfractomètre, lui, donne toujours des mesures exactes et ne laisse pas de place à l'erreur d'interprétation. Il est difficile aussi de croire que le PDMS est aussi fortement dispersif pour induire un changement d'indice de 4×10^{-2} sur à peine 150 nm et ce sans que l'absorption du matériau soit différente. Il n'y a aussi aucune justification sur la nature du changement dans le matériau pour induire une telle variation d'indice lors de la polymérisation. Somme toute, il semble que les résultats de Chang-Yen et coll. soient attribuables à des erreurs de mesure ou d'interprétation.

On peut donc conclure cette section en affirmant que les seuls véritables moyens pour modifier l'indice de réfraction du PDMS sont en s'attaquant à la composition et la structure chimique des macromolécules qui composent sa base. La composition

de l'agent de polymérisation peut aussi affecter l'indice, mais comme sa proportion est plutôt faible, c'est seulement lors de variations extrêmes que l'on pourra observer des changements mineurs d'indice. Cependant, ces variations affectent tellement les propriétés mécaniques du PDMS qu'elles ne constituent pas une solution pour ajuster l'indice de réfraction. Nous verrons dans la section 3.3 que l'indice peut être modifié en exposant le PDMS à des radiations ultraviolettes qui induisent un changement dans la composition chimique des macromolécules formant l'élastomère.

Biréfringence du PDMS

Puisque les chaînes de PDMS occupent l'espace tridimensionnel sans aucune direction préférentielle, ce matériau ne devrait pas présenter de biréfringence. Pour mesurer la biréfringence, on se sert de la rotation de l'axe de polarisation d'un faisceau polarisé linéairement qui se propage dans le matériau. La différence de vitesse de la lumière de l'axe ordinaire par rapport à l'axe extraordinaire induit une rotation du faisceau polarisé. En quantifiant cette rotation selon la distance de propagation, on en déduit le niveau de biréfringence. Dow Corning Corp. a mesuré que le PDMS a une biréfringence inférieure à 2×10^{-4} [30], ce qui pourrait être attribuable à une variation statistique de la densité du polymère selon les axes de polarisation. Il serait intéressant de voir si l'on peut modifier la biréfringence en appliquant une traction mécanique, même si on s'attend à ce que ce changement soit faible étant donné la conservation de la densité du matériau.

2.4.2 Mesure du coefficient thermo-optique

On sait d'après l'étude préliminaire du fabricant que le PDMS possède un coefficient thermo-optique (CTO) très élevé. Le CTO est la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température souvent notée dn/dt . Dans une étude sur différents caoutchoucs de silicone, Dow Corning Corp. a mesuré un CTO de $-5 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ pour le PDMS volumique et de $-3,6 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ pour une couche mince [30]. Le CTO est relié de près au coefficient d'expansion thermique qui affecte la densité du matériau. Or, dans le cas d'une couche mince, le matériau subit une forte contrainte dans le plan xy et subit qu'une expansion dans le sens de l'épaisseur z . Néanmoins, il y a une contrainte qui s'établit dans le plan et l'augmentation

de l'expansion linéaire de la couche mince dans le sens de l'épaisseur ne compense pas complètement la perte dans le plan. Ainsi, l'expansion volumique de la couche mince est inférieure à celle du matériau sans contrainte, ce qui explique pourquoi le CTO de la couche mince est inférieur à celui du PDMS volumique. Contrairement à la température, l'élongation du matériau n'affecte pas la densité de ce dernier, elle ne fait que changer ses dimensions dans une direction au dépend des 2 autres selon le plan de la contrainte.

Afin de mesurer plus précisément ce paramètre, une expérience où l'indice de réfraction avec un réfractomètre sous une lampe au sodium fût réalisé. La température de l'échantillon était déterminée par un thermocouple (Oméga type K) placé contre le prisme inférieur du réfractomètre. Pour augmenter la température de l'échantillon, on exposait le réfractomètre à une lampe infrarouge que l'on rapprochait successivement entre les mesures. Entre chaque déplacement de la lampe, une période de 10 à 20 min. était nécessaire pour stabiliser la température de l'échantillon. Malgré tout, la température de l'échantillon était difficile à connaître précisément et il existait possiblement toujours un décalage entre l'endroit où la mesure était prise et l'échantillon. L'erreur de $\pm 2^\circ\text{C}$ provient donc de cette limite expérimentale et de la faible sensibilité du réfractomètre plutôt que de l'erreur du thermocouple qui, elle, était négligeable. L'indice de réfraction mesuré en fonction de la température est représenté à la figure 2.3. Le coefficient thermo-optique fût obtenu à partir de la relation linéaire entre l'indice de réfraction et la température du matériau. La valeur obtenue $3,4 \times 10^{-4}/^\circ\text{C} \pm 0,3$ est spécifique pour la formulation de PDMS : RTV615. La prise de mesure et l'erreur étaient particulièrement difficiles à évaluer à cause de la faible sensibilité du réfractomètre pour ce type de mesure plus dynamique où la température était difficile à stabiliser. Les points mesurés ont été repris lors du refroidissement de l'échantillon et la plupart ont été confirmés à l'intérieur de l'intervalle d'erreur évalué préalablement. On aurait pu obtenir des résultats semblables, mais plus précis avec un réfractomètre d'une précision à la cinquième décimale et un contrôle de la température par circuit thermoélectrique Peltier.

Lors du prochain chapitre, la transmittivité du PDMS du visible à l'infrarouge, et plus particulièrement dans l'ultraviolet sera étudiée.

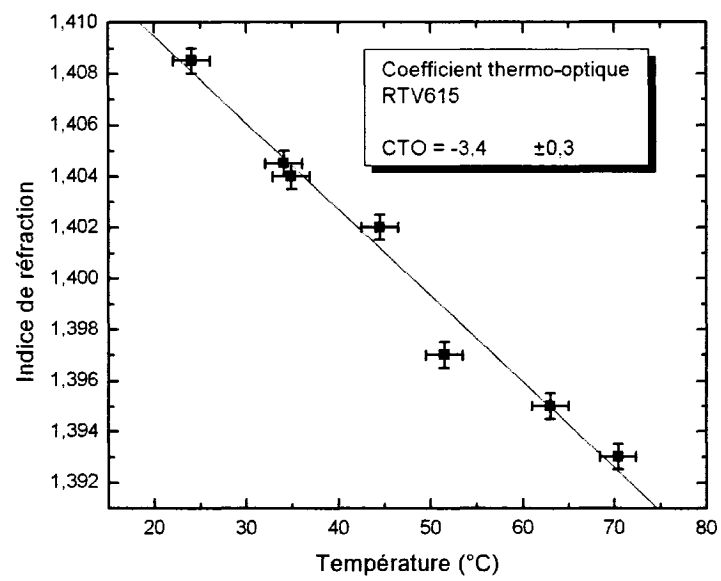


Figure 2.3 – Détermination du coefficient thermo-optique du RTV615 par la relation linéaire entre l'indice de réfraction et la température

CHAPITRE 3

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU (POLY)DIMÉTHYLSILOXANE SOUS EXPOSITION AU RAYONNEMENT ULTRAVIOLET

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés optiques du (poly)diméthylsiloxane dans la région de l'ultraviolet seront étudiées en profondeur. Le spectre complet du matériau de l'UV à l'infrarouge proche sera présenté avec une analyse particulière de la région ultraviolette. S'ensuivra une étude approfondie de la transmittivité du PDMS en fonction du temps selon la puissance moyenne, la puissance crête et l'épaisseur de l'échantillon lorsqu'exposé à une radiation à 266 nm. Puis, l'évolution du coefficient de réflectivité du PDMS en fonction du temps sera examinée. Enfin, une technique de détermination de l'indice de réfraction dans l'UV par comparaison des coefficients de réflexion de Fresnel sera expliquée. Les résultats obtenus seront comparés à une extrapolation numérique de l'indice de réfraction du PDMS dans l'UV.

L'objectif de ce chapitre est de comprendre les aspects dynamiques du PDMS sous exposition à l'UV afin d'identifier les conditions idéales pour réaliser l'inscription de réseaux de Bragg avec des masques de phase faits de ce matériau. Il sera démontré comment le matériau subit une importante transformation chimique et physique qui le rapproche un peu plus de la silice, ce qui augmente ses qualités de transmissions. La compréhension de ce comportement est nécessaire pour déterminer les paramètres d'exposition idéaux en fonction de l'application désirée et de prévoir les avantages et limites du matériau dans ces conditions.

3.2 Spectroscopie de l'ultraviolet à l'infrarouge du (poly)diméthylsiloxane

À l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer à 2 faisceaux, la transmission d'un échantillon de PDMS (GE RTV615) a été mesurée à une résolution de 2 nm sur un spectre de longueur d'onde de 200 à 1500 nm. Afin d'obtenir une mesure

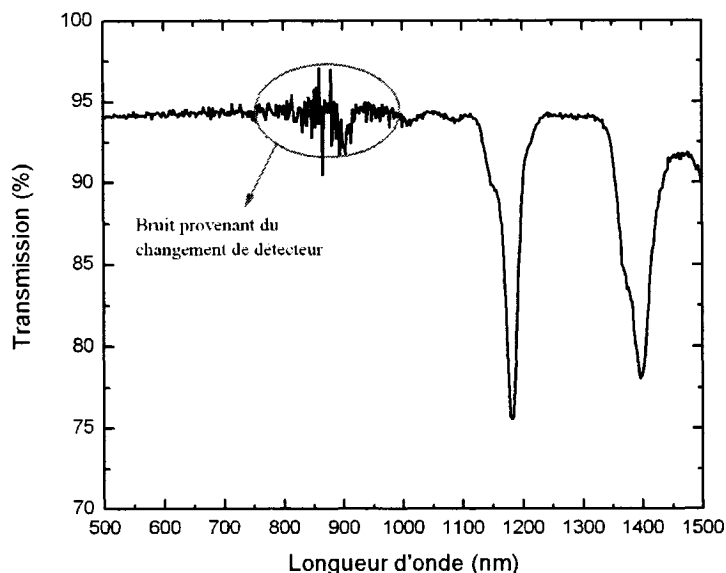


Figure 3.1 – Transmission de 1 mm de PDMS-RTV615 de 500 à 1500 nm

absolue de la transmission, une sphère d'intégration a été utilisée comme détecteur. L'échantillon utilisé était d'environ 1 mm d'épaisseur. En observant les résultats à la figure 3.1, on remarque l'excellente transparence, à 94% du PDMS dans le visible et proche infrarouge, jusqu'à 1100 nm, où l'absorption est quasiment nulle. Il y a 2 pics d'absorption, le premier à 1182 nm et le second à 1396 nm. Ce dernier correspond à la résonance du lien hydroxyde (-OH) communément appelé « le pic de l'eau », qui est aussi présent dans le verre. Entre ces 2 pics se trouve une fenêtre de transmission à 94% de 104 nm. Enfin, autour de 850 nm, il y a un changement de détecteur du spectrophotomètre ce qui induit une plus forte erreur dans la mesure sur une fenêtre d'environ 130 nm.

La figure 3.2 illustre la transmission du PDMS dans la région de l'ultraviolet. À partir de 340 nm, la transmission chute sous la barre des 90% et amorce une diminution qui ressemble à une décroissance exponentielle, mais qui est encore plus abrupte à partir de 236 nm. Puisqu'on se rapprochait de la limite de l'appareil, les mesures à partir de ce point ne sont plus très fiables, l'intensité de la lampe étant devenue très faible. Il n'a pas été possible de modéliser avec suffisamment de précision cette courbe à partir d'un modèle mathématique, mais on a quand même

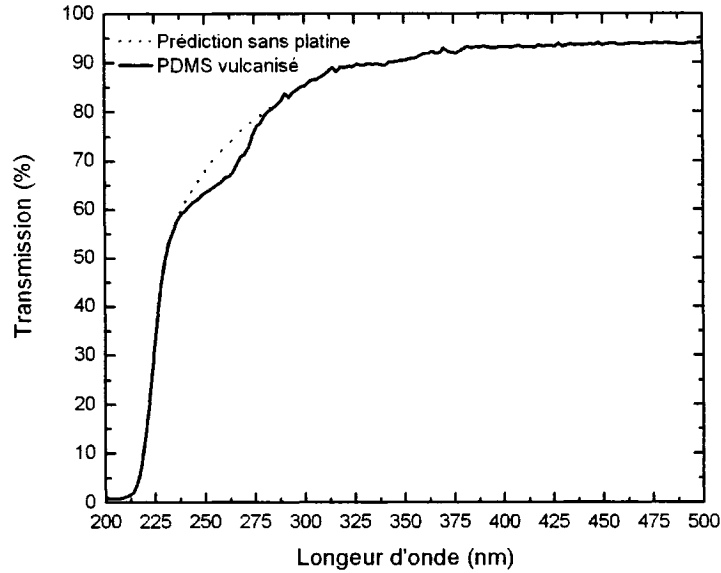


Figure 3.2 – Transmission de 1 mm de PDMS-RTV615 de 200 à 500 nm

obtenu une valeur raisonnable en omettant les données entre 276 et 246 nm. En comparant avec la courbe en pointillé, on remarque qu'il y a un pic d'absorption supplémentaire plutôt faible centré à 266 nm. En faisant une recherche sur les différentes composantes du PDMS et leurs impuretés, on remarque que le platine, qui est utilisé comme catalyseur pour la réaction de polymérisation, a justement son plus fort pic d'absorption centré à 266 nm [29]. Les nombreux autres pics dans cette région du spectre du platine viennent aussi appuyer l'hypothèse que ce pic d'absorption est dû à la présence du platine dans le PDMS. Cependant, pour confirmer cette hypothèse, il faudrait faire des tests supplémentaires sur la base du PDMS avant polymérisation et sur des échantillons de PDMS avec différentes concentrations d'agent réactif. À la longueur d'onde d'un laser Nd:YVO₄ quadruplé en fréquence (266 nm), la transmission du PDMS est de 70%. Cependant, comme il sera démontré à la section 3.3, ces résultats ne sont pas fiables, car une même région du matériau a été exposée à différentes longueurs d'onde durant le balayage qui peut avoir eu un impact cumulatif sur sa transmission. Le spectre dans cette région est surtout considéré comme une mesure relative de la transmission en fonction de la longueur d'onde.

Quels paramètres vont affecter les propriétés de transmission du PDMS ? Pour répondre à cette question, la transmission du PDMS à 632 nm a été mesurée en utilisant un laser He-Ne d'une puissance de 5 mW. Elle fût aussi mesurée à 266 nm en utilisant le laser Nd :YVO₄ quadruplé en fréquence. L'échantillon de 1 mm de PDMS fût aussi soumis à un test de traction et à une variation de température de 50°C. Pour l'UV, il fallut attendre 5 minutes afin de stabiliser la transmission. Pour les tests de traction, aucun effet sur la transmission n'a été observé, même qu'on aurait pu s'attendre à une légère amélioration sur les plus fortes élongations à cause du changement d'épaisseur. À cause de la forte dilatation thermique du PDMS, on aurait pu s'attendre à une variation de la transparence à cause du changement de densité, mais les observations aux deux longueurs d'onde confirment le contraire. La composition chimique et l'épaisseur du matériau demeurent donc les seuls paramètres qui affectent la transparence du PDMS.

3.3 Étude de la transmittance du (poly)diméthylsiloxane dans l'ultra-violet

3.3.1 Altérations de la composition et structure chimique du PDMS sous radiation UV

Schnyder et coll. a étudié la possibilité d'altérer les propriétés optiques et mécaniques du PDMS par l'action d'un rayonnement ultraviolet. À l'aide d'une lampe excimer (rayonnement à 172 nm) positionnée à 5 mm d'une couche mince (250 à 50 nm) de PDMS et à une densité de puissance qui s'apparente à celle de notre laser, Schnyder a mesuré une modification de l'indice de réfraction à 620 nm (2.0 eV) de 1.405 à 1.446 après une irradiation continue de 60 minutes [50]. L'indice de réfraction du PDMS s'est considérablement rapproché de la silice, son indice à 620 nm étant de 1.457. Il a aussi mesuré un amincissement de la couche mince de près de 40%. Une analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) de la composition du polymère après irradiation nous confirme que les groupes méthyles ont presque tous été expulsés du polymère, la concentration de carbone étant passée de 50% à 4%. L'auteur en conclut donc que sous une puissante radiation UV, le PDMS subit une transformation pour devenir semblable à la silice au niveau de

ses propriétés électriques et optiques. Cependant, toutes les mesures de Schnyder ont été réalisées sur des couches minces de 50 nm à 8 μm , alors il n'est pas certain que des substrats de 500 μm d'épaisseur, traversés par une irradiation UV, subiront nécessairement une transformation aussi drastique sinon qu'en surface.

Des modifications dans les caractéristiques du PDMS furent observées pour des substrats plus épais, de l'ordre de 500 μm à 2 mm, ce qui va dans le même sens que les conclusions de Schnyder. En soumettant le substrat à une irradiation puissante (laser Nd :YVO₄ à fréquence quadruplée) mais hors du régime de l'ablation (puissance moyenne de 250 mW, taux de répétition 20 kHz, taille du faisceau 1,5 mm) pendant 3 à 5 minutes, il fût observé une contraction, voire une densification du PDMS dans la zone exposée. Cette contraction a pu être mise en évidence en balayant le faisceau d'un laser He-Ne à la surface, on observe alors une déformation légère du faisceau aux frontières de la zone, mais moins importante au centre. Cette observation combinée à un examen visuel confirme une légère dépression dans la zone exposée ce qui est en accord avec l'observation de la contraction de la couche mince sous exposition, mais à une échelle de beaucoup réduite par rapport aux observations de Schnyder. Ensuite, on a appliqué une traction sur le substrat et on observe immédiatement une déformation importante autour de la zone exposée. De plus, la taille de la zone ne varie pas même si on applique une traction plus importante, ou une traction dans 2 directions transverses. On en conclut à une perte importante de l'élasticité du PDMS dans la région exposée au rayonnement UV.

L'explication la plus probable à ces changements est que les groupes méthyles (-CH₃) délogés de la chaîne du polymère par les photons de haute énergie, ont libéré les atomes de silicium pour que ceux-ci se lient aux atomes d'oxygène des chaînes voisines, créant ainsi une structure beaucoup plus rigide se rapprochant un peu plus de la silice. Ce qui explique à la fois la perte de volume et d'élasticité du PDMS, lorsqu'exposé à l'UV.

Comme on l'avait mentionné plus haut, il existe un régime causant l'ablation du PDMS. Quand on atteint ce régime avec le laser à 266 nm, bien souvent, le polymère se voit carbonisé sous la chaleur dégagée. Quand le PDMS est chauffé au-dessus de 220-230°C, il commence à brûler en libérant une vapeur blanche contenant du

formaldéhyde, pour des raisons de santé il est préférable de se tenir loin de ce régime d'ablation. Il est très difficile d'atteindre les conditions nécessaires pour graver l'élastomère dans le but d'y produire des microstructures, la chaleur dégagée par le processus à 266 nm étant beaucoup trop importante et surtout que sa transmission est encore trop élevée (70 à 80% pour 1 mm d'épaisseur). L'absorbance du matériau étant par conséquent faible pour ce type de réaction thermique.

Rubahn et coll. [40] est parvenu à graver des couches minces de PDMS à l'aide d'un laser excimer à 193 nm où le matériau serait complètement opaque. À une fluence de 2 J/cm^2 , le taux d'ablation du PDMS est de 127 nm/impulsion ce qui est identique au taux d'ablation du verre BK7 soumis à des conditions identiques. Rubahn et coll. a aussi sondé la structure locale après ablation à l'aide de la spectroscopie micro-Raman et n'a pas détecté la présence d'atomes de carbone dans la zone d'ablation. D'ailleurs, après refroidissement, ils ont aussi observé que la zone ayant subi une ablation ne pouvait pas être ré-approfondi dans les mêmes conditions, le matériau semblant avoir acquis une résistance. L'effet de cette seconde phase d'ablation se répercutait en créant une structure de vagues dans le PDMS entourant la zone d'ablation originale. Cependant, cette zone n'était pas directement affectée par la seconde phase d'ablation dans des conditions identiques à la première.

Bien que l'auteur n'ait pas discuté la nature de ces résultats, dans le cadre de notre étude, ces observations viennent aussi à l'appui de l'hypothèse que la zone d'ablation a subi une transformation locale, gagnant en rigidité, pour se rapprocher de la structure de la silice.

Graubner et coll. a lui aussi gravé le PDMS avec un laser Nd :YAG pulsé à 1 Hz et d'une largeur d'impulsion de 6 ns. Ils ont obtenu un seuil de gravure de $210 \pm 60 \text{ mJ/cm}^2$ [51]. Leurs résultats ne sont pas aussi précis que ceux de Rubahn et coll. [40] mais l'aspect intéressant de l'étude provient des mesures spectroscopiques qui mettent en évidence une diminution importante des liens C-H et Si-C au profit d'une augmentation des liens Si-O-Si. La cendre blanche formée à la surface de la frontière de la zone d'ablation a révélé après analyse par la spectroscopie à rayons X (XPS) et par la spectroscopie Raman, la présence d'une forte concentration de carbone sous forme cristalline. Cette accumulation est composée du carbone qui a

été littéralement expulsé à la frontière de la zone exposée à la radiation UV.

Graubner et coll. a également observé un comportement « d'incubation » du polymère. Un comportement d'incubation est un changement de certaines propriétés du polymère dans le temps lorsqu'exposé à certaines conditions. Dans ce cas-ci, le comportement observé est une augmentation importante de l'absorbance du PDMS lorsqu'il est exposé à des impulsions de radiation UV d'une longueur d'onde de 266 nm. Normalement en chimie des polymères, les comportements d'incubation sont associés à une transformation chimique du polymère ou une polymérisation de second degré (post-vulcanisation). Afin de sonder la nature de l'incubation, Graubner et coll. a utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT). Ils ont constaté l'augmentation de liens O-H et Si-O dans cette phase [51]. Cependant, aucune mention n'a été faite que l'absorbance diminuait à nouveau si on prolongeait l'exposition.

L'étude de la transparence du PDMS, a révélé que l'absorbance non seulement chutait après la phase d'incubation, mais diminuait au-delà de la valeur initiale pour résulter en une super-transparence dans l'UV. Tout en dépendant de la puissance d'irradiation, cet état du PDMS peut être permanent ou temporaire avant de chuter de nouveau, mais ce sont des processus différents qui entrent en action. Ces observations sont rapportées dans la sous-section suivante.

3.3.2 Mesure de la transmission du PDMS

Le montage représenté à la figure 3.3 a été utilisé pour mesurer l'intensité transmise en fonction du temps d'un faisceau laser à 266 nm. Le détecteur était placé à 10 cm de l'échantillon de PDMS. Afin de mesurer précisément la puissance relative transmise, la puissance du faisceau lui-même était mesurée avant et après l'acquisition.

Phase d'incubation du PDMS

Le comportement d'incubation s'observe directement en mesurant la transmission optique du polymère dans le temps. L'incubation se manifeste par une diminution de la transmission de la puissance durant les premières secondes de l'exposition. La figure 3.4 représente la transmission en fonction du temps d'un échantillon de

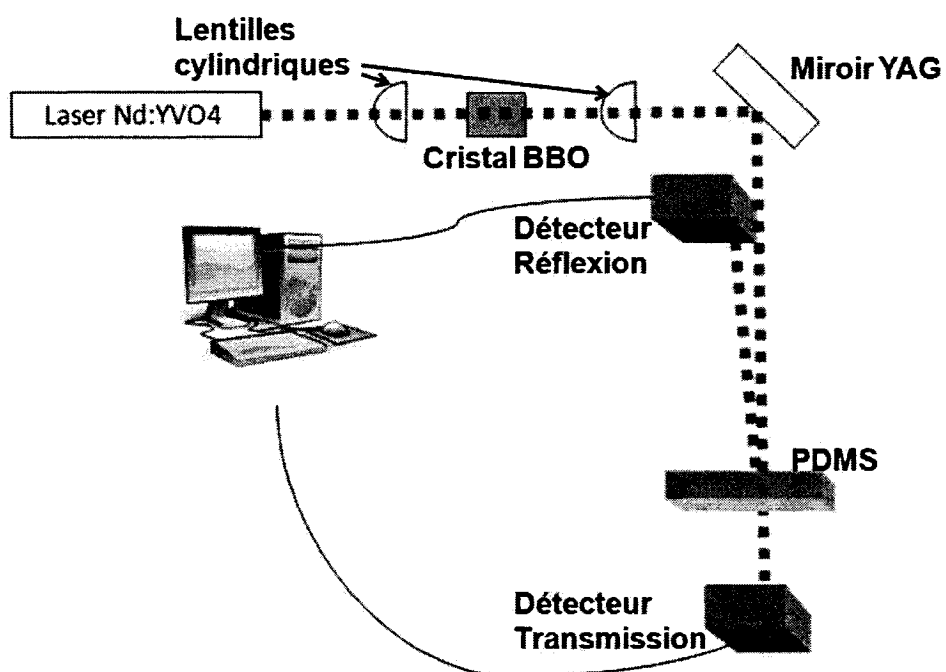


Figure 3.3 – Schéma représentant le montage expérimental ayant servi à faire l'acquisition de l'intensité transmise au travers du PDMS

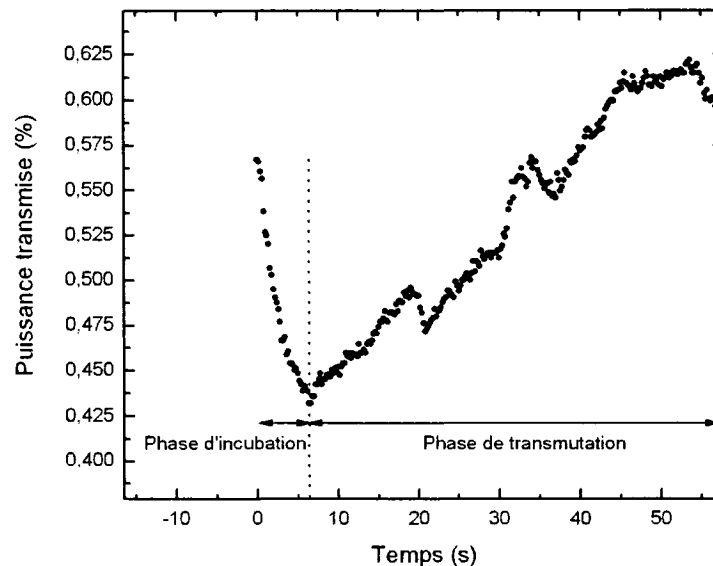


Figure 3.4 – Transmission en fonction du temps d’une couche de PDMS de $120\ \mu\text{m}$ exposé à un faisceau laser de 10,44 mW, 40 kHz à 266 nm. On observe clairement l’incubation par la diminution de la transmission dans les premières secondes de l’exposition

$120\ \mu\text{m}$ soumis à un faisceau de puissance moyenne de 10,44 mW, à un taux de répétition de 40 kHz d’une largeur d’impulsion de 35 ns et pour un faisceau oval de 1,5 mm par 1 mm de diamètre (irradiance de $8,9\ \text{mW}/\text{mm}^2$). Le temps d’incubation est déterminé par le moment où la transmission cesse de diminuer, alors commence une phase de transmutation où la transmittivité du PDMS va augmenter avec le temps d’exposition jusqu’à atteindre une valeur de beaucoup supérieure à la transmittivité initiale de l’élastomère. Elle a été baptisée « phase de transmutation » car, comme Schnyder et Graubner l’ont observé [50, 51], sous l’action des rayons UV s’opère des changements chimiques dans la structure du PDMS, pour se rapprocher de celle de la silice. La mesure du temps d’incubation est très précise à haute puissance puisque le changement d’une phase à l’autre se produit très rapidement. Cependant, à faible puissance (10 mW et moins), l’imprécision de notre détecteur ajoute beaucoup de bruit et il devient très difficile de déterminer le moment précis du changement de phase.

Temps d'incubation	Puissance	Taux de répétition	Épaisseur
secondes	mW	kHz	μm
2,2	60,06	20	120
6,4	10,44	40	120
9,8	8,9	20	730
2,4	56,2	20	730
1,2	91,77	20	730
2,6	45,8	30	730

Tableau 3.1 – Mesure du temps d'incubation de deux échantillons de PDMS soumis à différentes conditions d'exposition d'un faisceau laser de 1,5 mm de diamètre et d'une longueur d'onde de 266 nm

Deux échantillons de PDMS respectivement d'épaisseurs de 120 et 730 μm furent soumis à différentes conditions d'exposition, en variant la puissance du faisceau laser et son taux de répétition (voir tableau 3.1). À la lecture des résultats, il ne semble pas y avoir de lien entre le temps d'incubation de l'échantillon, l'épaisseur du PDMS et le taux de répétition du laser. La seule variable ayant un effet semble la puissance d'irradiation. Un modèle mathématique de décroissance exponentielle de second ordre fût utilisé pour illustrer la relation entre le temps d'incubation et la puissance à la figure 3.5. La relation mathématique était représentative des données à 99,9%, néanmoins, si l'on ignore les mesures à faible puissance, la relation entre les données à moyenne et haute puissance pourrait aussi bien être linéaire.

Phase de transmutation du PDMS

La phase de transmutation présente les résultats les plus intéressants, car elle permet d'augmenter considérablement la transparence du PDMS par un procédé d'irradiation par laser UV dans notre cas ou même par l'émission incohérente d'une lampe excimer qui a l'avantage de couvrir une plus grande zone du polymère [50]. La figure 3.6 représente la transmittivité d'un échantillon de 120 μm de PDMS

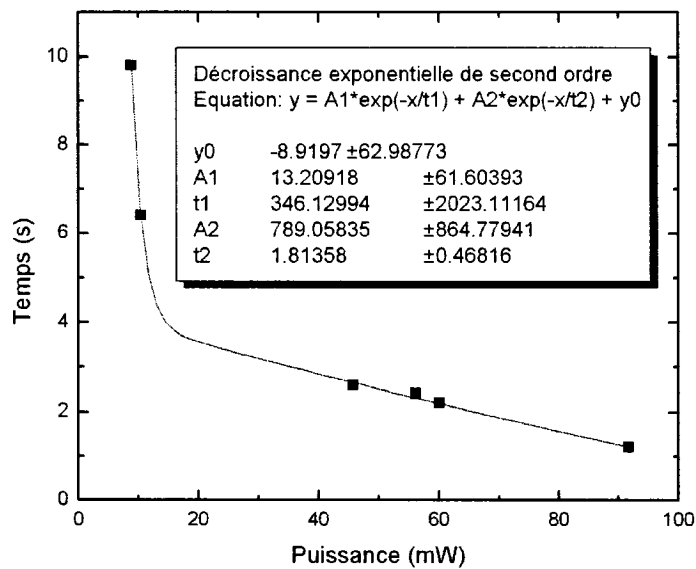


Figure 3.5 – Observation du temps d'incubation en fonction de la puissance du laser pour un faisceau de 1,5 par 1 mm de diamètre

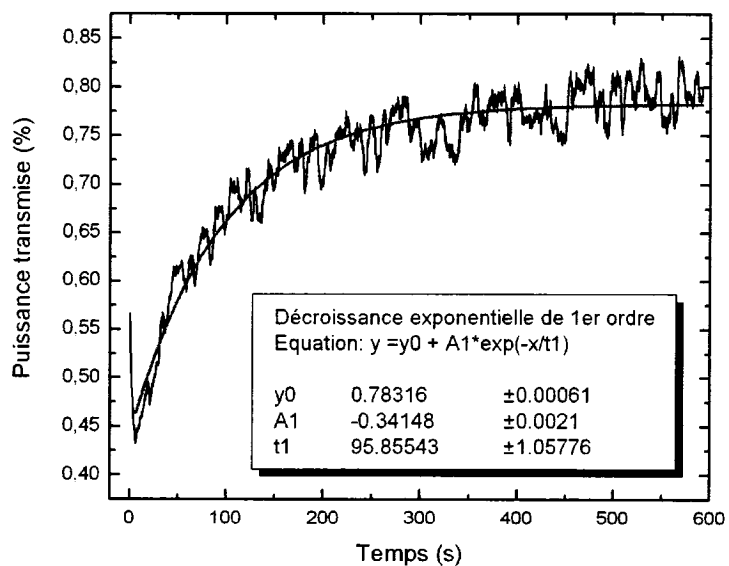


Figure 3.6 – Transmission au travers de 120 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 10,44 mW à 40 kHz

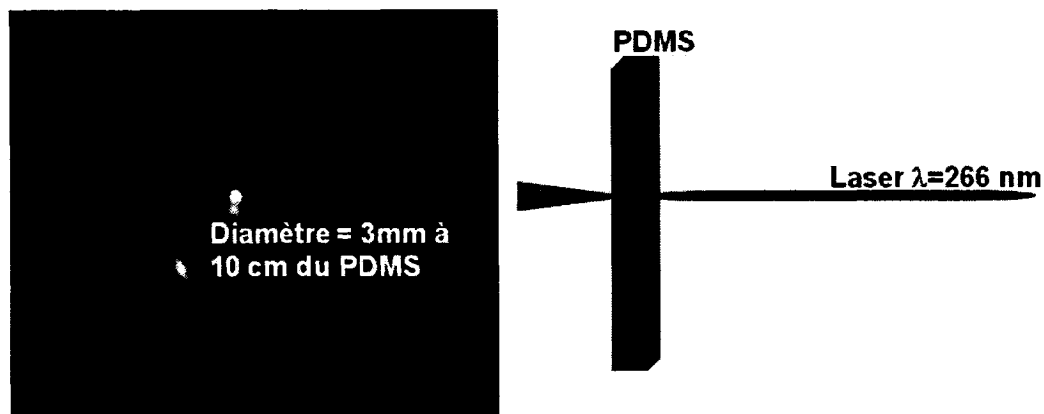


Figure 3.7 – Schéma jumelé à une photo de l'expérience (partie gauche) illustrant la défocalisation du faisceau UV lorsqu'il traverse un échantillon de PDMS

exposé à une radiation de 10,44 mW et à une fréquence de 40 kHz. La phase de transmutation pour toutes les conditions d'exposition peut être modélisée par une décroissance exponentielle de premier ordre. Contrairement à Graubner et coll. [51], un seuil de puissance en dessous duquel la phase d'incubation et de transmutation n'apparaît pas n'a pas été observé et le polymère se comporte toujours comme un matériau transparent et solide.

Afin d'éviter la redondance de ces résultats, les figures de chaque courbe de transmission au travers du PDMS seront présentées en annexe I.

3.3.3 Défocalisation du faisceau transmis

Lors de la transmission, le diamètre du faisceau n'est pas conservé, il subit plutôt un effet de défocalisation (voir figure 3.7). En mesurant son diamètre en fonction du temps lors des mesures de transmission mentionnées précédemment, il fut remarqué qu'il évoluait exactement de la même façon que l'absorbance. Il est donc à son maximum entre la phase d'incubation et de transmutation. Il redevient presque à la taille du faisceau initial lorsque la transmission atteint un plateau à la fin de la phase de transmutation. De plus, il fut remarqué qu'il devenait plus important quand le parcours optique dans le PDMS était plus long, c'est-à-dire

avec des échantillons plus épais.

Il est impossible d'évaluer avec seulement les expérimentations réalisées ce qui entraîne la défocalisation du faisceau transmis et réfléchi par le PDMS. Cette question nécessiterait une étude plus approfondie, mais elle ne fût pas envisagée, car elle n'aurait pas contribué directement à l'objectif de la recherche. Cette observation nous a cependant appris qu'il fallait travailler avec des masques qui sont les plus minces possible pour minimiser le temps de passage dans le PDMS et seulement profiter de l'effet de la microstructure sur le faisceau incident.

Évaluation du seuil de détérioration du PDMS

Quand la puissance demeure moyenne (60 à 90 mW) ou faible (10 mW), la transmission se stabilise dans le temps pour atteindre une valeur plateau. Mais à une puissance plus élevée (150 mW et plus), après plusieurs minutes d'exposition, la transmittance se remet à diminuer jusqu'à ce que des dommages évidents se produisent dans la zone exposée où la transmission devient nulle et un point incandescent apparaît à la surface accompagnée de vapeur de formaldéhyde si la puissance est suffisamment élevée. Si l'échantillon était assez mince, un trou se forme et l'intensité redevient celle du faisceau incident. Quand la puissance transmise diminue à la fin de la phase de transmutation, c'est un signe que le faisceau produit des dommages physiques, qui peuvent prendre la forme de : déformation et texturisation de la surface, ablation et carbonisation. La dégradation de la transmission d'un échantillon de PDMS de 400 μm exposé à un faisceau incident de 149,64 mW, de la forme d'une ellipse de diamètre 1,5 par 1 mm et à un taux de répétition de 30 kHz a été mesurée. En observant la figure 3.8, on remarque qu'à cette puissance la dégradation se produit lentement à partir de 8 minutes d'exposition. À cet instant la transmittance avait atteint 89,1%. Dès la neuvième minute, le faisceau transmis n'était plus uniforme et son diamètre avait augmenté, avec une zone sombre en son centre (l'endroit où les dommages sont les plus importants). La diminution de la puissance est une relation presque linéaire, ce qui veut dire qu'il ne se produit plus de réactions chimiques et que ce processus est purement physique. Étant donné la lenteur de la dégradation, on doit donc se trouver tout près du seuil de détérioration (« damage threshold ») du PDMS. L'intensité du

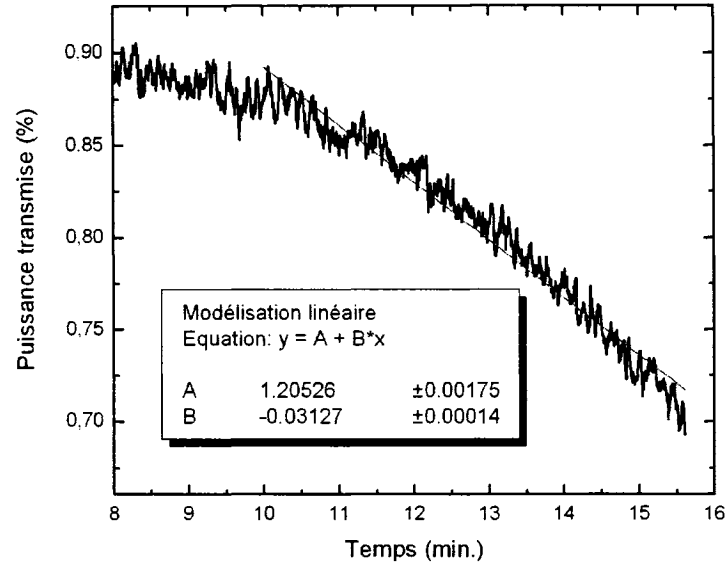


Figure 3.8 – Dégradation de la transmission d'un échantillon de PDMS de $400 \mu\text{m}$ exposé à un faisceau de $149,64 \text{ mW}$ à 30 kHz

faisceau, ou irradiance, à ce moment est de $127 \text{ mW}/\text{mm}^2$. À noter que le seuil de détérioration dépend de l'énergie d'une impulsion, de l'énergie des photons qui se traduit par la longueur d'onde et de la largeur dans le temps de l'impulsion. Pour les lasers pulsé dans le régime des nanosecondes, on évalue le seuil de détérioration par la fluence d'une impulsion, mesurée en J/cm^2 . La relation s'exprime :

$$P_{\text{moy}} \cdot T = P_{\text{crete}} \cdot \tau = \varepsilon_{\text{pulse}} \quad (3.1)$$

En considérant l'énergie de l'impulsion comme une moyenne sur l'aire du faisceau, même si en réalité c'est une distribution spatiale gaussienne, on obtient une estimation assez juste de la fluence en divisant simplement l'énergie totale par l'aire du faisceau.

En prenant la puissance moyenne $0,15 \text{ W}/(30\,000 \text{ Hz} \cdot 0,0118 \text{ cm}^2)$, le seuil de détérioration du PDMS, formulation RTV615, devrait se situer tout près de $0,423 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ en 35 ns à une longueur d'onde de 266 nm .

3.3.4 Caractérisation de la phase de transmutation

Une analyse globale de la phase de transmutation permet d'en dégager son comportement général en transmittance, cependant on peut s'interroger sur l'influence de chacun des paramètres (puissance moyenne, puissance crête et épaisseur de l'échantillon) sur les changements de cette transmittivité dans le temps. La taille du faisceau fût conservée constante, car il était plus pratique, dans le montage, de modifier la puissance, tous deux ayant pour résultat d'affecter l'intensité du faisceau. À cause du très fort accord des données mesurées avec les courbes de la modélisation mathématique de décroissance exponentielle de premier ordre, ce sont ces dernières que nous allons utiliser pour effectuer les comparaisons, le bruit des détecteurs n'étant pas utile pour comparer les tendances. L'échelle de temps à aussi été décalée de façon à ce que la phase de transmutation commence à $t=0$ s pour chacune des courbes, permettant ainsi de faire des comparaisons temporelles entre les échantillons. La transmittivité étant une échelle relative, ceci nous permet aussi de comparer des échantillons soumis à des puissances très différentes.

Une comparaison entre un faisceau pulsé à 20 kHz et un à 40 kHz sur un échantillon de 120 μm de PDMS (voir figure 3.9) fût réalisée. La puissance pompe du laser fût conservée constante, cependant le seul changement du taux de répétition a aussi une influence sur la puissance moyenne. Ainsi, cette comparaison à elle seule ne permet pas d'isoler une seule variable, mais on remarque que le faisceau plus puissant (60 mW@20 kHz) atteint une valeur près du plateau 6 fois plus rapidement que le faisceau plus faible (10 mW@40 kHz). De plus, le plateau du PDMS exposé à 60 mW est beaucoup plus élevé que celui plus faible. Il fût remarqué que dans le cas d'une exposition à faible intensité, c'est comme si la transmutation atteignait un seuil et que plus de puissance était nécessaire pour rejoindre le niveau du PDMS exposé à une forte intensité. Une exposition prolongée sur plusieurs heures nous a montré que la transmittivité à faible puissance continuait à augmenter, mais à un rythme si lent qu'en pratique on peut considérer que sa valeur plateau, 78,3%, est atteinte après 10 minutes d'exposition. En augmentant la puissance à 60 mW du PDMS exposé pendant 10 minutes à 10 mW, la phase de transmutation se poursuit pour augmenter à nouveau jusqu'à atteindre le plateau de l'exposition à 60 mW qui est de 82,8%.

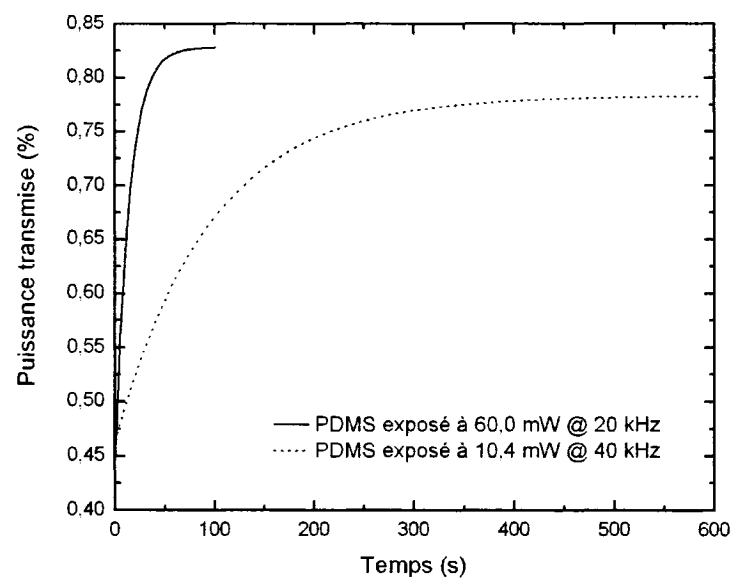


Figure 3.9 – Comparaison de la puissance transmise en fonction du temps d'un échantillon de PDMS (après incubation) de $120\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur soumis à un faisceau laser pulsé à 20 et 40 kHz

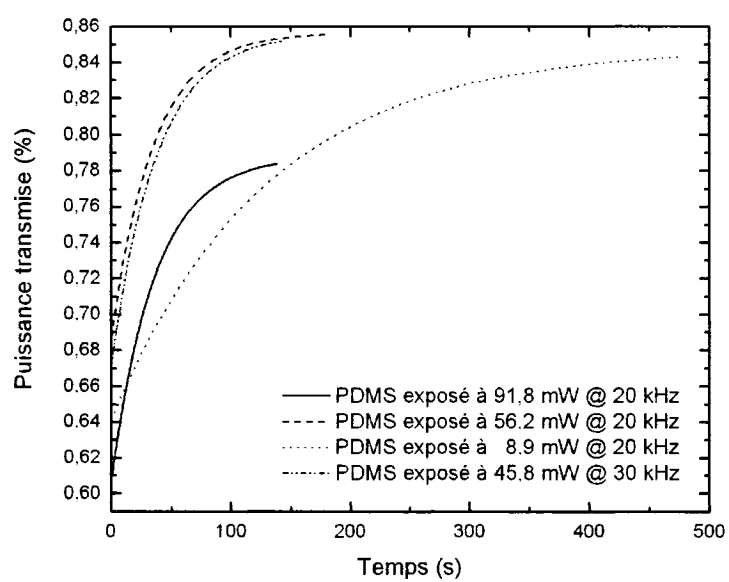


Figure 3.10 – Comparaison de la puissance transmise en fonction du temps d'un échantillon de PDMS (après incubation) de $730\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur soumis à différentes puissances et taux de répétition

Un échantillon plus épais, 730 μm , exposer à trois puissances (9, 56 et 92 mW) à 20 kHz et un faisceau à 46 mW mais à 30 kHz fût étudié. En examinant la figure 3.10, on remarque que la transmittivité initiale (au temps $t=0$) est différente d'une courbe à l'autre. Cette différence provient principalement de notre détecteur qui est loin d'être idéal pour ce type de mesure, son erreur étant de 10% à 266 nm, de plus selon la région du détecteur exposée, la puissance mesurée varie beaucoup. À cause des différentes échelles de puissance, on ne découvre cette « erreur » que lors de l'analyse comparative des données. Une seconde source d'erreur, qui est cependant assez faible, est la variabilité dans l'épaisseur des échantillons qui sont plus mince sur les côtés qu'au centre. Cette variation se situe autour de 5 à 7%, selon nos mesures effectuées sur les échantillons produits.

On peut tout de même tirer de l'information essentielle de cette comparaison en faisant appel aux paramètres de modélisation de la transmission en fonction du temps. D'abord, on remarque les 2 courbes à 45,8 et 56,2 mW qui ont une variation de transmission de leur puissance presque qu'identique malgré le fait que leurs puissances crêtes sont différentes (de 30 kHz à 20 kHz respectivement). Selon la modélisation mathématique, telle que présentée en annexe I, les paramètres de la décroissance exponentielle A_1 et t_1 sont respectivement -0,19/37,9 et -0,18/35,6, ce qui indique une évolution presque identique. Si on compare les mêmes facteurs pour la décroissance à 10 mW/40 kHz/120 μm avec la décroissance à 9 mW/20 kHz/730 μm , on obtient respectivement les couples de valeurs -0,34/96 et -0,25/128, qui sont tout de même assez près l'un de l'autre et cette différence peut s'expliquer plus par la différence d'épaisseur des échantillons comme il sera démontré plus loin.

En résumé, la puissance crête n'affecte pas l'évolution de la transmittivité du PDMS dans le temps lors de la phase de transmutation. Comme il a été mentionné plus tôt, la puissance crête est un paramètre déterminant pour le seuil de détérioration, mais quand on se trouve dans un régime en dessous de ce seuil, c'est la puissance moyenne qui est le paramètre significatif.

Toujours dans la figure 3.10, il fût remarqué que la forme de la courbe du PDMS exposé à 92 mW était identique aux courbes à 46 et 56 mW sauf que sa courbe est déplacée vers le bas. Son couple de facteurs A_1/t_1 est de -0,18/36,5, ce qui est aussi en accord avec les autres courbes. Ainsi, au-delà d'une certaine intensité, la vitesse

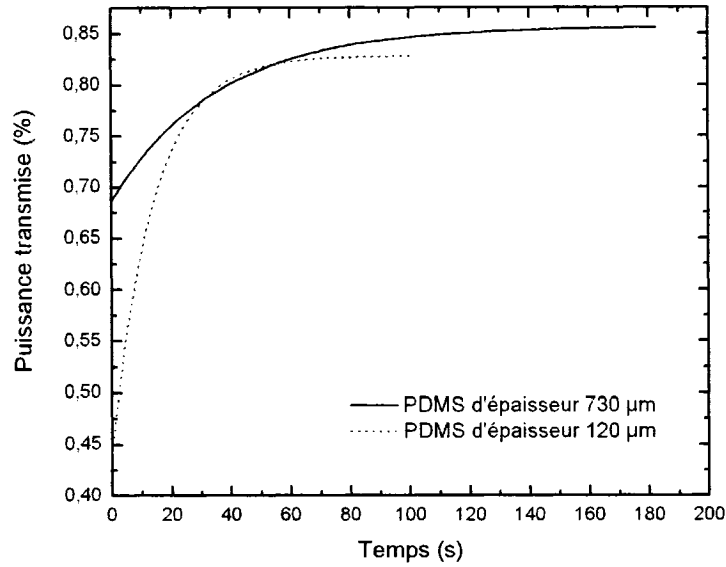


Figure 3.11 – Comparaison de la puissance transmise en fonction du temps de 2 échantillons de PDMS (après incubation) de 120 et 730 μm d'épaisseur

de réaction semble saturée et la variation de puissance dans le temps ne dépend plus de la puissance moyenne.

Enfin, l'évolution temporelle de la phase de transmutation fût comparée en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. La figure 3.11 montre les courbes d'un échantillon de 120 μm exposé à 60 mW versus un échantillon de 730 μm exposé à 56 mW. On remarque que la transmittivité évolue beaucoup plus lentement quand la couche de polymère est plus épaisse. Le couple de paramètres de décroissance de la couche mince est -0,45/14,15 alors que celui de la couche épaisse est -0,18/35,6 pour pratiquement la même intensité d'irradiation. L'épaisseur du PDMS a donc pour effet d'allonger le temps pour atteindre un plateau de transmission dans la phase de transmutation.

Ainsi pour l'application d'un masque de phase ou un réseau de diffraction fabriqué en PDMS, il faudrait le masque le plus mince possible et l'irradier à une puissance moyenne supérieure au seuil de saturation de la réaction de transmutation (en l'occurrence 60 mW). Le taux de répétition est important à tenir compte pour limiter la détérioration du PDMS. Dans les expérimentations, un taux de 20

kHz produit des puissances crêtes se rapprochant souvent du seuil de détérioration alors qu'un taux de 40 kHz est trop limitatif pour obtenir les puissances moyennes désirées à l'intérieur des limites de pompage du laser. Un taux de 30 kHz est donc un compromis idéal pour les applications dans l'ultraviolet. L'expansion du faisceau peut-être minimisée en utilisant un masque le plus mince possible et en exposant ce dernier d'abord à une puissance se trouvant sous le seuil de la fibre photosensible afin d'initier la réaction de transmutation dans le masque. Une fois le faisceau transmis réduit et la transmission maximisée, on augmente la puissance afin de procéder à l'écriture du réseau de Bragg dans la fibre.

Vérification du caractère permanent de la transformation du PDMS

On peut s'interroger aussi sur le caractère permanent de la transmutation subie par le PDMS, à savoir en l'absence d'exposition à l'UV, la transparence supérieure acquise sera-t-elle perdue ? Aussi, si on cesse l'exposition en plein milieu de la phase d'incubation, y-a-t'il un retour en arrière ? Pour répondre à cette question, la transmittance fût mesurée en fonction du temps, mais en coupant le faisceau pour des intervalles de temps variables allant de quelques secondes à 1 heure. La figure 3.12 illustre bien la non-réversibilité des changements de transparence durant la phase d'incubation pour de courtes périodes de temps. On remarque que la mesure suivant l'interruption se retrouve toujours au même niveau (à l'intérieur de la marge d'erreur du détecteur) que la mesure précédente l'interruption. Des interruptions allant de quelques minutes jusqu'à une heure ont aussi été réalisées. Dans toutes les conditions, peu importe à quel moment durant l'exposition le faisceau est bloqué, la mesure de la transmission reprend exactement au même niveau où elle était avant l'interruption. Ce qui indique que ces changements sont causés directement par l'irradiation UV et qu'en l'absence de celle-ci cette réaction ne se poursuit pas. En irradiant des échantillons utilisés il y a plusieurs semaines, on peut retrouver rapidement les zones exposées, car ce sont celles-ci où la phosphorescence bleue causée par l'UV est la plus faible, ce qui indique aussi que la transmittivité est meilleure, en l'absence de détérioration.

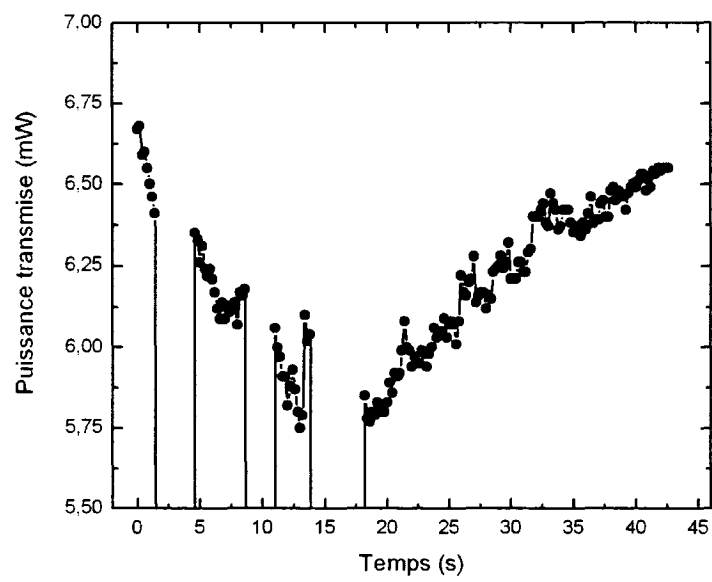


Figure 3.12 – Mesure de la transmission en fonction du temps au travers d'un échantillon de 1,12 mm, en interrompant le faisceau à plusieurs reprises en cours d'incubation

3.4 Détermination de l'indice de réfraction dans l'UV et mesures de réflectivité

Mesurer l'indice de réfraction dans l'ultraviolet est un paramètre critique pour l'application. Or, il est très difficile d'évaluer cet indice avec les techniques conventionnelles : le prisme de couplage est normalement en BK7 (un verre très absorbant dans l'UV), les réfractomètres ne vont pas à cette longueur d'onde, leur transparence s'arrêtant aussi à 400 nm et enfin l'effet de défocalisation, l'absorbance et la difficulté de produire des couches minces uniformes rendent toute mesure ellipsométrique impossible à modéliser. Une méthode simple par évaluation comparative des coefficients de réflexion fût utilisée en appliquant la théorie électromagnétique déduite par A.-J. Fresnel. Comme je vais le démontrer, cette méthode, si réalisée avec beaucoup de minutie et dans des conditions restreintes, nous permettra d'en déduire l'indice de réfraction dans l'ultraviolet.

3.4.1 Théorie de la réflexion de Fresnel

Pour le lecteur moins familier avec la théorie de la réflexion de Fresnel, elle sera exposée brièvement afin d'introduire les simplifications qui mèneront à l'équation de la réflectivité correspondante aux conditions expérimentales (voir l'équation (3.8)). À partir de la théorie électromagnétique, on peut représenter la propagation d'un faisceau par la solution élémentaire des équations de Helmholtz pour les phaseurs $\vec{E}$ et $\vec{H}$, elles-mêmes déduite des équations de Maxwell pour un milieu diélectrique infini d'indice de réfraction n . Cette solution est l'onde plane progressive, qui pour l'onde électrique, est représentée par l'équation suivante : $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. En introduisant une discontinuité dans le milieu de propagation, et sachant que l'onde plane est aussi une solution des équations de Maxwell dans le nouveau milieu, on doit poser que l'onde plane excite deux nouvelles ondes à l'interface, l'onde réfléchie et l'onde transmise. En posant aux conditions limites, la continuité des champs électriques et magnétiques on trouve les paramètres généraux des trois vecteurs $\vec{E}_{0i}$, $\vec{E}_{0r}$ et $\vec{E}_{0t}$ [52]. Pour cette application de la théorie, on ne s'intéressera qu'à l'onde réfléchie en polarisation transverse électrique (TE, notée aussi s ou N selon les conventions en optique). La solution de l'onde réfléchie en fonction de l'onde

incidente est l'équation de Fresnel pour la réflexion :

$$\Gamma_{TE} = \frac{E_{0r}}{E_{0i}} = \frac{n_0 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (3.2)$$

Cette équation est valide pour tous les milieux non magnétiques, ce qui sera le cas dans les conditions expérimentales réalisées ultérieurement. Le coefficient de réflexion en intensité est simplement le carré du coefficient de réflexion en amplitude, car les vecteurs de Poynting de l'onde incidente et réfléchie sont projetés dans le même milieu d'indice n_0 :

$$R_{TE} = |\Gamma_{TE}|^2 = \frac{[n_0 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t]^2}{[n_0 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t]^2} \quad (3.3)$$

Cependant, la formulation de R est toujours en fonction de l'angle du rayon transmis, or, nous pouvons nous en affranchir à partir de la loi de Snell-Descartes. Posons cette loi en mettant chaque terme au carré :

$$[n_0 \sin \theta_i]^2 = [n_1 \sin \theta_t]^2 \quad (3.4)$$

On utilise l'identité trigonométrique $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ pour remplacer $\sin^2 \theta_t$:

$$[n_0 \sin \theta_i]^2 = n_1^2 - n_1^2 \cos^2 \theta_t \quad (3.5)$$

Puis on isole $n_1 \cos \theta_t$:

$$n_1 \cos \theta_t = \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_i} \quad (3.6)$$

On peut enfin substituer l'équation (3.6) dans l'équation (3.3) pour obtenir le coefficient de réflexion en intensité, indépendant des paramètres de l'onde transmise :

$$R_{TE} = \frac{[n_0 \cos \theta_i - \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_i}]^2}{[n_0 \cos \theta_i + \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_i}]^2} \quad (3.7)$$

Puisque que notre faisceau laser a légèrement perdu sa polarisation TE par réflexion sur les miroirs diélectriques, on peut s'affranchir de ce problème en choisissant un angle de réflexion du rayon incident presque nul. L'expression de $R_{TE} = R_{TM}$ et se simplifie :

$$R = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (3.8)$$

En posant n_1 l'indice de réfraction de la silice fusionnée et n_2 l'indice du PDMS de formulation RTV615, on va établir l'équation du rapport des puissances réfléchies mesurées sur chacun des échantillons :

$$\frac{P_{R,silice}}{P_{R,PDMS}} = \frac{R_{silice} \cdot P_{inc}}{R_{PDMS} \cdot P_{inc}} = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \left(\frac{n_0 + n_2}{n_0 - n_2} \right)^2 \quad (3.9)$$

Pour simplifier la notation on définit une nouvelle variable :

$$\gamma = \sqrt{\frac{R_{silice}}{R_{PDMS}}} = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right) \left(\frac{n_0 + n_2}{n_0 - n_2} \right) \quad (3.10)$$

On multiplie ensuite les termes des rapports de droites et on les distribue de manière à isoler les termes contenant n_2 :

$$(\gamma + 1)n_2n_0 + (\gamma - 1)n_2n_1 = (\gamma - 1)n_0^2 + (\gamma + 1)n_1n_0 \quad (3.11)$$

Il ne reste qu'à isoler n_2 :

$$n_2 = \left[\frac{(\gamma - 1)n_0^2 + (\gamma + 1)n_1n_0}{(\gamma + 1)n_0 + (\gamma - 1)n_1} \right] \quad (3.12)$$

Cette équation sera la base de la méthode de mesure d'indice par comparaison des coefficients de réflexion de Fresnel qui sera employée dans cette section.

3.4.2 Détermination de l'indice de réfraction du Sylgard 184 dans l'UV à partir des valeurs d'indice connues aux autres longueurs d'onde

Dans le chapitre 2 se trouvent les références d'indice de réfraction du Sylgard 184 (voir tableau 2.4). La variation de cet indice de réfraction fut modélisée par une décroissance exponentielle de premier ordre à partir de ces cinq points de référence. L'accord du modèle avec les données était supérieur à 99%. Puis, à la figure 3.13 furent extrapolées les valeurs de cette équation exponentielle pour obtenir la variation de l'indice de réfraction jusqu'à une longueur d'onde de 200 nm. C'est à partir de cette modélisation que furent déterminés les valeurs de référence de l'indice de réfraction du PDMS Sylgard 184 pour une longueur d'onde de 632 nm, 1,4097 et de 266 nm, 1,4456. Puisque pour l'application, la formulation RTV615 de GE Silicones a été utilisée, c'est l'indice de réfraction de ce matériau qui nous intéresse d'abord. Si on compare l'indice du RTV615 à 589 nm, 1,4085, avec l'indice

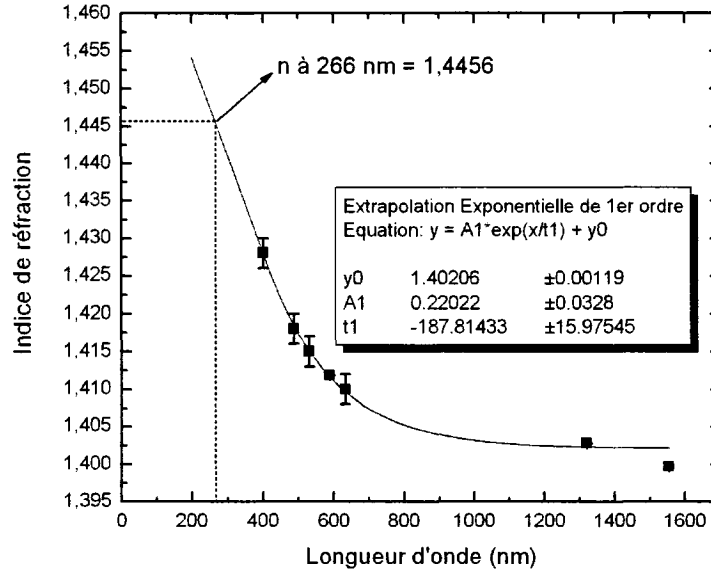


Figure 3.13 – Extrapolation de l'indice de réfraction à 266 nm à partir de cinq valeurs de référence de l'indice de réfraction du Sylgard 184

du Sylgard 184, on remarque que le RTV615 est inférieur de 3×10^{-3} . En l'absence de données de références pour ce type de PDMS et puisque c'est sensiblement le même matériau que le Sylgard 184, on peut s'attendre à ce qu'il évolue de la même façon en fonction de la longueur d'onde.

3.4.3 Mesure de l'indice de réfraction du RTV615 à 632 et 266 nm

Pour déduire l'indice de réfraction du PDMS (n_2) à une longueur d'onde spécifique, il faut connaître l'indice de la silice fusionnée (n_1) à cette longueur d'onde. Les mesures sont toutes prises dans l'air ($n_0 = 1$) et il suffit alors de mesurer la puissance réfléchiée par chacune des surfaces. Lors de la prise de mesure, il convient de faire attention à la réflexion de la face arrière. La théorie prédit qu'à $\theta_i = 0$, en négligeant l'interférence (il faut donc que l'échantillon soit épais par rapport à la longueur d'onde), le coefficient de réflexion en puissance sera :

$$R_{2faces} = R' = \frac{2R}{(1 + R)} \quad (3.13)$$

L'indice de réfraction de la silice fusionnée à 266 nm et à 25°C est 1,49968 [53]. Ses coefficients de réflexion R et R' , à cette longueur d'onde, sont théoriquement 3,99% et 7,67%. Étant donné la perte non négligeable du PDMS à cette longueur d'onde, pour être comparable à la perte d'une plaque de silice de 2 mm d'épaisseur, il faudrait utiliser une couche de PDMS si mince que l'interférence ne serait plus négligeable. Il convient donc d'utiliser une couche épaisse de PDMS avec des surfaces non parallèles afin d'éviter que toute réflexion de la face arrière atteigne le détecteur. Pour éviter la réflexion de la face arrière provenant de la plaquette de silice fusionnée, je l'ai poli par un jet de sable, rendant ainsi toute réflexion par cette surface diffuse.

Le montage illustré à la figure 3.3 a été utilisé en utilisant le détecteur en position de réflexion à un angle presque normal à la surface. Afin de valider la technique, elle fût d'abord évaluée pour un indice de réfraction connu, c'est-à-dire à une longueur d'onde de 632 nm. La formulation de PDMS employée dans cette expérience est le RTV615. À l'aide d'un laser HeNe polarisé TE, émettant à une puissance de 10 mW, la puissance moyenne réfléchie par 5 points à la surface de la silice est de 0,388 mW. La puissance moyenne réfléchie par le PDMS est de 0,319 mW. L'indice de réfraction du RTV615 obtenu par l'application de l'équation (3.12) est de 1,4057. En y ajoutant la différence avec le Sylgard 184, on obtient 1,4087, ce qui démontre une excellente mesure si on compare avec l'indice extrapolé par la courbe qui est de 1,4096.

La mesure dans l'UV est un peu plus délicate, car il faut s'assurer que le PDMS ne soit pas trop transformé pour avoir une mesure de son indice naturel. Le comportement de la puissance réfléchie par un échantillon de PDMS de 250 μm exposé à un faisceau de 8,94 mW à angle normal fût d'abord observé. La figure 3.14 démontre que le PDMS se comporte sensiblement de la même façon en réflexion qu'en transmission. En effet, on peut observer la phase d'incubation et la phase de transmutation qui elle est aussi modéliser par une courbe de décroissance exponentielle de premier ordre. Mesurer précisément la réflectance lors de la phase d'incubation est plus difficile à cause de l'effet de défocalisation plutôt fort et qui évolue rapidement. La stratégie de prendre la mesure de la réflectance après 90 secondes d'exposition fût adoptée, la puissance réfléchie à cet instant correspondant

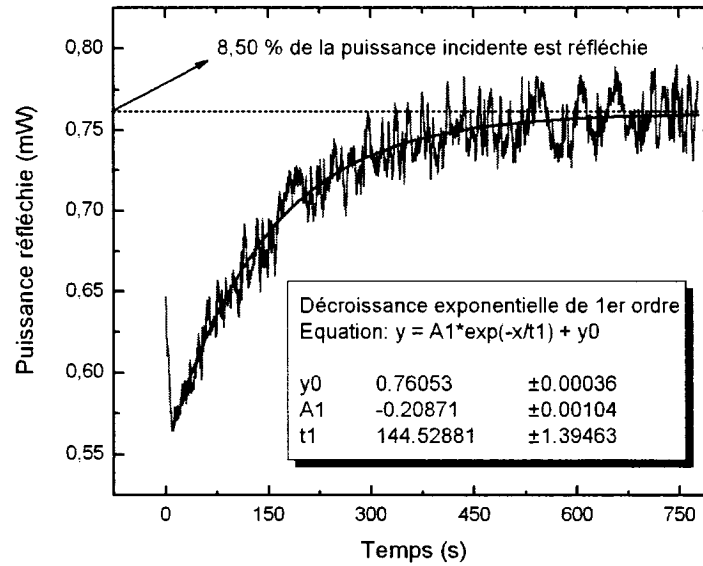


Figure 3.14 – Puissance réfléchie à 266 nm par un échantillon de 250 μm de polydiméthylsiloxane exposé à angle normal à un faisceau de 8,94 mW

approximativement à la puissance réfléchie à l'instant $t=0$ et la taille du faisceau étant beaucoup plus petite. Pour trois mesures, avec puissance incidente variable, les rapports de réflectance silice sur PDMS sont respectivement de (1,36/1,11), (1,27/1,06) et (1,11/0,92). L'indice de réfraction moyen à 266 nm, calculé avec l'équation (3.12), est de 1,4442. En appliquant la correction pour le comparer aux valeurs de référence du Sylgard 184, son indice devient 1,4472. Or, l'indice de réfraction extrapolé à 266 nm est 1,4456. Encore une fois, la mesure avec la technique de Fresnel se trouve très près de la valeur extrapolée de l'indice de réfraction. Le très grand accord entre la valeur « théorique » et mesurée, donne un excellent seuil de confiance que l'indice de réfraction du RTV615 est de 1,444 à 266 nm.

Étant donné que la réflectivité augmente avec le temps d'exposition jusqu'à atteindre un plateau qui est beaucoup plus près de la réflectivité de la silice qu'à l'instant initial, on peut en conclure qu'à la suite de l'exposition à l'UV, l'indice de réfraction du PDMS va augmenter, via un processus de densification, pour se rapprocher de celui de la silice, tel qu'observé par Schnyder et coll. [50]. En admettant que cette augmentation d'indice soit la même à toutes les longueurs d'onde,

l'indice de réfraction à 266 nm pourrait augmenter jusqu'à 1,480.

3.5 Conclusions et retombés de l'étude du PDMS dans l'UV

Conclusions et retombés de l'étude du PDMS dans l'ultraviolet.

D'abord, l'étude du matériau dans l'UV nous a appris que le gain en transmittivité est un avantage certain pour l'écriture de réseaux de Bragg à l'aide d'un masque de phase en PDMS. Pour profiter du PDMS optimisé en transmission par l'UV lors de l'écriture de réseaux de Bragg, une nouvelle technique d'écriture par balayage séquentiel en puissance fût mise au point. Cette technique, présentée à la section 4.4, a été développée grâce aux connaissances acquises préalablement sur le comportement du PDMS dans l'UV.

La mesure de l'indice de réfraction à 266 nm nous a aussi permis de commander un masque de phase en silice avec profondeur optimisé pour l'indice du PDMS. Avec une reproduction en PDMS de ce masque en silice, on a pu maximiser les puissances diffractées dans les ordres $+1/-1$. La connaissance précise de l'indice de réfraction était un paramètre critique de cette réalisation. Ce masque, fabriqué par Téraxion, fût utilisé pour fabriquer des masques de phase en PDMS efficaces dans les chapitres subséquents.

L'observation du phénomène de défocalisation du faisceau UV transmis nous a permis d'identifier que l'épaisseur du masque serait un paramètre critique pour réaliser des réseaux de haute qualité. La configuration d'écriture de réseaux de Bragg avec la fibre intégrée à la surface du masque est le fruit de l'effort pour minimiser le parcours du faisceau dans le PDMS.

Les résultats de cette étude ont été le point tournant des avancées réalisées ultérieurement et rapportées dans les chapitres 4 et 5. La fabrication de réseaux de diffraction en PDMS et l'écriture de réseaux de Bragg seront le sujet du chapitre suivant.

Deuxième partie

Fabrication de microstructures en (poly)diméthylsiloxane pour applications optiques dans l'UV

CHAPITRE 4

INSCRIPTION DE RÉSEAUX DE BRAGG DANS UNE FIBRE OPTIQUE AVEC UN MASQUE DE PHASE EN PDMS

4.1 Introduction : avantages de l'écriture de réseaux de Bragg avec masques de phase en PDMS

Pour écrire des réseaux de Bragg puissants, il est nécessaire d'avoir un système qui est extrêmement bien aligné. La technique d'écriture en utilisant les ordres $+1/-1$ d'un masque de phase en silice avec un interféromètre UV est la plus populaire, car elle permet à la fois de changer la longueur d'onde du réseau inscrit en changeant l'angle d'interception et aussi d'observer si notre alignement est bien effectué avant l'écriture [54]. La technique où la surface du masque de phase est placée contre la fibre a l'avantage de simplifier l'alignement du laser, mais il est alors impossible d'écrire des réseaux de Bragg à d'autres longueurs d'onde que celle correspondant au réseau. L'utilisation de masque de phase en PDMS aurait l'avantage de combiner le meilleur des deux mondes en y ajoutant aussi d'unique avantages ¹. L'alignement est très simple, car on n'a qu'à placer le masque contre la fibre. En utilisant l'élasticité du masque, on peut faire varier la période jusqu'à $+20\%$ de sa longueur au repos. La grande élasticité du PDMS permet alors d'écrire des réseaux de Bragg sur une plus grande plage de longueurs d'onde que ne le permettrait l'interféromètre. Il rend aussi l'écriture de réseaux de Bragg plus simple en s'affranchissant de beaucoup de dispendieuse optique de grade UV.

Ce chapitre sera consacré à présenter la fabrication des masques de phase en PDMS et leur utilisation pour l'écriture de réseaux de Bragg dans des fibres photosensibles.

¹Il est possible de changer la longueur d'onde de Bragg du réseau en modifiant simplement la distance entre le masque et la fibre, mais l'accordabilité est petite et la qualité de l'inscription est plutôt faible.

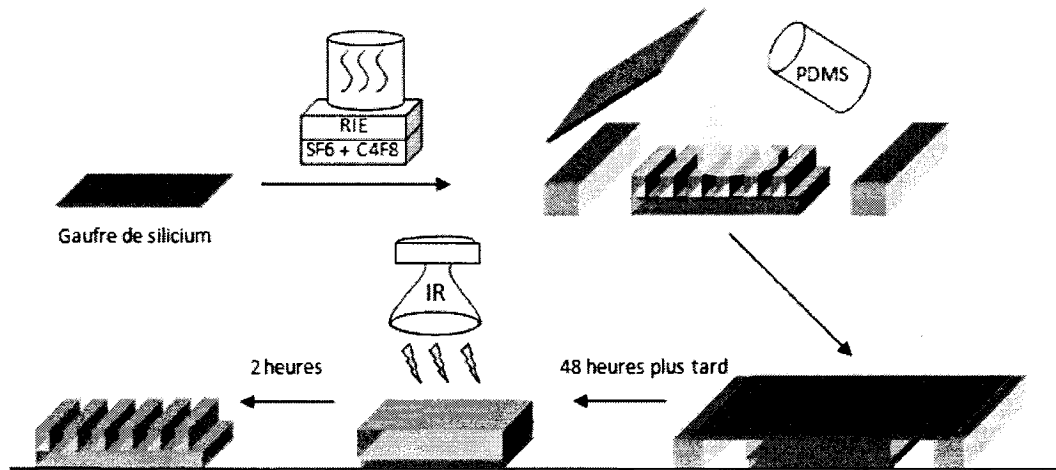


Figure 4.1 – Schéma illustrant les 5 étapes de fabrication d'un masque de phase en PDMS

4.2 Fabrication de masques de phase et de réseaux de diffraction en (poly)diméthylsiloxane

La figure 4.1 résume les cinq étapes de fabrication d'un masque de phase en PDMS à période constante. D'abord, on prépare une gaufre de silicium en déposant une couche de SF₆ puis de C₄F₈. Cette étape est nécessaire afin de réduire l'énergie de surface. Sans cette altération de surface, à cause de la rigidité du silicium et de sa surface rigoureusement plane, il serait impossible de le séparer du PDMS sans endommager le masque de silice. On verse ensuite 2 à 4 grammes de PDMS préalablement dégazé sur la surface du masque de phase en silice fusionnée en prenant soin de ne pas emprisonner de bulles d'air. On place la gaufre de manière à ce qu'elle recouvre la surface de PDMS sur le masque en s'appuyant sur les tiges d'aluminium dont la hauteur est choisie en fonction de l'épaisseur désirée du masque de PDMS. Pour s'assurer que les 2 surfaces soient parallèles, il faut que les épaisseurs des séparateurs d'aluminium soient rigoureusement identiques et que notre surface soit au niveau. On laisse le montage reposer pendant au moins 48 heures. On soulève ensuite la gaufre en surface et on place le masque de PDMS et son moule sous une lampe infrarouge pendant 2 heures (température moyenne de 80

degrés Celsius). On laisse ensuite le PDMS et son moule refroidir complètement afin de relâcher la tension entre les deux surfaces provoquées par l'expansion thermique. On sépare ensuite le masque de son moule en silice.

Lors d'une observation minutieuse avec un microscope Nikon et un objectif 100x, il fût remarqué que le PDMS ne laissait aucun résidu à la surface du masque de silice, mais seulement si toutes les étapes décrites précédemment étaient respectées rigoureusement et que la solution de PDMS était bien préparée. De surcroît, le PDMS présente l'avantage d'absorber aussi toutes les poussières et les traces de gras qui auraient été présentes à la surface du masque. Le masque de silice est donc plus propre après, qu'avant la duplication. Il fût aussi observé que lorsqu'on accélère la polymérisation par la chaleur, le risque de laisser des résidus à la surface du masque en silice devenait très élevé.

Les masques en PDMS n'ont pas tendance à rester propres très longtemps lorsqu'ils sont à l'extérieur d'un environnement filtré de type salle blanche. Cependant, ils sont très faciles à nettoyer et on recommande de la faire avant chaque utilisation. Il suffit d'utiliser un ruban adhésif en vinyle (de type « tape électrique »). La colle de ce ruban adhésif est idéale, car les impuretés collent à sa surface, mais le PDMS lui n'y adhère pas. De plus, elle ne laisse aucun résidu et un test rapide permet de constater qu'il n'y a aucun changement dans les propriétés de transmission d'un masque déjà propre après avoir utilisé un ruban adhésif pour le nettoyer.

Dans le chapitre suivant, des techniques de fabrication plus avancées seront présentées en détail et on effectuera aussi une caractérisation complète des performances optiques du masque.

4.3 Montage pour l'écriture de réseaux de Bragg

Pour l'écriture de réseaux de Bragg, un laser Néodyme Vanadate ($\text{Nd}:\text{YVO}_4$) produit par Newport fût utilisé. Ce laser est généralement plus stable, car le gradient thermique dans le Vanadate est plus faible que dans le YAG, ce qui mène à une meilleure stabilité et cohérence spatiale que son cousin mieux connu le $\text{Nd}:\text{YAG}$. Cependant, le laser $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ à une puissance d'émission maximale plus faible que le $\text{Nd}:\text{YAG}$, mais en vertu de sa stabilité en puissance dans le temps, il est

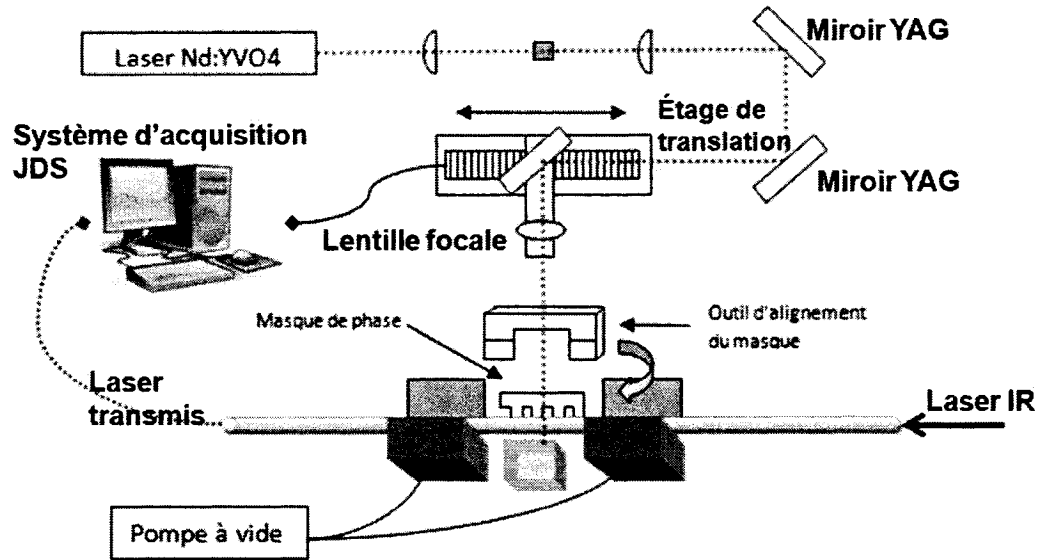


Figure 4.2 – Schéma du montage utilisé lors de l'inscription de réseaux de Bragg avec un masque de phase en PDMS

idéal pour les applications de réseaux de Bragg. Le doubleur de fréquence vendu par Newport comme accessoire du laser a été utilisé pour doubler la fréquence une première fois. Ensuite, un cristal doubleur β -BBO a été employé afin de doubler la fréquence à nouveau et obtenir une longueur d'onde du laser dans l'ultraviolet à 266 nm. Ce cristal doubleur est positionné entre deux lentilles cylindriques à la distance de leur longueur focale afin de garder un faisceau polarisé, circulaire et cohérent après avoir doublé sa fréquence. Trois miroirs diélectriques conçus spécialement pour les lasers Nd :YAG de façon à éliminer la plus possible la radiation à 1064 et 532 nm furent utilisés. Au moment de l'écriture, la puissance reçue à 532 nm correspond à environ 5 à 8% de la puissance totale. Le montage utilisé est illustré à la figure 4.2. Il est à noter que le masque est d'abord posé contre une arche métallique appelée « outil d'alignement du masque ». Cet outil comporte un « V-groove » pour y placer une fibre optique, mais elle sert aussi comme référence visuelle pour aligner le masque de phase le plus possible au niveau. Pour l'inscription de réseaux de Bragg, la fibre GF4a (une fibre optique photosensible dopée au Germanium qui est fabriquée par Nufern corporation) a été utilisée.

4.4 Technique d'écriture de réseaux de Bragg : balayage séquentiel en puissance

L'inscription de réseaux de Bragg au travers d'un masque de phase en PDMS n'est pas réalisée de la même façon que lors de l'écriture au travers d'un masque de phase en silice. On utilise une technique de balayage séquentiel en puissance afin de mettre à profit les changements positifs du PDMS sous exposition à l'UV. Sachant que le mécanisme de modification d'indice de réfraction dans une fibre photosensible a un seuil qui est assez élevé par rapport au PDMS, on fixe un taux de répétition assez élevé (40 kHz) et une intensité correspondante à environ 1/3 à 1/4 du seuil de détérioration. On effectue environ 200 balayages à cette intensité. On peut connaître le niveau de transformation du PDMS en observant régulièrement la variation dans le diamètre du faisceau transmis, lorsque celui-ci semble constant on cesse cette phase. À cette intensité faible, aucun réseau n'est inscrit dans la fibre, mais le PDMS est transformé par l'exposition à l'UV. On augmente ensuite l'intensité à la moitié du seuil de détérioration et le taux de répétition du faisceau à 30 kHz. On effectue environ 90 balayages et on voit un faible réseau apparaître. En troisième phase on augmente l'intensité du faisceau à son maximum pour débiter la phase d'inscription du réseau de Bragg proprement dite.

4.5 Fidélité et accordabilité de la période du masque en PDMS

Avant de passer à l'inscription de réseaux de Bragg, il convient de s'interroger sur la fidélité de la période du masque de PDMS. En effet, durant la fabrication de microstructures en PDMS, il a été rapporté que dans certaines conditions, les dimensions de la microstructure pouvaient subir une réduction allant jusqu'à 1% par rapport à son moule. Ce rétrécissement survient à cause de l'accumulation d'une tension de surface durant la polymérisation [14]. À cause de la taille de la période et la souplesse du PDMS, il est difficile de mesurer la période directement à l'aide d'un MEB ou AFM.

4.5.1 Détermination de l'indice effectif de la fibre photosensible

On a donc opté pour calculer la période indirectement à partir de l'indice de réfraction effectif du mode fondamental de la fibre optique photosensible. Sachant que la longueur d'onde de Bragg d'un réseau inscrit dans une fibre s'exprime :

$$\lambda_B = n_{eff}\Lambda_0 \quad (4.1)$$

où Λ_0 représente la période du masque de phase utilisé lors de l'inscription. En inscrivant un réseau de Bragg avec le masque-moule en silice, on peut déterminer précisément l'indice effectif de la fibre photosensible étant donné qu'on connaît déjà la période du masque de phase avec un haut degré de précision et on peut mesurer facilement la longueur d'onde de Bragg du réseau inscrit. Avant l'écriture, on a pris soin de s'assurer que le faisceau incident était normal à la surface du masque et de la fibre en se servant de la réflexion arrière de chacun pour en faire l'alignement. En utilisant le masque SY d'une période Λ_0 de 1090,16 nm en exposition directe contre la fibre, le réseau de Bragg résultant a une longueur d'onde de Bragg de 1582,91 nm. On en déduit donc de l'équation (4.1) que l'indice effectif de la fibre optique monomode est 1,4520. À partir des résultats obtenus dans la prochaine section lors de l'écriture de réseaux de Bragg, la longueur de Bragg du réseau au repos est de 1530,95 lorsque le masque de phase en PDMS fût fabriqué avec le masque-moule de Teraxion d'une période Λ_0 de 1053,51 nm. En utilisant l'équation (4.1), on obtient une période de 1054,37 nm. Cette variation correspond à une elongation de 0,08% par rapport à son moule. Étant donné que le comportement attendu du PDMS serait plutôt une contraction, on en conclut donc que la période du masque-moule est conservée intégralement et que le masque constitue une réplique très fidèle de son modèle en ce qui a trait à la période.

On peut aussi s'interroger sur les variations locales et déformations que le masque peut subir lorsqu'il est soumis à une traction. En fait, selon Simonov et coll., la déformation de la période se produira dans un régime « à l'équilibre » lors que la traction sera égale ou inférieure à une variation de 17%. Une étude sur un réseau de diffraction en PDMS dans le visible a démontré que l'efficacité du réseau est constante et conservée pour des tractions inférieures à +17% [55].

4.6 Écriture de réseaux de Bragg sous différentes configurations de masques

Maintenant que la fidélité de la réplique du masque en PDMS par rapport à son original a été confirmée et que la conservation de l'efficacité de diffraction du masque a été observée pour les premières minutes d'exposition continue et ce qu'il soit sous traction ou au repos. L'écriture de réseaux de Bragg sera réalisée selon quatre configurations différentes :

- Masque de phase placé réseau contre fibre
- Masque de phase placé réseau face au laser
- Avec un masque chirpé exponentiellement à l'aide d'un profil d'épaisseur triangulaire
- Avec la fibre optique insérée à l'intérieur du masque

D'abord, nous avons déjà discuté de la tolérance du masque au flux optique UV dans la sous-section 5.4.1. Cependant, lors de l'écriture de réseaux de Bragg, le faisceau est balayé à une vitesse de 1 mm/s à la surface du masque. Puisque que le faisceau utilisé a un diamètre de 1 mm de large, le masque en PDMS est exposé pendant 1 seconde lors d'un balayage complet. Or, lors de l'écriture, on dépasse rarement 60 balayages avant d'obtenir une saturation du réseau dans la fibre. Avec les intensités UV choisies (moins de 150 mW, faisceau de 1 mm x 1,5 mm) pour l'écriture, les performances en diffraction du masque commenceraient à se détériorer après 90 balayages. Il faut tout de même se rappeler que l'intensité transmise par les ordres 1 du masque va augmenter durant toute la période d'écriture à cause de la transmittivité du PDMS qui augmente au fur et à mesure de son exposition à la radiation UV. Il faut aussi se rappeler que le faisceau transmis est défocalisé, mais que l'intensité de cet effet diminue aussi durant l'exposition.

L'objectif de placer le réseau du masque contre la fibre directement est d'obtenir l'interférence la plus claire possible au coeur de la fibre. Même avec les masques les plus minces (400 μm), il a été impossible d'inscrire un réseau avec un masque de phase dans cette configuration. En se rappelant que le PDMS est un matériau extrêmement souple et que ses structures sont facilement déformables, il apparaît évident que le contact avec la fibre a pour effet de déformer le réseau à sa surface,

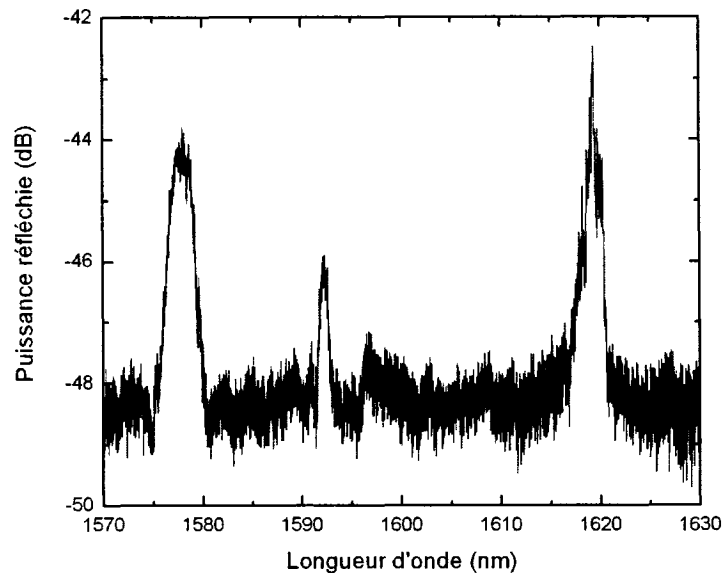


Figure 4.3 – Trois réseaux de Bragg très faibles furent inscrits avec un masque de phase en PDMS de $400\ \mu\text{m}$ d'épais en appliquant une variation de la période par traction

suffisamment, afin d'empêcher une interférence claire des ordres diffractés.

En plaçant le réseau en surface du masque face au laser et dos à la fibre, l'écriture de réseau de Bragg a peu fonctionné, et cela, dans des conditions très limitées. En effet, il a seulement été possible d'écrire un réseau, visible de quelques dB en réflexion arrière, en utilisant un masque d'une épaisseur minimale d'environ $400\ \mu\text{m}$. En appliquant une légère traction et compression, il a été possible de voir un réseau très très faible écrit avec le même masque à différentes longueurs d'onde de Bragg (voir figure 4.3). La distance de près de $0,5\ \text{mm}$ entre le réseau de diffraction et le coeur de la fibre amoindrit énormément l'intensité de l'interférence des 2 ordres diffractés. De plus, une des difficultés de cette méthode est d'orienter le masque pour qu'il soit parfaitement perpendiculaire à la fibre. Enfin une autre limite, très importante aussi, est la défocalisation du faisceau diffracté lors de son passage à l'intérieur du PDMS avant de se rendre à la fibre. On peut donc en conclure qu'il sera très difficile de produire des réseaux clairs et puissants avec cette technique.

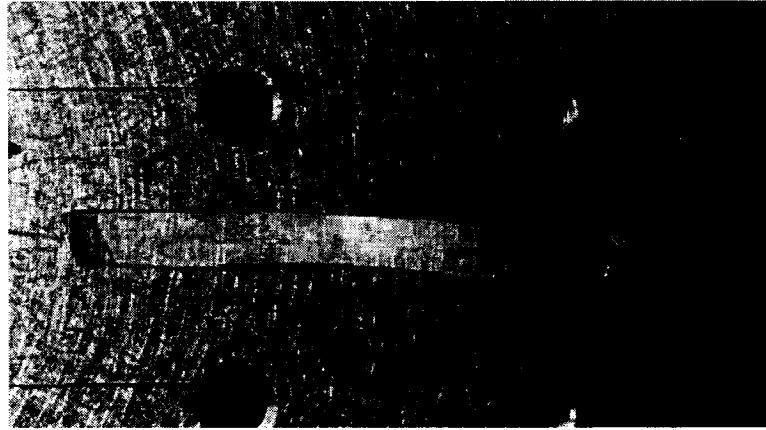


Figure 4.4 – Masque de phase avec fibre intégrée

L'écriture de réseaux de Bragg avec le masque de phase chirpé, fabriqué grâce à un profil d'épaisseur triangulaire, a elle aussi échoué pour les mêmes raisons que celles décrites ci-haut. De surcroît, un autre désavantage vient s'ajouter, à cause de la variation de la période lors de l'inscription, la réflexion à une longueur d'onde donnée se produit sur un nombre plus faible de périodes ce qui ajoute une condition supplémentaire d'avoir une grande « visibilité » des raies afin de produire un réseau efficace.

Il existe une solution pour s'affranchir du problème de défocalisation lors de la transmission au travers du PDMS et de réduire au maximum la distance d'interférence entre le réseau de diffraction et le cœur de la fibre : intégrer la fibre à l'intérieur du masque de phase. En effet, lors de l'étape où l'on coule le PDMS sur le masque-moule de silice, on peut y coller une fibre optique directement sur la surface du masque-moule. On poursuit la duplication avec le reste des étapes en éliminant cependant l'étape où l'on chauffe le PDMS à la lampe IR. Quand on le retire de son moule, on remarque que la fibre est bien incluse à l'intérieur du masque en PDMS (voir figure 4.4) et qu'elle se trouve pratiquement à la surface du masque. Le réseau de diffraction est donc reproduit directement à la surface de la gaine de la fibre. L'alignement de la fibre sur le masque étant beaucoup plus facile que l'inverse, on s'assure d'obtenir des conditions idéales d'inscription en utilisant un masque de PDMS [56]. Ainsi, avec un faisceau de 1 mm à l'horizontale par 1,5 mm

à la verticale et une puissance de 137 mW à 266 nm, il a été possible de produire d'excellents réseaux de Bragg. En premier lieu, en utilisant une fente métallique de 8 mm de large, un réseau de Bragg de 6 dB d'isolation en transmission fût inscrit. Sa longueur d'onde de Bragg est de 1531,08 nm et sa largeur de bande (distance entre les 2 premiers zéros) est de 0,275 nm. La longueur d'un réseau de Bragg en fonction de la largeur de bande est approximée par la formule suivante :

$$L = \frac{\lambda_B^2}{n_{eff}(2\Delta\lambda)} \quad (4.2)$$

où $2\Delta\lambda$ représente la largeur de bande définie comme la distance entre le premier zéro de part et d'autre du minimum en transmission (λ_B). Ainsi, la longueur du réseau de Bragg tel que calculé à partir de la largeur de bande est de 5,87 mm. Il faut considérer que notre faisceau étant 1 mm de large, en utilisant une fente de 8 mm, il n'y a qu'une distance de 6 mm où le faisceau est à son intensité maximale n'étant pas coupée par la bordure métallique. Aussi, une des difficultés de cette méthode est de bien aligner le coeur de la fibre face au laser sur toute la distance de l'écriture. La fibre étant emprisonnée dans le masque en polymère, il est impossible d'utiliser la fente en V pour y insérer la fibre et la maintenir en place avec la succion de la pompe mécanique. Ainsi, le réseau est probablement inférieur à 6 mm, car l'interférence aux extrémités se produit en dehors du coeur de la fibre.

À l'aide d'un programme de simulation numérique de réseaux de Bragg écrit en FORTRAN par Raman Kashyap, le réseau inscrit fût comparé à un réseau théorique idéal d'un contraste d'indice de $1,07 \times 10^{-4}$. La comparaison entre les deux en réflexion arrière et en transmission est représentée à la figure 4.5 et 4.6 respectivement. On remarque que l'accord entre le réseau simulé et réel est très fort ce qui indique que le réseau est d'une très grande qualité.

En utilisant la pleine longueur du réseau de diffraction sur la fibre, un second réseau de Bragg a été inscrit sur un balayage de 20 mm. Le réseau a une isolation de 17 dB à 1530,95 nm et une largeur de bande de 0,15 nm. La longueur calculée à l'aide de l'équation (4.2) est de 10,8 mm. La transmission et la réflexion arrière du réseau sont représentées à la figure 4.7. Encore une fois, la longueur réduite du réseau est probablement due à un mauvais alignement horizontal par rapport à l'axe de balayage du faisceau. Néanmoins, le résultat de ce réseau de Bragg avec

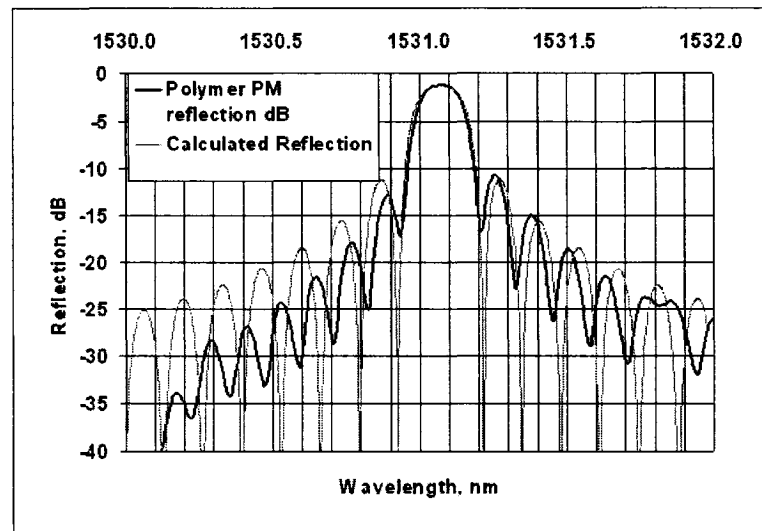


Figure 4.5 – Comparaison de la réflexion arrière entre un réseau de Bragg théorique de 5,87 mm de long et le réseau inscrit à l'aide d'un masque de phase en PDMS intégré à la fibre optique

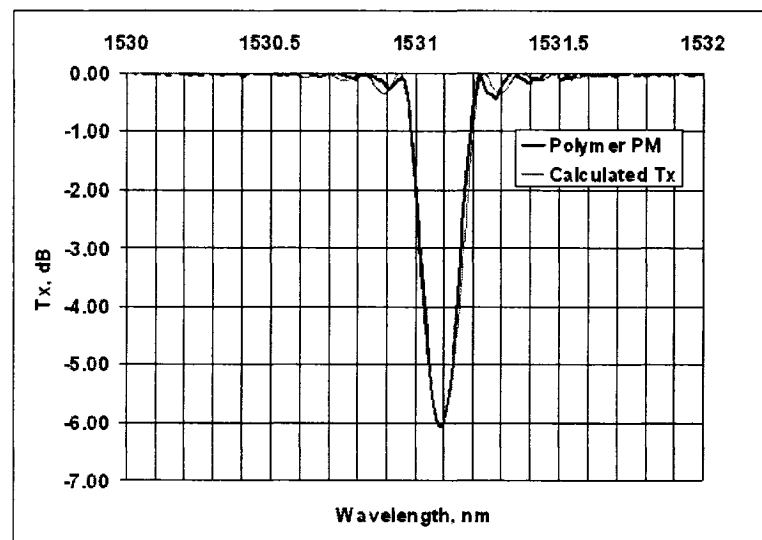


Figure 4.6 – Comparaison de la transmission entre un réseau de Bragg théorique de 5,87 mm de long et le réseau inscrit à l'aide d'un masque de phase en PDMS intégré à la fibre optique

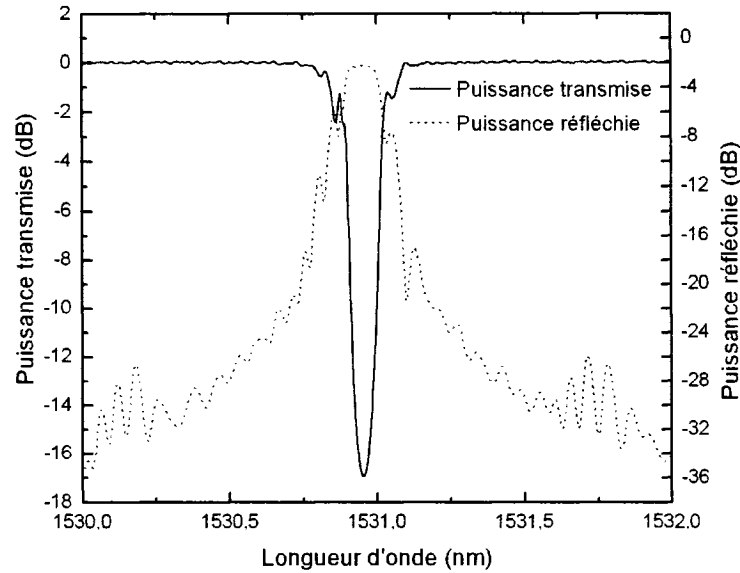


Figure 4.7 – Réflexion arrière et transmission d'un réseau de Bragg inscrit, sur un balayage de 20 mm, à l'aide d'un masque de phase en PDMS intégré à la fibre optique

une réflexion de 98,4% constitue une preuve qu'il est possible d'écrire des réseaux de Bragg puissants et efficaces dans cette configuration d'écriture où la fibre est intégrée dans le masque.

4.6.1 Dommages infligés aux masques en PDMS par le laser UV

Pour obtenir un réseau de Bragg avec une isolation dans les 40 dB, il aurait été nécessaire d'utiliser une intensité laser de beaucoup supérieure et un alignement horizontal supérieur. En guise de comparaison, en utilisant un masque de phase en silice, on inscrit des réseaux de 40 dB avec un faisceau circulaire de 0,5 mm de diamètre et une puissance supérieure à 250 mW. Or, en utilisant un faisceau laser circulaire de 0,5 mm de diamètre et une puissance de 149 mW, le masque de phase en PDMS fût complètement détruit en deux balayages, comme en témoigne la figure 4.8. En retournant à un faisceau ovoïde de 1 mm x 1,5 mm mais en augmentant la puissance à 171 mW, il fût impossible d'inscrire un réseau de Bragg



Figure 4.8 – Dégâts subis par le masque de phase en PDMS lorsqu'il est balayé deux fois par un faisceau circulaire de 0,5 mm de diamètre à une puissance de 149 mW

de qualité. En observant le masque au microscope, on remarque aussi que le masque de phase fût endommagé par le faisceau (voir figure 4.9). De plus, si on utilise une puissance de 99 mW, il est aussi impossible d'écrire un réseau, la puissance n'étant pas suffisante pour produire un contraste d'indice suffisant pour la fibre photosensible que nous avons utilisé.

À la lumière de ces résultats, on remarque que les paramètres stables d'écriture de réseaux de Bragg, avec un masque de phase en PDMS, sont très restreints. Cependant, les masques étant conçus pour une utilisation unique, les dommages minimaux infligés durant l'écriture ne représentent pas une limite pour écrire des réseaux de Bragg puissants avec les masques en PDMS.

Il existe aussi de nouveaux polymères non-élastiques, comme les résines de silicones et les fluoropolymères, qui seraient potentiellement plus performants dans la résistance à l'UV mais auraient nécessairement besoin du masque de PDMS durant les étapes de conception comme il le sera démontré au chapitre suivant.

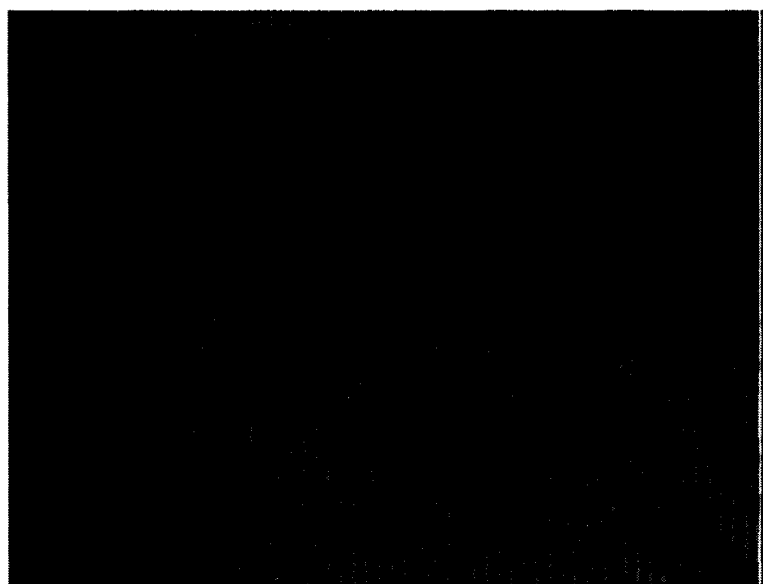


Figure 4.9 – Dégâts subis par le masque de phase en PDMS par un faisceau circulaire de 1 mm x 1,5 mm de diamètre à une puissance de 171 mW

CHAPITRE 5

TECHNIQUES AVANCÉES DE FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE MASQUES DE PHASE EN POLY(DIMÉTHYLSILOXANE)

5.1 Introduction

Le développement des techniques de fabrication de microstructures dans le PDMS est surtout redevable au domaine en expansion de la lithographie souple. À l'origine ; elle fût développée pour compléter la photolithographie en l'appliquant, par exemple, à un plus grand éventail de matériaux. L'efficacité de ces techniques donna naissance à de nombreuses applications dans des domaines à l'extérieur de la microélectronique, par exemple, dans le domaine biomédical avec la fabrication de circuits microfluidiques. Ce projet applique la technique la plus importante des cinq techniques développées en lithographie souple : l'impression microcontact (« Microcontact Printing », μ CP). Dans presque tous les cas, l'impression se fait en coulant le PDMS liquide sur une résine, préalablement microstructurée avec les techniques traditionnelles de la photolithographie. Un des avantages majeurs en lithographie souple est la capacité à altérer le matériau pour y intégrer une fonctionnalité chimique ou en modifier les propriétés physiques.

Dans ce chapitre sera présentée une technique nouvelle et originale d'autoreproduction de masques de phase et réseaux de diffraction en PDMS en mettant à profit l'élasticité du PDMS. Pour réaliser de telles structures, il faut d'abord présenter la technique développée pour la fluorisation de la surface du PDMS, sans quoi l'autoreproduction du PDMS est impossible. Ensuite sera présentée la technique d'autoreproduction en détail. En troisième section, l'utilisation d'un profil d'épaisseur sera introduite afin de créer de nouveau masque de phase à période chirpée ou complexe. Enfin, les résultats de la caractérisation des masques de phase fabriqués seront présentés.

5.2 Autoreproduction de masques de phase par fluorisation de la surface du poly(diméthylsiloxane)

La fabrication de masques de phase en PDMS à partir d'un masque rigide en silice a donné d'excellents résultats, mais ce processus était tout de même limité à une simple reproduction du même moule. Les caractéristiques au repos du masque en PDMS étaient alors condamnées à n'être qu'une copie du masque original en silice. La reproduction d'un masque de phase en PDMS en utilisant comme moule d'impression un autre masque en PDMS vient alors ajouter une toute nouvelle possibilité. En effet, l'accordabilité de la période du masque servant de moule permet de produire un tout nouveau masque qui aura comme période au repos, la période sous traction de son moule. Ainsi, par une série d'étapes d'autoreproduction, on pourrait produire un masque avec la période désirée. De plus, une seconde technique introduite dans ce chapitre qui utilise un profil d'épaisseur avec le masque servant de moule, permettra de produire des périodes non linéaires et complexes.

Le premier obstacle pour réaliser l'autoreproduction de masques de phase en PDMS en utilisant un moule de PDMS fût la relative perméabilité du PDMS solide face au PDMS liquide (non polymérisé). Lorsque les propriétés d'adhésion, d'interaction et de surface du PDMS ne conviennent pas pour l'application désirée, il existe plusieurs solutions pour les modifier. En lithographie souple et microfluidique, les propriétés indésirables sont : la perméabilité du PDMS aux solvants organiques, la faible hydrophilicité et le manque d'adhérence des résines déposées à la surface. L'une des solutions pour en modifier la surface consiste à réaliser un dépôt d'un autre matériau avec un plasma par gravure ionique réactive.

Dans la littérature, beaucoup de groupes de recherche ont développé des techniques pour modifier les propriétés de surface du PDMS par gravure ionique réactive (« reactive ion etching », RIE). Ainsi, à partir de plasmas RIE et RIE-ICP (Plasma couplé par induction), on peut facilement augmenter l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de la surface, fonctionnaliser la surface avec des groupes chimiques particuliers, ajouter une texture et complètement imperméabiliser la surface. Cependant, aucune publication n'avait mis en évidence une technique pour réduire l'adhésion de la surface sans créer une modification de la texture à la surface, ce

qui est à proscrire pour les applications en optique.

La technique étudiée consiste d'abord à activer la surface du PDMS à l'aide d'un plasma d'oxygène et d'y déposer une couche de C_4F_8 . Chacune des étapes sera discutée dans les sous-sections suivantes pour ensuite présenter les résultats de tests des surfaces modifiées lors de l'autoreproduction de masques de phase.

5.2.1 Activation de la surface par plasma O_2

L'activation de surface est produite lorsqu'on soumet une surface de PDMS à un plasma d'oxygène. Cette surface, autrefois fortement hydrophobe, devient alors très hydrophile. Elle devient réactive à de nombreuses espèces chimiques et présente une base idéale pour fonctionnaliser la surface. De plus, si on met en contact une surface de PDMS activé avec du PDMS normal, il s'ensuit une soudure, une fusion entre les deux échantillons de PDMS. Cependant, l'activation de la surface est plutôt éphémère et après un certain temps, il y a une récupération de l'hydrophobicité naturelle du PDMS. Selon Yan et coll. [57], la récupération de l'hydrophobicité de surface est due à 2 phénomènes importants. D'abord, l'énergie à la surface tendant à se minimiser, les groupes polaires $-OH$ en surface vont effectuer une rotation autour de la chaîne de siloxane pour s'enfoncer dans le matériau et ainsi faire place aux groupes méthyles de plus faibles énergies. Également, il y a aussi une migration des oligomères de silicone de plus faible poids moléculaire qui vont migrer à la surface, au travers des fentes dans la couche de siloxane transformée en quasi-silice de type SiO_x (où $x = 3$ ou 4) par le plasma d'oxygène [58, 59]. Un effet similaire à l'activation de surface par SiO_2 peut aussi être obtenu plus simplement dans le laboratoire en exposant la surface à des décharges par effet Corona (« Corona discharge ») [60]. Comme il sera démontré lors des tests, l'utilisation du plasma d'oxygène pour lier chimiquement le téflon à la surface s'est avérée un échec.

5.2.2 Dépôt de SF_6 : un promoteur d'adhésion

Pour remplacer l'oxygène, il fût recherché dans la littérature un promoteur d'adhésion qui permettrait de souder la couche de fluorocarbonate (FC) à la surface de PDMS. Tserepi et coll. a développé une technique pour créer une surface de PDMS super hydrophobe afin d'isoler les canaux de puces microfluidiques contre

la déformation pouvant survenir lors du transport de liquides organiques [61]. Le principal problème de leur technique est que la surface de PDMS devient opaque et acquiert une rugosité de surface à cause de l'effet de la gravure au SF_6 .

Cependant, comme pour de nombreuses techniques de gravure du PDMS, on peut régler les paramètres de gravure ionique de façon à se retrouver sous le régime de gravure. Les données précises de Vlachopoulou et coll. sur le régime de gravure du PDMS par un plasma de SF_6 a été utilisé pour identifier le régime où il n'y a pas de gravure [62]. Il fallait maintenant tester expérimentalement s'il était possible de retenir la capacité d'adhérer la couche de FC au PDMS sans graver ce dernier avec le plasma SF_6 .

5.2.3 Dépôt de C_4F_8 : réducteur d'énergie de surface

Les surfaces de fluoropolymères présentent de nombreux avantages, elles sont hydrophobes et oléophobes (autant pour les solvants polaires que non-polaires), chimiquement inertes et présentent une énergie de surface très basse, ce qui se traduit en une très faible adhérence à n'importe quel matériau. En déposant une couche d'un fluoropolymère à la surface du PDMS, on peut lui transmettre ces caractéristiques désirables [63]. C'est sur cette base d'information que fût choisi le C_4F_8 (un fluorocarbène, FC) pour modifier la surface du PDMS et permettre l'autoreproduction.

5.2.4 Méthode modifiée pour l'autoreproduction de masques de phase en PDMS

Pour la fabrication d'un masque de phase en PDMS par autoreproduction, on utilise sensiblement les mêmes étapes présentées à la figure 4.1 avec quelques manipulations supplémentaires. D'abord, un masque en PDMS est utilisé comme moule. Ce dernier est fixé à un support simple en deux parties jointes ensemble. Elles sont ensuite séparées à l'aide d'une vis micrométrique, ce qui permet d'appliquer une elongation calculée de sa période. À cause de la perméabilité du PDMS aux gaz, les bulles d'air emprisonnées sous sa surface disparaîtront lorsqu'il sera placé sous vide. Il est important ensuite de ne pas retirer le masque de la lamelle de verre, car du moment où l'on dépose une couche de FC à la surface, il faut prendre garde

à ne pas trop plier ou étirer le masque, et ce, jusqu'à ce que le processus d'autoreproduction soit terminé. La couche de FC ne possédant pas l'élasticité de son moule, il se forme des fissures et des vagues si on ne manipule pas le masque avec soin. L'échantillon est ensuite placé dans un réacteur à gravure ionique qui a été bâti, ici même, à l'école Polytechnique de Montréal. Une fois le processus de dépôt terminé, le masque peut-être utilisé immédiatement pour réaliser le reste des étapes de fabrication. Contrairement à la duplication sur masque de silice, il faut éviter à tout prix de chauffer le PDMS, car l'expansion thermique du PDMS va fissurer la couche de FC. Une période de polymérisation de sept jours à la température ambiante est nécessaire. Enfin, il ne faut jamais enlever le masque qui sert de moule en premier, car cela endommagerait la couche de FC ce qui préviendrait la réutilisation du masque pour toute autoreproduction future.

La détermination des paramètres idéaux pour l'autoreproduction de masques de phase a été réalisée en soumettant la copie et son moule à 8 tests qualitatifs permettant d'en vérifier la qualité.

5.2.5 Tests expérimentaux des paramètres de modification de la surface du masque-moule en PDMS

Les différents paramètres de dépôt ont été comparés, ainsi que l'utilisation d'oxygène comme promoteur d'adhésion ainsi que le dépôt de FC seul comme réalisé par Yan et al. [57]. Les paramètres des sept tests de dépôt sont détaillés dans le tableau 5.1. Sur ces sept échantillons-tests, huit tests qualitatifs, qui ont permis d'évaluer sommairement les propriétés de surface, la robustesse de la couche de FC et la qualité de l'autoreproduction, ont été réalisés.

Le test d'observation au microscope du masque-maître, réalisé avant et après la duplication, consiste à observer la surface au microscope optique pour observer toute fissure ou séparation partielle de la couche de FC du PDMS. Les deux tests de rayure, réalisés après la duplication, consistent à prendre un stylo et à faire un trait sur la surface en appuyant fermement. On peut alors observer le décollement de la couche de FC par un blanchiment autour de la zone de rayure. La copie du masque de PDMS ne devrait pas être rayable, à moins qu'elle ait été polluée par la couche de FC. Le test de la goutte d'huile, réalisé avant et après la duplication, permet

Test	Gaz	Débit (sccm)	Puissance RF	Pression (mTorr)	Temps de dépôt
1	C ₄ F ₈	76,5	200W	100	3'00"
2	SF ₆ , C ₄ F ₈	208, 68	200W, 200W	100, 100	1'00", 3'00"
3	SF ₆ , C ₄ F ₈	208, 68	200W, 200W	100, 100	1'00", 1'30"
4	SF ₆ , C ₄ F ₈	208, 51	200W, 400W	100, 125	1'00", 1'30"
5	SF ₆ , C ₄ F ₈	208, 51	300W, 200W	125, 100	2'00", 2'00"
6	SF ₆	208	200W	100	1'00"
7	O ₂ , C ₄ F ₈	21, 51	200W, 200W	200, 125	2'00", 1'30"

Tableau 5.1 – Configuration des paramètres de gravure et dépôt par plasma de 7 échantillons de PDMS

de vérifier l'étanchéité et l'intégrité de la couche de FC qui elle, est oléophobe, contrairement au PDMS. Le test « défauts » consiste à observer au microscope optique la surface de la copie dupliquée. Le test d'hydrophobicité est le dépôt d'une goutte de PDMS liquide sur la surface du masque-maître. La goutte devrait avoir de la difficulté à s'étendre sur la surface (contrairement à une surface de PDMS sans dépôt) et de plus elle s'étendra plus facilement dans la direction parallèle au réseau que dans la direction perpendiculaire. La surface aura donc une hydrophobie différente selon la direction du réseau, on la qualifie alors d'anisotrope. Lors du test du ruban, on colle à la surface du masque-maître recouvert de FC, un ruban gommé de vinyle. La colle adhère très bien sur la couche de FC. En retirant le ruban, on observe si la couche se détache ou si elle tient. Enfin, le dernier test consiste à appliquer une légère traction sur le masque. On observe ensuite au microscope l'effet de la traction sur l'endommagement de la couche de FC. Les résultats des observations reliés à ces tests sont résumés dans le tableau 5.2 et le tableau 5.3.

Test	Objet Microscopie	Rayure maître	Rayure copie	Goutte d'huile
1	Téflon n'adhère pas	large, discontinu	oui	pénètre
2	Bonne copie, nombreuses vagues hors du réseau	large	non	imperméable
3	Bonne copie, nombreuses vagues hors du réseau	moyenne	non	imperméable
4	Excellente copie	très mince	non	imperméable
5	Bonne copie, quelques vagues hors du réseau	moyenne	non	imperméable
6	Inséparables	n/a	n/a	n/a
7	Beaucoup de défauts	moyenne	oui	pénètre

Tableau 5.2 – Résultats des 4 premiers tests qualitatifs sur chacun des 7 échantillons-tests de duplication de PDMS modifié par plasma

Etat	Défauts	Hydrophobicité	Ruban	Resistance traction
1	beaucoup de débris	oui et anisotropie	détachement complet	fractures
2	vagues	oui et anisotropie	couche détaché partiellement	grosses vagues, fractures
3	vagues	oui et anisotropie	couche reste presque intacte	grosses vagues, fractures
4	aucun	oui et anisotropie	couche tiens très bien	très peu petites vagues
5	bulles et trous	oui et anisotropie	couche détaché partiellement	petites vagues
6	aucun réseau	Hydrophile	n/a	n/a
7	bulles et traces blanches	oui et anisotropie	couche détaché partiellement	moyennes vagues

Tableau 5.3 – Résultats des 4 derniers tests qualitatifs sur chacun des 7 échantillons-tests de duplication de PDMS modifié par plasma

Ces tests ont permis d'identifier, que l'ensemble de paramètres numéro 4 du tableau 5.1 permettait d'obtenir la surface la plus robuste et permettait de multiples duplications sans défauts et sans que le moule ne pollue la réplique. Étant donné la littérature déjà présente sur le sujet et les excellents résultats obtenus lors de la phase d'autoreproduction, il n'était pas nécessaire de faire des tests plus approfondis et quantitatifs qui auraient requis des équipements spécialisés afin d'isoler des paramètres encore plus optimaux.

5.3 Modélisation de la période du masque de phase élastique en fonction d'un profil d'épaisseur

Un des plus grands avantages de la technique d'autoreproduction est de mettre à profit la souplesse du masque-moule afin de créer un masque au repos qui aura la période du masque-moule sous traction. Ainsi, on peut littéralement réaliser un masque de n'importe quelle période par une série d'étapes d'autoreproduction.

Un autre avantage majeur à cette technique est la possibilité d'utiliser un profil de surface, une variation de l'épaisseur du masque dans l'axe perpendiculaire à la direction du réseau, pour fabriquer un masque à période non linéaire ou (« chirpé »). En appliquant une traction sur le masque à période non linéaire, on ajoute une variation linéaire à cette même période non linéaire, les deux variations s'additionnant ensemble. Il est ainsi possible de créer des masques de phase à période non linéaire complexe et accordable dynamiquement. De plus, il est possible de réaliser des variations de périodes complexes en appliquant une traction sur un masque avec un profil d'épaisseur complexe. Avec les techniques traditionnelles d'interférométrie holographique, il serait difficile, voire impossible, de reproduire de telles périodes dans un masque de silice.

À titre d'exemple appliqué, on a calculé analytiquement la variation non linéaire de la période d'un masque de PDMS avec un profil d'épaisseur triangulaire. À partir de ce modèle, un programme Matlab qui calcule la variation de la période en fonction de la traction appliquée a été réalisé. Ce programme utilise aussi les valeurs réelles du PDMS quant à son coefficient d'élasticité et prend en compte les limites du matériau, le code se trouve en version intégrale à l'annexe II.

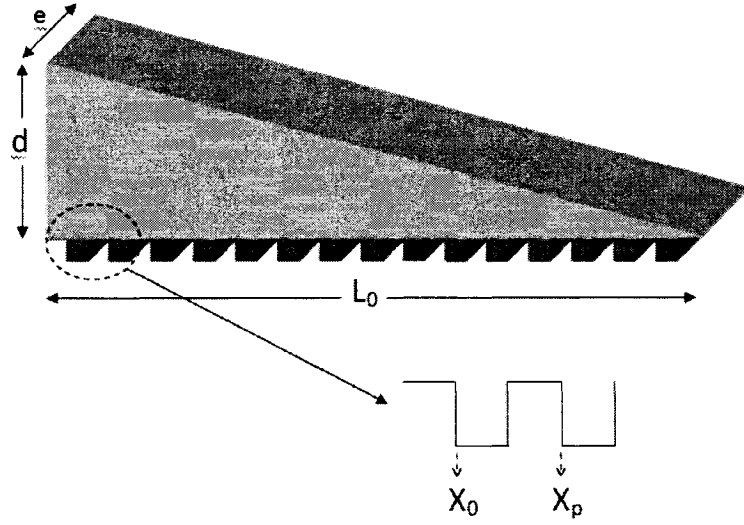


Figure 5.1 – Masque de phase en PDMS moulé pour produire un profil d'épaisseur triangulaire

D'abord, considérons un prisme triangulaire de PDMS avec un réseau à sa surface tel qu'illustré à la figure 5.1. La variation de la période sera calculée en fonction de la force de traction appliquée, de la hauteur du triangle d , de sa largeur e et de la longueur de sa base L_t . L'origine de l'axe des x est définie quand d est à sa valeur maximale. La contrainte de ce corps déformable soumis à une force de traction F s'exprime :

$$\sigma(x) = F/A(x) \quad (5.1)$$

où $A(x)$ représente l'aire de la section du polymère à la position x . L'aire est maximale à $x = 0$. La déformation linéaire, valable pour de faibles tractions est :

$$\varepsilon(x) = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} = \frac{\Delta\Lambda_1(x)}{\Lambda_0} \quad (5.2)$$

où Λ_0 est la période du réseau au repos et $\Delta\Lambda_1(x)$ représente la variation de période subie par le polymère à la position x . La période sous traction en x s'exprime donc comme : $\Lambda(x) = \Lambda_0 + \Delta\Lambda_1(x)$. Toujours dans l'approximation des faibles déformations (dans le cas du PDMS $< 20\%$), la relation contrainte-déformation est décrite par une constante : le module de Young.

$$\sigma(x) = E \cdot \varepsilon(x) \quad (5.3)$$

En substituant les relations de contrainte et déformation dans l'équation précédente, on isole à gauche la variation de la période :

$$\Delta\Lambda_1(x) = \frac{F\Lambda_0}{EA(x)} \quad (5.4)$$

Afin de résoudre l'équation, on se sert du profil triangulaire pour déduire l'aire en fonction de la position x :

$$A(x) = \frac{ed}{L_t} |x - L_t| \quad (5.5)$$

On substitue cette équation dans l'équation de la variation de la période pour obtenir l'équation ci-dessous. À noter qu'il est plus précis d'utiliser l'aire moyenne sur une période plutôt que l'aire en début de période pour calculer sa dilatation. Puisque que la relation entre l'aire et la position x est linéaire, l'aire moyenne correspond donc à l'aire en $x + \Lambda_0/2$. Nous insérons donc cette translation en x dans l'équation finale :

$$\Delta\Lambda_1(x) = \frac{F\Lambda_0 L_t}{E} \frac{1}{ed L_t - \left(x + \frac{\Lambda_0}{2}\right)} \quad (5.6)$$

On obtient finalement la variation de la période du réseau sous traction F , selon la position x du laser au long de ce réseau. Afin de calculer les valeurs réelles de variations de la période, le programme Matlab simule la variation de période en appliquant une force constante sur un masque de phase (en PDMS) avec un profil d'épaisseur triangulaire. Le programme tient compte des limites réelles du PDMS quant à la traction. Il permet aussi de calculer la longueur d'onde de Bragg d'un réseau qui serait inscrite de façon statique en tout point du réseau de diffraction.

Par exemple, pour un masque en PDMS de 20 mm de large par 15 mm de long, épais de 6 mm au centre et à profil triangulaire. Sa période au repos est de $1,054 \mu m$. En appliquant une force de 1 N, le masque de PDMS se dilatera de 0,13 mm et induira une variation exponentielle de sa période telle qu'illustrée (en version dramatique) par la figure 5.2. La longueur d'onde de Bragg d'un réseau de 8 mm de long inscrit avec ce masque s'étendra de 1546 nm à 1565 nm. L'intensité déclinera exponentiellement au fur et à mesure que la longueur d'onde augmentera. La variation de la période par rapport au repos sera de 1.1 % en $x = 0$ à 2.4 % pour $x = 8$ mm. En doublant la force de traction, on produirait un réseau sur 8

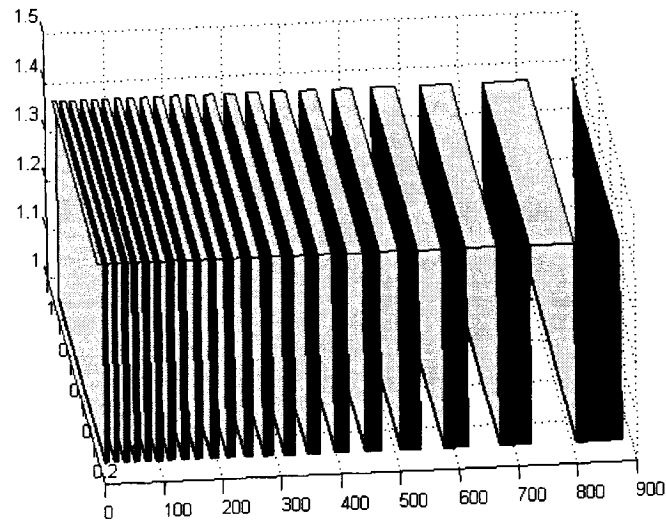


Figure 5.2 – Représentation macroscopique de la variation de la période pour un masque de phase en PDMS à profil triangulaire sous une traction constante F

mm de 1563 nm à 1602 nm. La figure 5.3 illustre la longueur de Bragg en fonction de la position le long du réseau.

5.3.1 Fabrication d'un masque de phase à période chirpée exponentiellement

Évidemment, le masque à profil d'épaisseur triangulaire ne peut pas servir pour inscrire directement des réseaux de Bragg dans les fibres. Il jouera plutôt le rôle d'un moule sur lequel on va déposer une couche de FC par plasma et ensuite on dupliquera un masque mince et plat sur sa surface sous traction. Pour fabriquer ce masque de phase, un outil en téflon à profil triangulaire dans lequel on peut couler directement le PDMS liquide a été spécialement usiné. Le masque de phase en silice est placé directement sur la surface du PDMS. Une fois la polymérisation complétée, le masque en silice est retiré de la surface et le masque en PDMS est fixé à l'outil-moule. À l'aide d'une vis micrométrique, les deux parties du moule sont séparées de 0,26 mm, ce qui applique une force constante de 2 N. L'outil, avec le masque sous traction, est placé directement dans le réacteur RIE. La couche

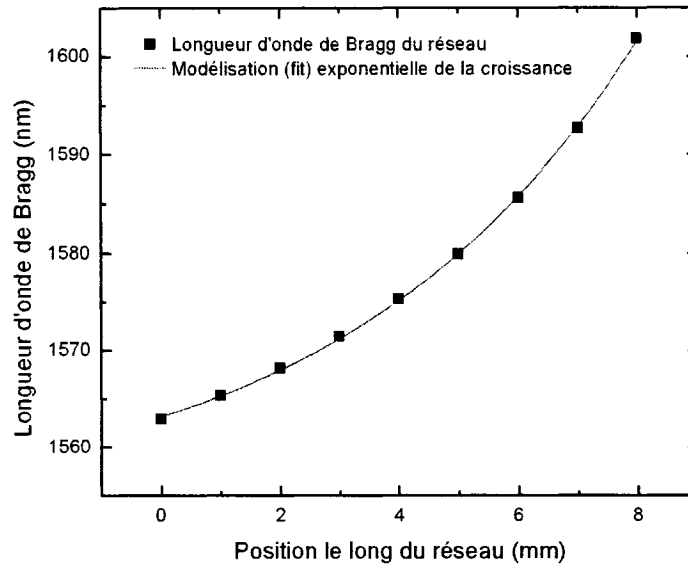


Figure 5.3 – Longueur d'onde de Bragg selon la position de l'inscription le long d'un masque de phase en PDMS à période « chirpée » exponentiellement

de FC est déposée et le PDMS liquide est versé sur sa surface. En suivant les mêmes étapes de fabrication présentées ci-haut, un masque final est obtenu avec une variation exponentielle de la période.

Cette technique nouvelle offre de nombreuses possibilités, en fabriquant des masques avec des profils d'épaisseurs variables et complexes, on pourra fabriquer des réseaux de Bragg très spécialisés avec une simplicité remarquable. Avec de la recherche supplémentaire, on pourrait littéralement choisir un spectre en réflexion ou en transmission pour un réseau de Bragg complexe. Puis, grâce à un modèle numérique, on pourra faire l'ingénierie inverse pour obtenir le profil d'épaisseur et la traction requise pour produire le masque de phase complexe qui permettra de produire le réseau désiré initialement.

5.4 Caractérisation des masques de phase

Cette section décrit la caractérisation des masques de phase en PDMS produits à la fois par la méthode de base et la méthode d'autoreproduction et effectue une

comparaison entre les deux méthodes en ce qui a trait à la qualité de la reproduction.

Pour la fabrication de masques de phase en PDMS, deux masques de phase en silice fusionnée fabriqués par la technique d'holographie ont été utilisés comme moule primaire en silice. Le premier a été fabriqué par Lasiris, une division de StockerYale inc. Sa période était constante à 1090,16 nm. Sa profondeur était non-apodisée et optimisée pour minimiser la puissance dans l'ordre 0 pour l'indice de réfraction de la silice fusionnée à 266 nm. Le second a été fabriqué sur mesure par Téraxion inc. (situé à Québec) et offert gratuitement pour contribuer à l'essor du projet. Sa période était constante à 1053,51 nm. Sa profondeur était non-apodisée et optimisée pour maximiser la puissance dans les ordres $+1/-1$ pour un indice de réfraction de 1,422 à 262 nm. Ce dernier a été conçu spécifiquement pour servir de moule pour un masque identique en PDMS, mais ses spécifications étaient erronées. Un masque optimisé aurait dû maximiser la puissance de l'ordre 1 pour un indice de réfraction de 1,444 à 266 nm.

Le premier masque utilisé était d'une profondeur de 785 nm. À cause de cette profondeur, la différence entre les caractéristiques du masque en PDMS et celui en verre étaient drastiquement différentes comme le démontre bien le tableau 5.4. Les puissances diffractées dans chaque ordre furent mesurées en utilisant un détecteur Ophir équipé d'une tête de détection PD300-UV. Cette tête de détection est un réseau de photodiodes dont l'erreur relative à 266 nm est de 10% et surtout optimisées pour les lasers en continu, ce qui est loin d'être idéal. Toutes ces mesures auraient pu être de beaucoup améliorées en faisant l'usage d'une tête thermique 3A-FS. Pour améliorer la précision de la mesure, la tête était toujours tournée de façon à ce que le faisceau diffracté arrive à angle normal avec la surface du détecteur. Les fractions de puissance représentées dans les tableaux de caractérisation des masques sont calculées en fonction de la puissance transmise par le matériau de la même épaisseur, mais sans réseau de diffraction. En d'autres mots :

$$\%_{ordre-x} = \frac{P_{diff-x}}{(P_{inc} - P_{abs})} \quad (5.7)$$

Dans le tableau 5.4, les puissances mesurées pour le masque en verre sont une moyenne sur 1 minute d'acquisition. À cause de la nature changeante du PDMS

Ordre de diff.	Silice (%)	PDMS (%)
-3	4.2	2.2
-2	3.8	2.4
-1	33.3	27.3
0	2.0	25.9
+1	42.3	24.6
+2	1.5	2.5
Erreur max. $\pm$	3.0	2.5

Tableau 5.4 – Distribution de la puissance diffractée dans chacun des ordres du masque SY en silice et sa copie en PDMS

exposé à l’UV, les puissances diffractées dans le tableau correspondent à la diffraction du masque dans chacun des ordres après 15 secondes d’exposition à un faisceau de 21 mW et un taux de répétition de 30 kHz. On remarque que dans les deux mesures, les puissances dans les ordres $+1/-1$ et suivants ne sont pas égales. Cette erreur provient du fait que le faisceau n’était pas parfaitement normal à la surface.

On remarque que ce masque est loin de présenter un profil idéal pour l’écriture de réseaux de Bragg. Bien qu’il fût utilisé pour inscrire des réseaux de Bragg [56], de bien meilleurs résultats furent obtenus avec le masque de Téraxion (voir section 4.6). La caractérisation des masques de phase en PDMS, d’ici la fin de ce mémoire, se concentrera donc uniquement sur ceux réalisés avec le masque-maître en silice de Téraxion.

5.4.1 Analyse expérimentale et numérique des masques de phase avec l’analyse rigoureuse par ondes couplées

Afin de pouvoir comparer les caractéristiques des masques de phase en silice et en PDMS, une implémentation en Matlab de l’analyse rigoureuse par ondes couplées fût utilisée (« Rigorous Coupled Wave Analysis », RCWA) [64, 65]. Afin de confirmer la validité de cette approche numérique pour modéliser les caractéristiques des masques de phase, la puissance diffractée dans chacun des ordres du

Ordre de dif.	Expérimental (%)	Modèle RCWA (%)	Écart (%)
-3	3.6	1.8	1.8
-2	5.2	5.4	0.2
-1	34.2	34.2	0
0	4.7	4.8	0.1
+1	33.6	33.6	0
+2	5.6	1.8	3.8
Erreur max. $\pm$	3.0	n/a	n/a

Tableau 5.5 – Distribution de la puissance diffractée dans chacun des ordres du masque Téraxion en silice et les valeurs de la simulation RCWA pour une profondeur de 315 nm

masque de phase de Téraxion en silice fût mesurée (voir tableau 5.5). Tous les paramètres du masque étaient connus (indice de réfraction, période, puissance diffractée dans les ordres, forme du réseau) sauf la profondeur du réseau. Le logiciel permet de modifier les paramètres suivants : angle radial d'incidence, indice de réfraction, longueur d'onde, période, facteur de déformation du réseau ($0.5 =$ réseau rectangulaire parfait), profondeur et le nombre total d'ordres à calculer. En entrant les paramètres connus du masque dans l'implémentation RCWA (11 ordres, indice à $266 \text{ nm} = 1,5000$), la valeur de la profondeur du masque et l'angle d'incidence furent ajustés de façon à obtenir un profil de distribution de la puissance le plus près des mesures expérimentales (voir tableau 5.5). La profondeur obtenue fût de 315 nm et l'angle d'incidence -0.5° .

Pour valider l'analyse numérique RCWA du masque, une copie en PDMS du masque de phase en silice a été produite. La profondeur du réseau a été mesurée en utilisant un microscope à force atomique (AFM) de dernière génération utilisant le mode « tapping ». Une analyse avec un AFM plus ancien a été réalisée d'abord, mais à cause de la souplesse du PDMS, il fût impossible d'obtenir des résultats concluants. L'analyse par tapping, d'une surface de $25 \mu\text{m}^2$ donna d'excellents résultats, la pointe n'ayant quasiment pas déformé la surface du réseau, comme en témoigne l'image 3D et de profil obtenu (voir figure 5.4). L'analyse du logiciel de

Ordre de diff.	Original à t=0 min. (%)	Original à t=1.5 min. (%)	Autocopie à t=1.5 min. (%)	Original à t=6 min. (%)
-1	38.7	38.4	37.2	21.6
0	6.0	5.0	5.1	5.3
+1	37.6	35.0	35.7	18.8
+2	4.7	5.4	5.5	12.2
Transmission UV	74.3	88.0	78.1	90.6

Tableau 5.6 – Distribution de la puissance diffractée dans chacun des ordres du masque original de Téraxion et de son autocopie en PDMS pour différents temps d'exposition

traitement d'image de l'AFM, a calculé une profondeur de 313,80 nm, ce qui correspond à un écart de 0,4% par rapport au résultat obtenu par l'analyse numérique RCWA. Cette implémentation s'avère donc très fiable.

La puissance transmise dans chacun des ordres d'un masque de PDMS de 400 μm d'épais reproduit à partir du masque de silice de Téraxion a été mesurée. Étant donné la transformation du PDMS lorsqu'exposé à l'UV, on a comparé ses propriétés en 3 temps différents : 0, 1.5 et 6 minutes d'exposition. Le faisceau était de dimension 1 mm par 1,5 mm et d'une puissance de 151,34 mW à 30 kHz. Le masque de PDMS a également été reproduit en appliquant la méthode d'autoreproduction par dépôt plasma décrite plus tôt dans ce chapitre. Le masque ainsi dupliqué était d'une épaisseur de 560 μm et il était soumis à un faisceau de mêmes dimensions et d'une puissance de 115,48 mW à 30 kHz. Les résultats obtenus sont recueillis dans le tableau 5.6.

D'abord, on remarque en observant le tableau 5.6 que les performances du masque en PDMS sont assez constantes durant le premier 1,5 minute d'exposition continue. Cependant, la puissance totale diffractée dans chacun des ordres ne l'est pas à cause de la variation de l'absorption matérielle dans le temps d'exposition (74.3 à 88.0%). Toutefois, après ce temps, l'intensité transmise ne varie presque plus, mais les performances du masque commencent à se détériorer. La variation de la puissance en fonction du temps dans chacun des ordres a été illustrée à la figure 5.5. La variation de la puissance dans le temps relativement à la puissance diffractée à 1,5 minute exactement a aussi été représentée (voir figure 5.6). On observe qu'au fur et à mesure de l'exposition, la puissance des ordres 1 va diminuer

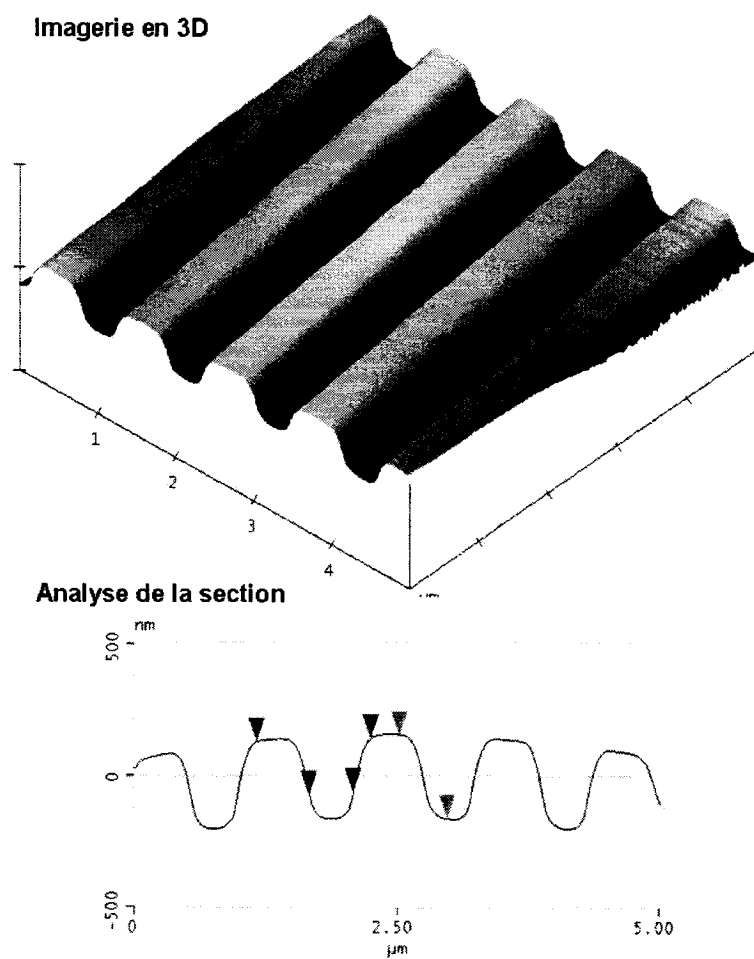


Figure 5.4 – Représentation en 3D et de profil de la surface d'un masque de phase en PDMS obtenue par microscopie à force atomique

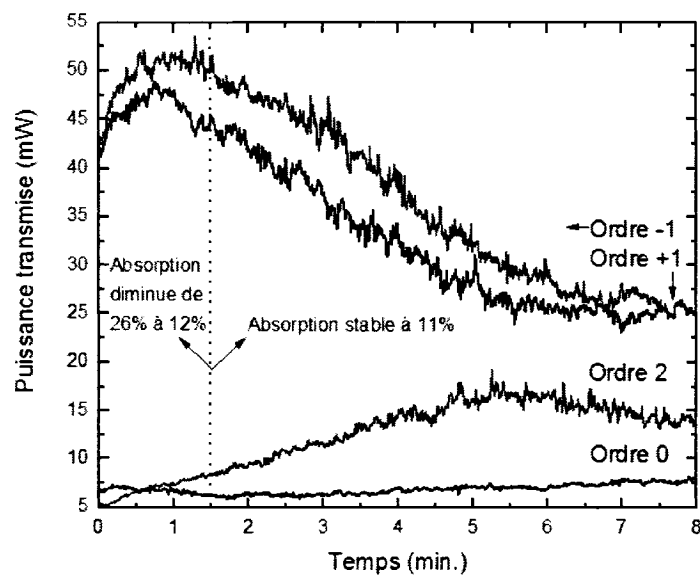


Figure 5.5 – Puissance diffractée dans les ordres -1, 0, 1 et 2 en fonction du temps d'exposition d'un masque de phase en PDMS par un faisceau de 149,64 mW d'UV à 266 nm

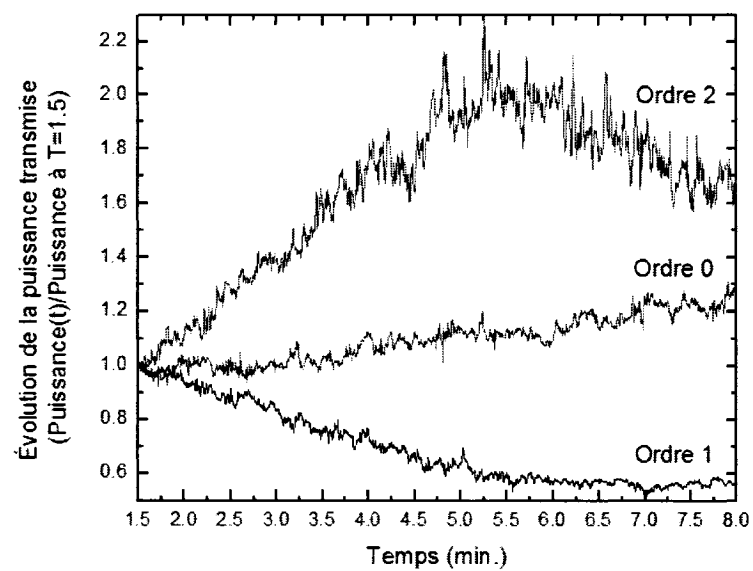


Figure 5.6 – Puissance diffractée dans les ordres 0, 1 et 2 en fonction du temps d'exposition d'un masque de phase en PDMS relativement à sa puissance diffractée à 1,5 min.

et l'ordre 0 va augmenter légèrement tandis que l'ordre 2 va jusqu'à doubler en intensité. Par analyse RCWA, on remarque que de tels changements ne peuvent être obtenus qu'en variant à la fois l'indice de réfraction, la profondeur du réseau et en appliquant un facteur de déformation sur le réseau rectangulaire. Ces altérations des performances du masque proviennent de la transformation subie par le PDMS, les groupes méthyles sont expulsés hors de la chaîne de PDMS et sa structure est modifiée pour se rapprocher de celle de la silice. Graduellement, son indice de réfraction va augmenter et le matériau va se compacter, ce qui va affecter la profondeur du réseau. La compaction du matériau va aussi entraîner une déformation de la forme du réseau en surface du masque de phase.

On remarque aussi que les performances de diffraction de l'autocopie en PDMS sont quasiment identiques à celle de son original, et ce, même si l'autocopie est plus épaisse et le faisceau auquel elle est exposée est de moindre intensité. On peut donc en conclure qu'à l'intérieur d'une période d'exposition continue de 1 minute et 30 secondes, les performances de diffraction d'un masque de phase en PDMS sont constantes et que le masque n'est pas dégradé par le rayonnement. En vertu de l'étude de la transmission du PDMS sous rayonnement UV, on en conclut que cette période de constance correspond au temps nécessaire pour atteindre une transmittivité stable. Cette période peut-être allongée en soumettant le masque à des intensités de rayonnement plus faibles. À la lumière des résultats, on peut en conclure que l'autocopie en PDMS possède en tout point les caractéristiques de diffraction du masque original en PDMS.

En dernier lieu, l'analyse RCWA fût utilisée afin de valider à nouveau l'indice de réfraction du PDMS à 266 nm après 1,5 min. d'exposition sous forte intensité. Les paramètres du masque furent entrés dans le logiciel en gardant seulement l'angle d'incidence, l'indice de réfraction et le facteur de déformation du réseau. En variant ces 3 paramètres, un très bon accord avec l'expérience fût obtenu pour les performances de diffraction du masque théorique à 1,5 min, avec un angle d'incidence de -2° , un facteur de déformation de 0.528 et un indice de réfraction de 1.442 (voir tableau 5.7. Ces paramètres sont peu corrélés et ont tous un effet différent sur la distribution de puissance, ce qui fait qu'il a été impossible d'obtenir un profil de distribution de puissance identique en utilisant un autre indice de réfraction.

Ordre de dif.	M. PDMS à $t=1,5$ (%)	Modèle RCWA (%)	Écart (%)
-1	38.4	36.7	1.7
0	5.0	4.0	1.0
+1	35.0	35.0	0
+2	5.4	5.3	0.1
Erreur max. $\pm$	3.5	n/a	n/a

Tableau 5.7 – Distribution de la puissance diffractée dans chacun des ordres du masque original à 1,5 min. et de son analyse RCWA pour un indice de réfraction de 1,442

Cette analyse numérique vient donc renforcer à nouveau la mesure de l'indice de réfraction du PDMS obtenu précédemment à 266 nm (1,444).

5.4.2 Analyse des défauts de surface créés par la technique d'autoréproduction d'un masque de phase PDMS

Un microscope électronique à balayage (MEB) de type environnemental a été utilisé à 0,5 keV pour sonder la surface d'un masque de phase en PDMS. La figure 5.7 démontre une surface impeccable avec aucun défaut. L'autocopie produite à partir du premier échantillon imagé au MEB fût ensuite balayée elle aussi au MEB. On remarque à la figure 5.8 que la surface est aussi intacte et sans défauts à l'exception de quelques zones de brillances qui pourraient être le résultat d'accumulations de charges dans le PDMS. L'analyse à l'AFM en balayant une zone de $20\ \mu m \times 20\ \mu m$ confirme que la surface de la copie du masque de PDMS ne contient aucun défaut (voir figure 5.9). On en conclut donc que le procédé de dépôt par plasma de SF_6 et C_4F_8 n'endommage d'aucune façon la surface et que la copie de la copie en PDMS est en tout point identique, structurellement, au masque de phase en silice.

Dans la prochaine partie, les travaux préliminaires de recherche pour la fabrication de microstructures accordables 2D et 3D en PDMS seront présentés.

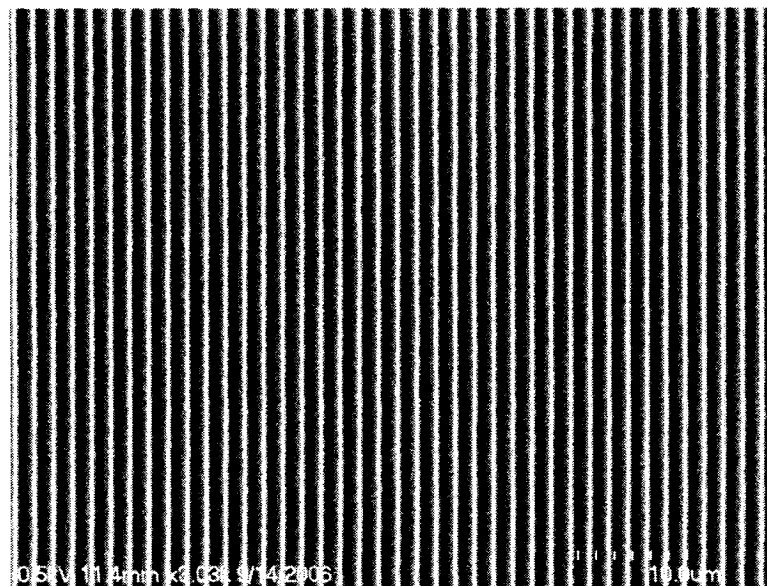


Figure 5.7 – Image au MEB de la surface d'un masque de phase en PDMS à 0.5 keV sans dépôt de métal conducteur à la surface

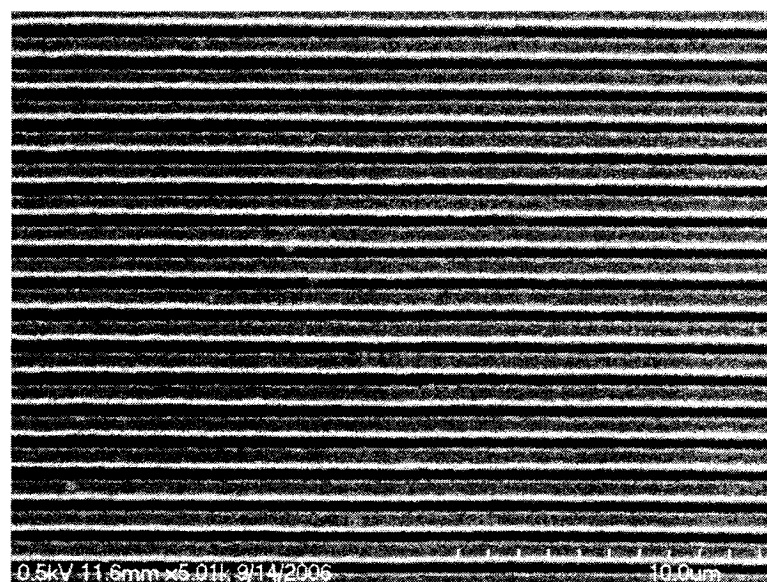


Figure 5.8 – Image au MEB de la surface de la réplique en PDMS d'un masque de phase en PDMS à 0.5 keV sans dépôt de métal conducteur à la surface

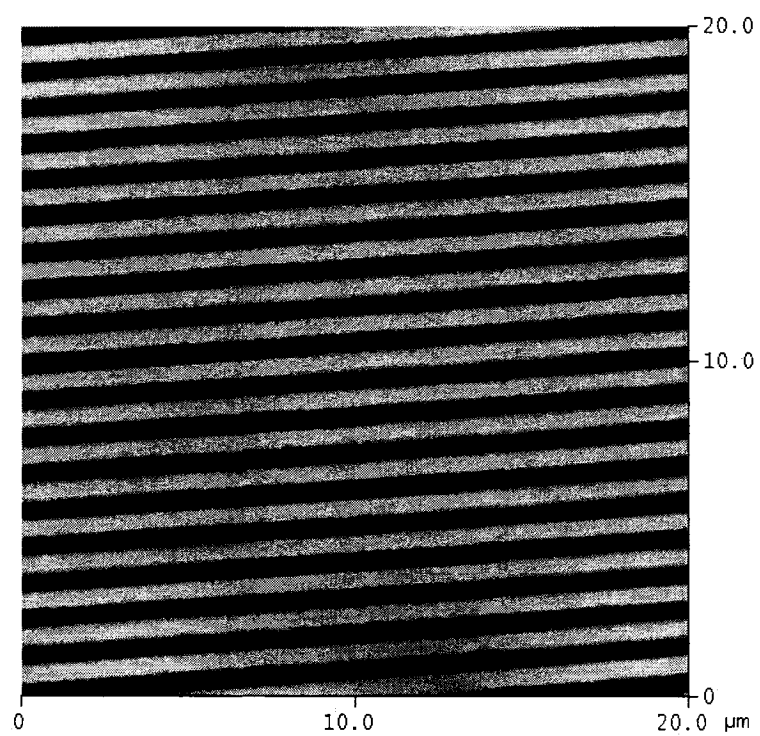


Figure 5.9 – Imagerie AFM de la surface de la réplique en PDMS d'un masque de phase en PDMS

CHAPITRE 6

APPLICATIONS OPTIQUES DU PDMS : FABRICATION DE STRUCTURES PHOTONIQUES 2D ET 3D

Un aspect particulièrement intéressant que pourrait amener le PDMS, dans le domaine des cristaux photoniques, est la possibilité de fabriquer des structures à bande interdite accordable. En utilisant les techniques lithographiques, on peut produire des cristaux photoniques 2D et 3D de grande qualité, mais il devient extrêmement difficile de produire ces cristaux sur des grandes surfaces ou volumes. Il est cependant facile d'effectuer une reproduction en PDMS d'une telle structure. Une structure 2D en silicium avec des trous de $45\ \mu\text{m}$ de diamètre reproduit en PDMS a été fabriquée en suivant les techniques présentées précédemment (voir figure 6.1). Cependant, le coût de fabrication de microstructures par des techniques lithographiques est prohibitif et la surface étant plutôt restreinte, nous avons choisi d'explorer d'autres techniques de fabrication.

Les techniques par sédimentation colloïdale (aussi appelés méthodes par autoassemblage) présentent une solution possible pour fabriquer des cristaux photoniques à grande échelle de façon très simple. Cependant, la géométrie du cristal est limitée presque uniquement à un empilement de type hexagonal ou cubique compact de microsphères. Il est possible aussi d'insérer un polymère dans la matrice et en dissolvant les sphères on obtient un cristal photonique de type « opale inversée ». L'obtention d'une véritable bande interdite complète (dans toutes les directions) avec des opales inversées à grande échelle, bien que prouvée numériquement, représente un important défi en fabrication [66] et les paramètres requis pour son obtention sont très étroits. Il va de soi que l'accordabilité de la période détruirait le fragile équilibre pour le maintien d'une bande interdite complète.

La recherche en cristaux photoniques est très vaste et active et en faire une revue complète est un tout autre sujet de recherche en soi. L'objectif de ce chapitre est plutôt de souligner des pistes de recherche qui furent explorées dans le but de fabriquer des structures photoniques 2D et 3D dans le PDMS. Des indications précises et recommandations sur les techniques de fabrication seront données et des

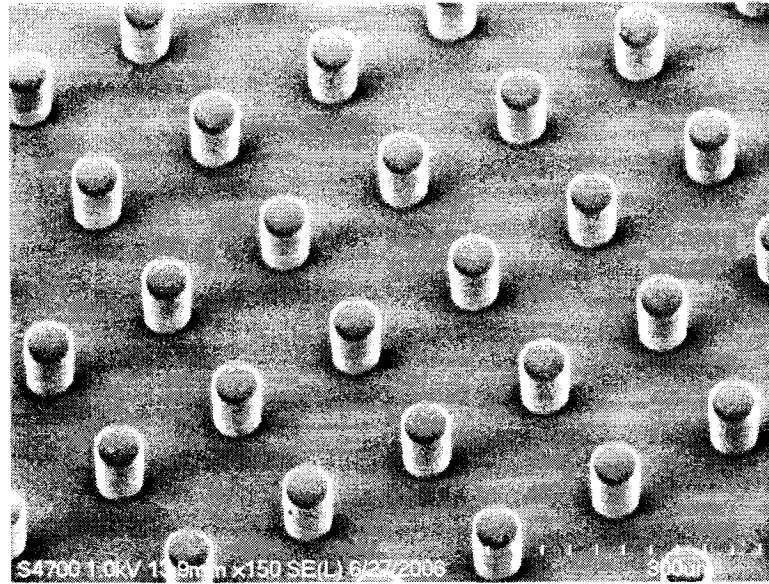


Figure 6.1 – Image MEB d’une structure 2D en PDMS produite à partir d’un moule en silicium gravé par photolithographie

idées originales qui pourront être poursuivies dans de futurs projets de recherche seront aussi présentées. Ce chapitre est divisé en deux sections : la fabrication 2D en utilisant la méthode d’autoassemblage de gouttelettes d’eau (« water-droplet templating ») et la fabrication 3D par sédimentation colloïdale de microsphères de polystyrène.

6.1 Structure 2D fabriquée par autoassemblage de gouttelettes d’eau

Au début du 20^e siècle, Lord Rayleigh avait étudié la formation de la buée sur une vitre et avait observé qu’avant saturation, les gouttelettes se disposaient en réseau hexagonal. En mettant à profit ce comportement de la nature sur des polymères dissouts dans des liquides hautement volatils, François et coll. [67] et Srinivasarao et coll. [68, 69] ont développé des techniques de formation de films macroporeux ordonnés en 2D et 3D. Surtout développé pour des applications en textile, M. Srinivasarao a rapporté qu’il était possible de produire des trous aussi petits que 200 nm de diamètre. De plus en contrôlant les paramètres de fabrication, il est possible de contrôler la période et le diamètre des trous se formant à la surface

du film de polymère.

L'objectif fût donc de réaliser un film de polystyrène par cette méthode et ensuite de l'utiliser comme moule afin de fabriquer un réseau de diffraction 2D en PDMS qui posséderait une très grande accordabilité sur sa période. L'avantage de la technique d'autoassemblage de gouttelettes d'eau est le contrôle sur la densité de la structure qu'il n'est pas possible d'obtenir avec les techniques d'autoassemblage de microparticules colloïdales.

Le principe de base de fabrication des films 2D est assez simple, il suffit de souffler à la surface d'une solution volatile de polystyrène, un jet d'air chargé de vapeur d'eau. Une fois la solution complètement évaporée, on observe à la surface du polystyrène une figure ordonnée de trous d'air. Bien que le principe soit simple, la fabrication n'est pas si facile, car il faut très bien contrôler tous les paramètres de l'expérience. Pour préparer la solution, il faut dissoudre une masse de 1% de polystyrène dans un solvant organique hautement volatil. Les solvants qui donnent les meilleurs résultats sont : le toluène, le chloroforme et le disulfure de carbone [69]. Le disulfure de carbone étant très toxique, il a été mis de côté pour des raisons de sécurité. Pour humidifier le jet d'air, il faut faire passer un jet d'azote dans une solution chauffée d'eau et de glycérol. Le glycérol sert à réduire la volatilité de l'eau et permet d'avoir un meilleur contrôle sur l'humidification du jet d'azote. L'humidité présente dans le jet est directement proportionnelle à la température de la solution. Le montage utilisé lors de l'expérience est représenté à la figure 6.2.

Les deux paramètres critiques de l'expérience sont l'humidité relative et le débit du jet d'air. Peng et coll. a démontré qu'à débit constant, le diamètre des trous augmentait linéairement en fonction du pourcentage d'humidité de l'air [70]. Ils ont aussi montré que le diamètre et la densité des trous d'air dépendent de la nature du solvant et de la masse moléculaire du polystyrène. Or, il a été impossible d'obtenir la masse moléculaire du polystyrène utilisé (identifier Styron 968), ce qui a rendu nos résultats difficilement quantifiables par rapport à ce qui a été publié. Le débit du jet d'air, quant à lui, affecte la température du solvant en surface et son taux d'évaporation [68].

Nous avons fabriqué avec succès des films de polystyrène microstructuré mais

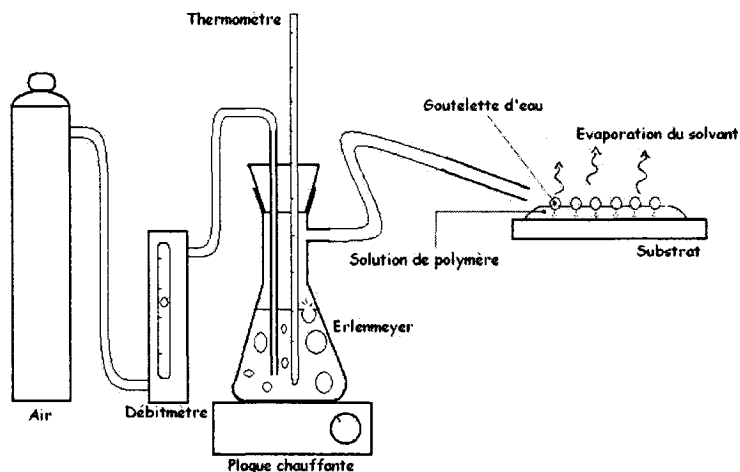


Figure 6.2 – Montage expérimental de fabrication de films 2D par autoassemblage de gouttelettes d'eau

il a été impossible d'atteindre l'objectif d'obtenir des trous de diamètre inférieur à 500 nm. Les structures les plus petites et les plus uniformes sont produites dans le disulfure de carbone [69], ce qu'on n'a pas eu la chance d'expérimenter. Les films que nous avons fabriqués dans le chloroforme avaient des trous de diamètres variant de $3,9\ \mu\text{m}$ au centre à $2,0\ \mu\text{m}$ sur les côtés. En se rapprochant de la limite de la région microstructurée, on a pu observer des zones avec des trous de diamètre variant entre 600 et 800 nm. L'impossibilité d'obtenir un jet d'humidité uniforme dans la section transversale fût la principale difficulté rencontrée, la région exposée au centre du jet étant toujours plus humide donc les trous ayant un plus grand diamètre que sur les côtés. Aussi, nous n'avions pas un hygromètre très efficace donc, évaluer l'humidité du jet était difficile, mais on a obtenu les meilleurs résultats avec une humidité autour de 60%. Il est difficile de comparer la structure produite avec la littérature, car dans la plupart des publications, il n'y a aucune information quant à l'uniformité des microstructures produites sur la surface complète. Il y a enfin de nombreux défauts dans le réseau qui proviennent principalement de la fluidité de la surface exposée à un jet d'air ce qui induit un désordre qui ne peut être totalement contrôlé. À l'aide d'un MEB, on a pu observer la surface ainsi produite à la figure 6.3. On remarque qu'il y a quelques défauts de périodicité, mais que la

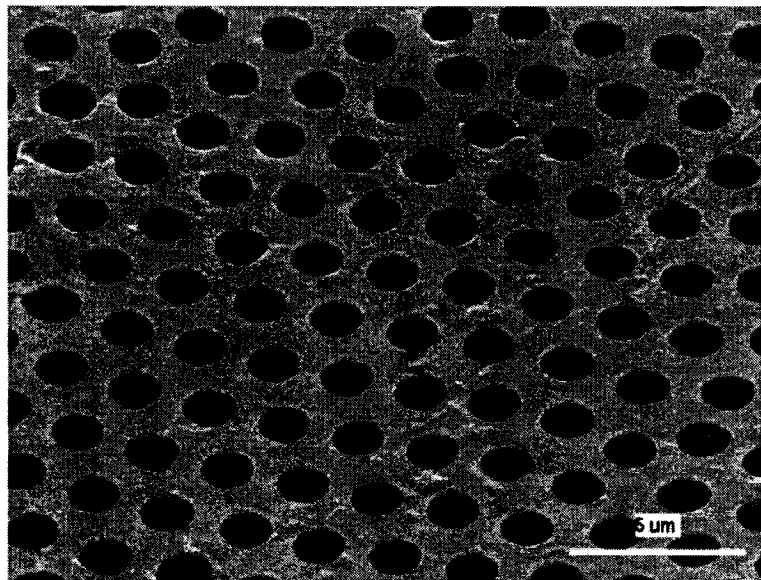


Figure 6.3 – Image obtenue par MEB de la surface d'un film de polystyrène microstructuré avec un jet d'air de 60% d'humidité

structure est très ordonnée malgré tout. On a pu confirmer une excellente périodicité en balayant la surface avec un faisceau laser, dont le diamètre fût réduit à $50\text{ }\mu\text{m}$ à l'aide d'un « pinhole ». En observant la figure de diffraction dans l'espace de Fourier, on remarque que les défauts n'ont pas d'impact par rapport à la taille de la zone exposée (voir figure 6.4).

On a ensuite versé une solution de PDMS sur la surface du polystyrène. Aucun traitement de surface n'a été nécessaire, car le PDMS n'a aucune adhérence au polystyrène, ce dernier y étant complètement imperméable. La taille de la structure n'étant pas critique, une polymérisation en quelques heures sous haute température ($>80^{\circ}\text{C}$) permet de reproduire la surface sans difficulté. On obtient ainsi un film de PDMS avec une surface microstructurée accordable qu'on a observée avec un MEB (voir figure 6.5).

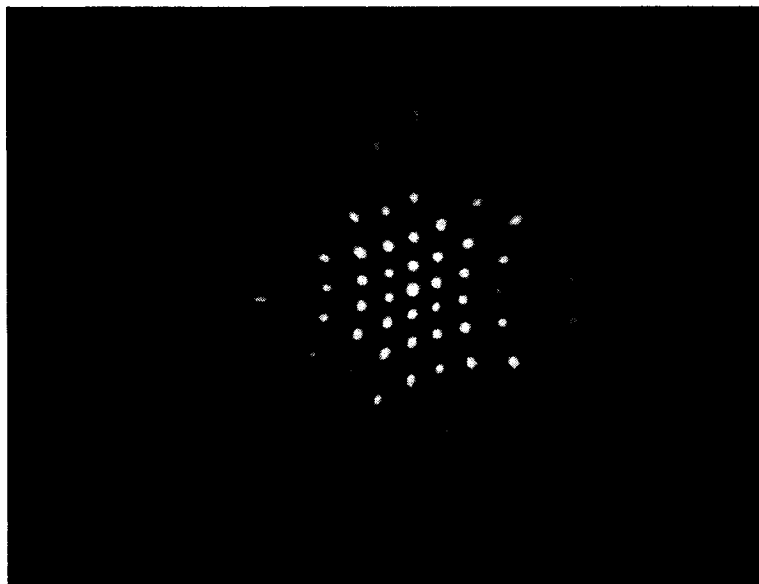


Figure 6.4 – Figure de diffraction du film de polystyrène exposé à un faisceau de $50\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre d'un laser HeNe

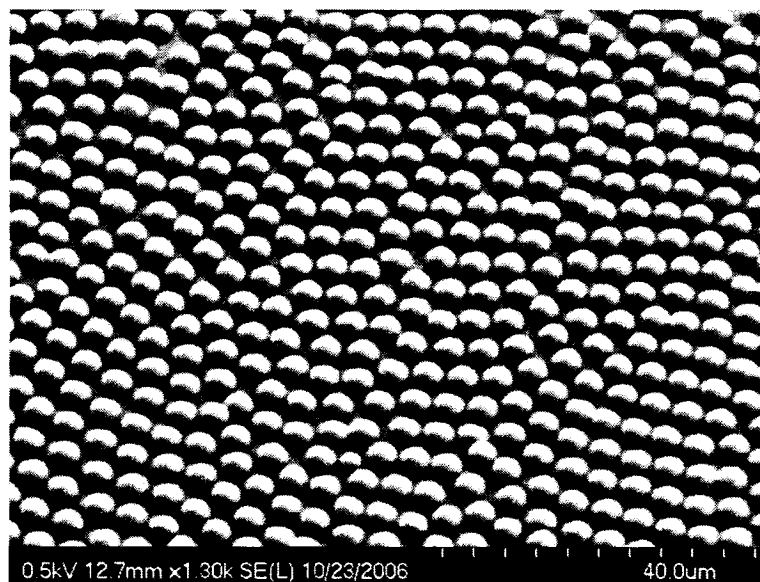


Figure 6.5 – Image obtenue par MEB de la surface d'un échantillon de PDMS microstructuré par moulage sur un film ordonné de trous d'air dans un polystyrène

6.2 Structure 3D fabriquée par sédimentation colloïdale de microsphères en polystyrène

Les méthodes colloïdales permettent de fabriquer des structures périodiques et régulières à très grande échelle et de façon peu coûteuse. Il existe plusieurs méthodes qui mettent à profit la gravité et les forces thermocapillaires pour sédimenter de façon ordonnée des microparticules de polystyrène ou de silice en suspension dans l'eau (cellule de compactage [71], suspension verticale, etc.). Une nouvelle technique développée au Japon par le Dr. Hiroshi Fudouzi permet de fabriquer des cristaux à très très grande échelle (par exemple sur une gaufre de silicium de 15 cm de diamètre) [72]. Cette méthode consiste à recouvrir une surface hydrophile de silicium ou de verre d'une solution d'eau avec 10% de microsphères en suspension. La solution est ensuite recouverte complètement d'une mince couche d'huile de silicone d'une viscosité de 10 centistokes (cSt) dont le rôle est de ralentir l'évaporation sur une période de 7 à 14 jours au lieu de 12 à 18 heures. L'évaporation lente permet de lentement organiser les microsphères en réseau cristallin cubique face centré (fcc) au fur et à mesure que l'eau s'évapore.

Une partie de l'expérience fût réalisée au NIMS (« National Institute of Material Science ») situé au Japon, sous la supervision du Dr. Fudouzi, afin d'imbriquer ce cristal colloïdal dans une matrice de PDMS. Puisque la fabrication de nanosphères est difficile et longue, il est plus simple d'acheter une préparation commerciale. Cependant, il y a souvent des agrégats de nanosphères dans la solution et ces derniers peuvent empêcher toute formation de cristal. Il est donc nécessaire de les éliminer de la solution soit par ultra-centrifugation ou par filtration avec un filtre millipore à 1 μm . Ensuite, on dépose une mince couche de PDMS sur la surface d'une gaufre de silicium. On procède à un traitement de surface du PDMS avec un plasma d'oxygène (voir sous-section 5.2.1) afin de la rendre hydrophile. Immédiatement, on dépose la solution à la surface de façon à obtenir une goutte d'au moins 5 mm d'épaisseur au centre de la gaufre. On recouvre ensuite la gaufre et la solution à sa surface d'huile de silicone 10 cSt. Une huile plus visqueuse ralentira davantage l'évaporation alors qu'une moins visqueuse l'accélérera ce qui inhibera la formation du cristal. Après, 7 à 14 jours, on verra graduellement apparaître

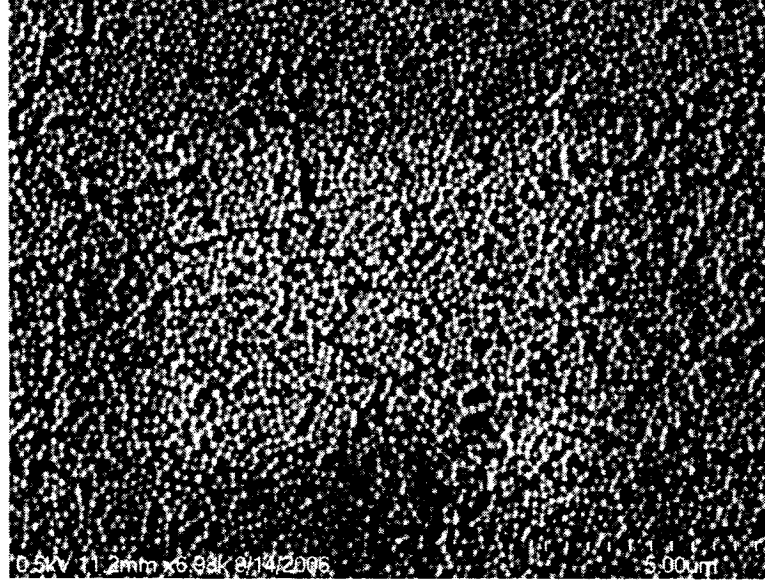


Figure 6.6 – Image au MEB d'un cristal colloïdal de microsphères de polystyrène de 202 nm de diamètre

une couleur bleu-verte uniformément à la surface (pour des sphères de 202 nm de diamètre). On retourne ensuite à l'envers le vase de pétri pour y écouler l'huile, on éponge les surplus en déposant un mouchoir kim-wipes à la surface et en le retirant délicatement. Le cristal, avant l'infiltration du PDMS, a été observé au MEB. Les craques et le désordre observé à la figure 6.6 proviennent essentiellement du nettoyage à l'isopropanol du cristal afin d'enlever les traces d'huiles qui nuisaient à l'observation. Lorsqu'un cristal colloïdal est sédimenté de cette façon, il adopte une géométrie de réseau cubique compact (« cubic closed-pack ») dont la cellule primitive est cubique face centrée. Ce type d'empilement est le plus dense réalisable avec des sphères et celui qui minimise son énergie potentielle. Une telle structure possède des plans 111 orientés parallèlement à la surface. Pour calculer la couleur structurale et la réflexion de Bragg d'un tel empilement, il suffit de partir de la formule de Bragg combinée avec la loi de Snell-Descartes [73] :

$$\lambda = \frac{2d_{hkl}}{m} \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad (6.1)$$

où d_{hkl} est la distance entre les plans de symétrie du cristal représenté par les indices de Miller (h, k, l), θ est l'angle d'incidence ou d'observation par rapport à

la normale de la surface et λ est la longueur d'onde réfléchie par le cristal. Dans la situation d'un cristal colloïdal, la maille primitive du réseau est cubique face centrée et lorsqu'on observe la surface du cristal à angle droit, on peut simplifier la formule pour [74] :

$$\lambda_{cfca-0^\circ} = 4r\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot n_{eff} \quad (6.2)$$

où r représente le rayon d'une sphère et l'indice de réfraction effectif est une somme pondérée de ses composantes : $n_{eff} = \eta \cdot n_{sphere} + (1 - \eta) \cdot n_{matrice}$, η étant le facteur de remplissage. Dans un empilement cubique compact (ccp) ou hexagonal compact (hcp), le facteur de remplissage est 0,74. Ainsi, dans un empilement idéal, la réflexion de Bragg d'un cristal colloïdal de nanosphères de polystyrène ($n=1,59$) est de 474 nm. On remarque aussi que l'infiltration du PDMS (indice de 1,406) augmentera l'indice effectif et par conséquent la longueur d'onde de la réflexion de Bragg du cristal deviendra 509 nm.

Les vides du cristal sont donc remplis par une solution de PDMS mélangée en proportion égale avec de l'huile de silicone volatile à 0.65 cSt. Une fois la couche de PDMS polymérisé, on recommence la même étape 3 à 4 fois jusqu'à recouvrir complètement le cristal. Lorsque le cristal est complètement submergé dans le PDMS solide, on peut le retirer de la surface de la gaufre. En appliquant une traction sur le PDMS, on réduit la distance entre les plans 111 et on modifie légèrement la géométrie du cristal. L'effet de la traction sera donc de réduire la longueur d'onde de la réflexion de Bragg du cristal dans le PDMS au repos. Cependant, il faut garder à l'esprit que l'infiltration du PDMS entre les sphères a créé un espacement et sa structure cristalline n'est donc plus un empilement idéal cubique compact. En appliquant une traction variant de 0 à 20% la longueur de l'échantillon, on a mesuré à l'aide d'un spectromètre Ocean Optics USB2000, une variation de la réflexion de Bragg à 0° d'incidence de 571 nm à 546 nm.

Avant la réalisation du cristal colloïdal dans une matrice de PDMS, on a développé une technique pour évacuer le polystyrène emprisonné dans le PDMS. On a réalisé une expérience où des microfils de polystyrène, de diamètres variant de 20 à 300 μm , ont été insérés dans une matrice de PDMS. L'échantillon de PDMS a été submergé dans une solution de Toluène puis placé dans un bain ultrasonique pendant 30 min. Après ce temps, tous les plus gros fils avaient complètement disparu

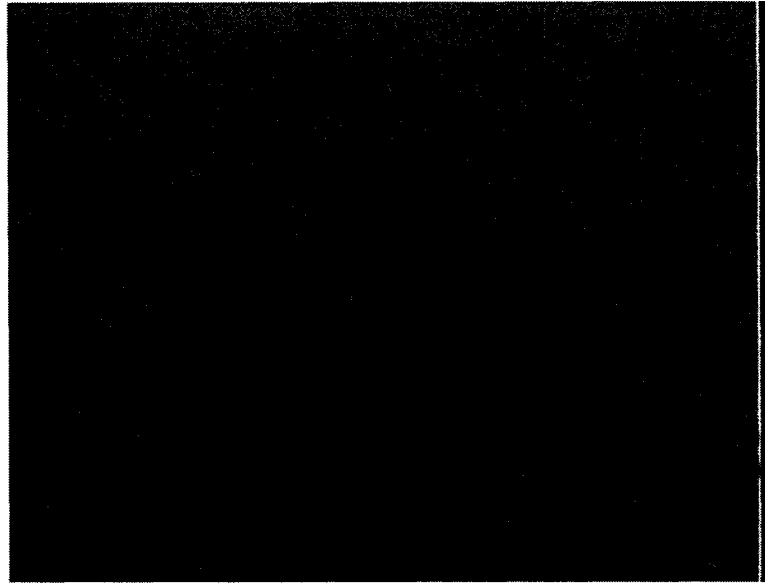


Figure 6.7 – Dissolution partielle d'un microfil de polystyrène de $20\ \mu\text{m}$ de diamètre intégré dans une matrice de PDMS

laissant en leur lieu des trous d'air dans la matrice. Les plus petits fils de $20\ \mu\text{m}$ n'étaient pas complètement dissous (voir figure 6.7) mais en prolongeant l'agitation pendant 1 heure, il a été possible de les faire disparaître complètement. L'action du bain ultrason a pour effet de faire circuler le toluène dans la matrice de PDMS et une fois le PS dissout, le déplacement du toluène entraîne le PS dans la matrice de PDMS laissant ainsi un vide quand tout le toluène est évaporé.

L'idée principale est d'utiliser cette nouvelle technique pour créer une opale inversée à partir du cristal colloïdal imbriqué dans une matrice de PDMS telle que décrite précédemment. De plus, on pourrait facilement, durant la fabrication, insérer une fibre de polystyrène dans le cristal colloïdal pour insérer un défaut unidimensionnel dans la matrice. Ensuite, en utilisant la technique du bain ultrasonique de Toluène, on peut dissoudre complètement la fibre pour la remplacer par un canal d'air dans le PDMS. Cette technique permet donc de créer des guides d'ondes à l'intérieur du cristal photonique tridimensionnel. Si le cristal possède une bande interdite complète (3D), ce guide d'onde permettra de guider la lumière dans le cristal ce qui créera un véritable circuit photonique dans une structure planaire.

Ce développement se poursuivra assurément dans un futur projet de recherche au sein du groupe du prof. Kashyap.

CONCLUSION

Ce mémoire avait pour principal objectif de présenter les résultats de nos travaux de recherche sur la transmission du PDMS dans l'UV ainsi que la fabrication de masques de phase pour l'écriture de réseaux de Bragg. Cette recherche a permis de développer une nouvelle avenue de recherche au sein de notre laboratoire et donnera elle-même naissance à de nouveaux projets de recherche. C'est un premier grand pas vers de nouveaux masques de phase en polymère permettant de fabriquer une nouvelle génération de filtres de Bragg complexes avec les mêmes techniques d'inscription. Voici un résumé des résultats importants présentés dans ce mémoire et des améliorations entrevues pour l'avenir.

Synthèse

L'indice de réfraction du PDMS à 266 nm a été déterminé avec précision grâce à une méthode comparative des coefficients de Fresnel. La valeur trouvée de 1,444 a été double confirmée grâce à une extrapolation des valeurs de la littérature et aussi grâce à la modélisation RCWA des performances de diffraction des ordres d'un masque de phase fabriqué en PDMS. La mesure des ordres de diffraction du masque en fonction du temps a démontré que l'indice de réfraction du PDMS ne variait pratiquement pas durant les 90 premières secondes d'expositions à une puissance moyenne d'environ 100 mW pour un masque de 500 μm d'épais.

La variation de la transmittance du PDMS dans le temps a été étudiée lors d'une exposition continue à un rayonnement UV à 266 nm. Deux phases de transformation du matériau ont été clairement identifiées et il a été démontré que cette transformation dépendait de la puissance moyenne du faisceau et de l'épaisseur de l'échantillon, mais était indépendante de la puissance crête ou du taux de répétition. Le caractère permanent de ces changements a aussi été mis en évidence.

Une méthode non destructrice de modification des propriétés de surface du PDMS fût développée en y déposant par plasma une couche de C_4F_8 et en utilisant le SF_6 comme promoteur d'adhésion. Cette fluorisation de la surface rend possible l'autoreproduction de masques de phase en PDMS et en utilisant un pro-

fil d'épaisseur, il est possible de créer des variations de la période telles qu'elles seraient difficiles à reproduire dans la silice avec les méthodes traditionnelles. Un modèle d'élasticité qui permet de calculer les variations de la période en fonction de l'élongation du masque et de son profil d'épaisseur fût aussi développé.

Il a été prouvé que la reproduction en PDMS d'un masque de phase était exacte et sans défauts, peut importe que son original soit en silice ou lui-même en PDMS.

Pour l'inscription de réseaux de Bragg, d'excellents réseaux de qualité et à forte isolation (17 dB) ont été inscrits, mais uniquement en utilisant la technique de la fibre intégrée dans le masque. Cette configuration est aussi appelée « réseau sombre » car le réseau de Bragg à inscrire est déjà intégré à la gaine via le masque de PDMS et il ne reste plus qu'à l'exposer directement à la radiation UV pour qu'il soit imprimé directement dans la fibre au besoin. Ce concept, particulièrement intéressant dans l'industrie, permettrait d'encapsuler à même la gaine des réseaux de Bragg qui pourront être inscrits sur mesure en fonction de l'isolation et de la largeur de bande désirée par l'utilisateur.

Perspectives

Bien que le PDMS présente une grande transmittivité dans l'UV, sa souplesse et la transformation de sa structure sous rayonnement UV proscrivent son utilisation commerciale pour l'inscription de réseaux de Bragg élastiques. Cependant, la fidélité de sa reproduction en fait un moule idéal pour créer des masques de phases uniques avec des variations de périodes complexes, mais dans d'autres polymères. Le plus prometteur pour remplacer le PDMS pour servir de masque de phase est le CYTOP, un fluoropolymère rigide qui présente la plus grande transparence dans l'ultraviolet de tous les polymères (>92% à 266 nm pour 1 mm d'épaisseur). Comme autre candidat, Dow Corning Corp. a récemment développé deux nouvelles résines de PDMS (OE6336 et SR7010) spécialement conçues pour supporter longtemps de puissants flux optiques sans dégradation de leurs propriétés optiques et mécaniques. Elles sont hautement transparentes dans l'infrarouge, mais leur performance dans l'ultraviolet est inconnue. Il serait donc très intéressant de fabriquer des masques de phase dans ces matériaux en utilisant un masque de PDMS comme moule.

La réalisation de masques de phase à partir d'un masque-moule élastique à profil d'épaisseur sera probablement l'avenue la plus importante que nous développerons dans de futurs projets de recherche et une des retombées majeures de ce mémoire.

Il serait aussi intéressant de poursuivre un modèle numérique plus complet qui permettrait de définir le profil d'épaisseur nécessaire pour reproduire un masque de phase pouvant inscrire un réseau de Bragg qui serait prédéterminé dans l'application.

L'utilisation de la technique du bain de toluène ultrasonique permettrait aussi d'inclure des défauts ou de littéralement concevoir des guides d'ondes ou circuits photoniques à l'intérieur d'un large cristal colloïdal à bande interdite. C'est une avenue qui serait intéressante de poursuivre, mais beaucoup de travail reste à faire afin d'obtenir une opale inversée avec une bande interdite complète et il faudrait regarder dans la direction des cristaux colloïdaux à particules non sphériques. L'accordabilité de la bande interdite ou sa négation possible grâce au PDMS présente aussi de nouvelles possibilités de guides d'ondes dynamiques pouvant guider ou non la lumière à la manière d'un transistor en électronique ou même faire de la sélectivité sur les pertes d'une ou plusieurs longueurs d'onde transmises.

Ainsi, ces travaux de recherche ont permis d'ouvrir trois nouvelles avenues de recherche au sein de notre laboratoire dans cette nouvelle sphère d'activité des dispositifs photoniques en polymères élastiques ou de dispositifs qui font usage de polymères élastiques lors de la fabrication.

ANNEXE I

Courbes de transmission du (poly)diméthylsiloxane exposé à la radiation ultraviolette

I.1 Transmission au travers d'un échantillon de $120\ \mu\text{m}$ de PDMS

D'abord l'échantillon mince de $120\ \mu\text{m}$ de PDMS est soumis à une exposition de 10 mW à la figure I.1 et de 60 mW à la figure I.2. On remarque que le PDMS sous une exposition de 60 mW atteint environ 10 fois plus rapidement sa valeur maximale de transparence que celui exposé à 10 mW. Ce résultat pour un échantillon très mince est cohérent avec le comportement observé pour un échantillon plus épais, tel qu'illustré à la figure 3.10.

I.2 Transmission au travers d'un échantillon de $730\ \mu\text{m}$ de PDMS

Les figures I.3, I.4, I.5 et I.6 représentent les modélisations numériques et les données réelles des courbes utilisées à fin de comparaison dans la figure 3.10 pour un échantillon de PDMS de $730\ \mu\text{m}$ d'épais. Les couples de facteurs A_1 et t_1 utilisés dans la sous-section 3.3.4 sont tirés des modélisations numériques de cette annexe.

I.3 Transmission au travers d'un échantillon de $400\ \mu\text{m}$ de PDMS

Un échantillon de PDMS de $400\ \mu\text{m}$ a été exposé pendant un temps prolongé à un faisceau assez intense pour induire des dommages (voir figure I.7). Il est intéressant d'observer que la dégradation de la transparence commence à environ 8 minutes et après 10 minutes la perte en transmission augmente de façon quasi linéaire. En observant la zone exposée au microscope, on peut observer une compaction du PDMS, une perte d'élasticité et l'apparition d'une tâche blanchâtre dans la région exposée. On présume que cette blancheur correspond aux déchets de la réaction de la molécule de PDMS avec la radiation UV.

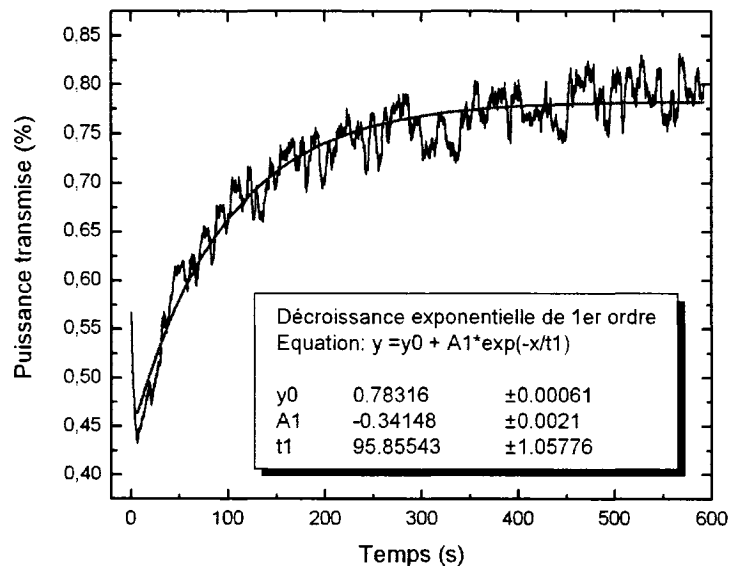


Figure I.1 – Transmission au travers de 120 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 10,44 mW à 40 kHz

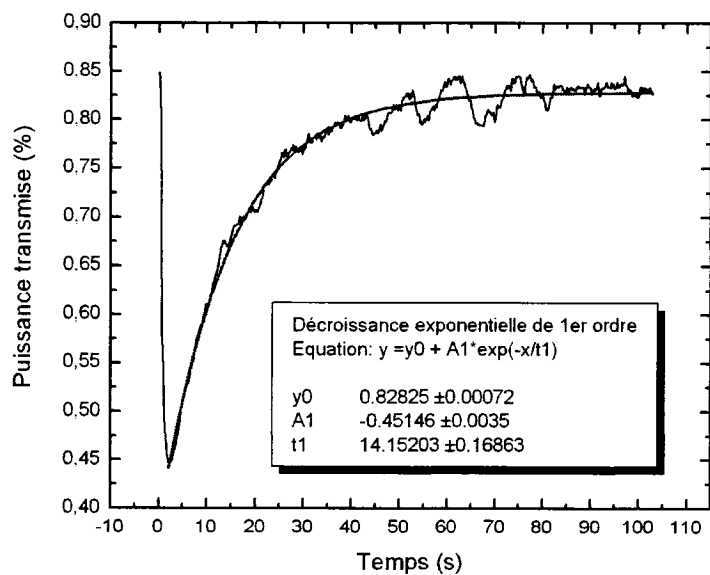


Figure I.2 – Transmission au travers de 120 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 60,06 mW à 20 kHz

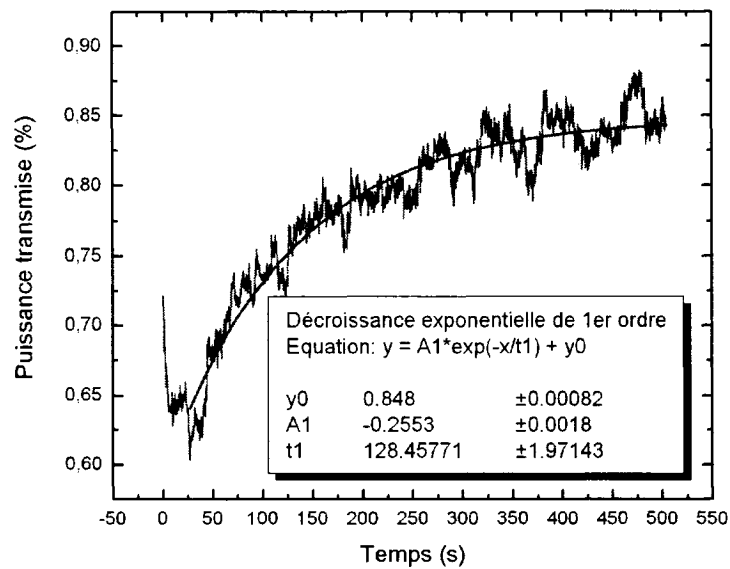


Figure I.3 – Transmission au travers de $730 \mu\text{m}$ de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 8,9 mW à 20 kHz

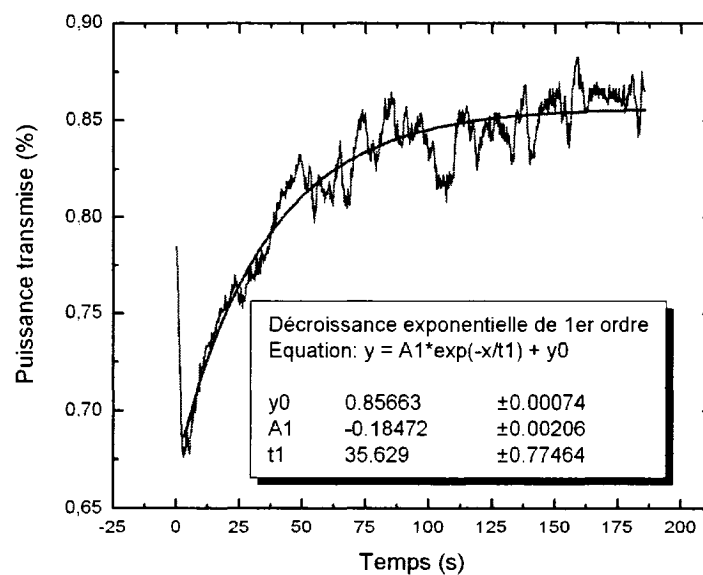


Figure I.4 – Transmission au travers de $730 \mu\text{m}$ de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 56,2 mW à 20 kHz

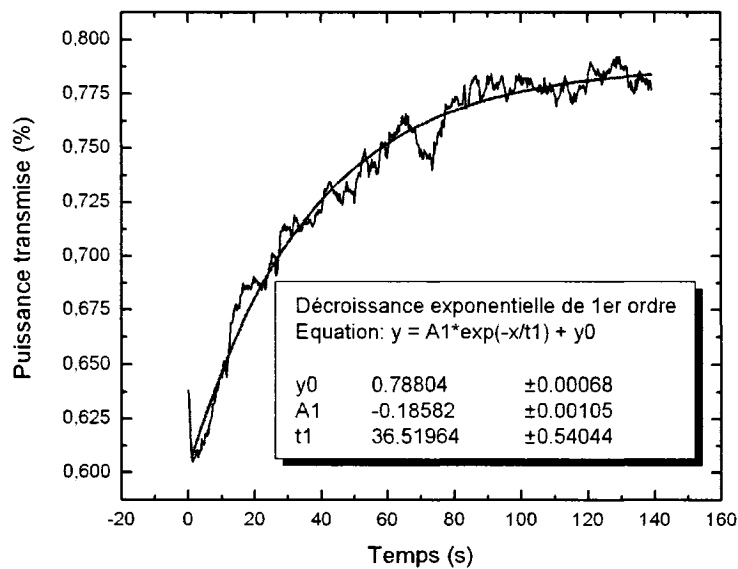


Figure I.5 – Transmission au travers de 730 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 91,77 mW à 20 kHz

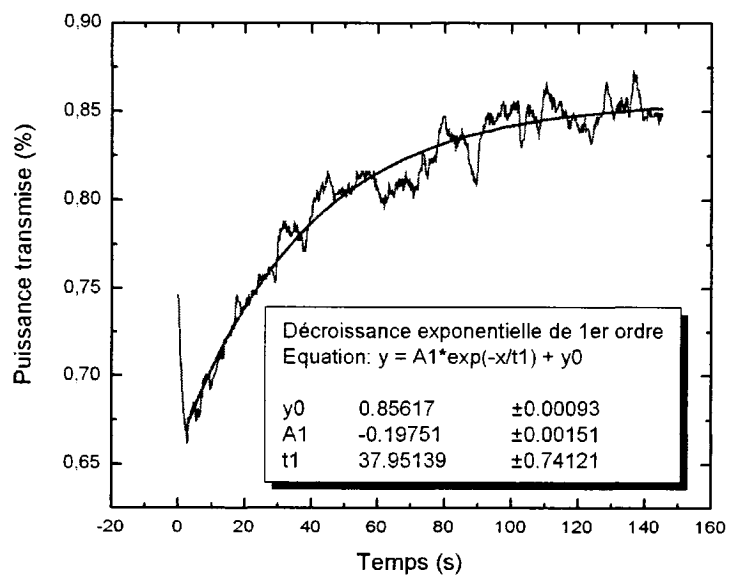


Figure I.6 – Transmission au travers de 730 μm de PDMS en fonction du temps pour une exposition continue à une radiation de 45,8 mW à 30 kHz

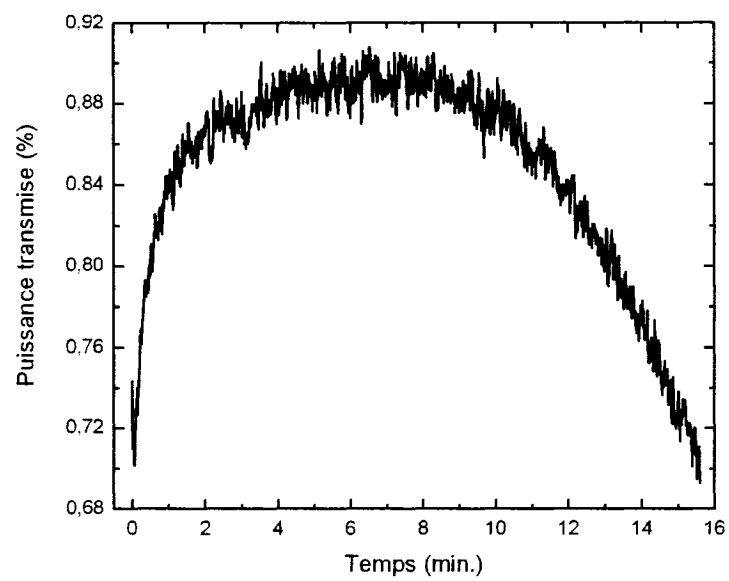


Figure I.7 – Transmission au travers de 400 μm de PDMS en fonction du temps (min.) pour une exposition continue à une radiation de 149,64 mW à 30 kHz

ANNEXE II

Programme Matlab de modélisation de la période d'un masque de phase en PDMS à profil d'épaisseur triangulaire

```

0001 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
0002 % Programme écrit par Jérôme Poulin
0003 % 15 septembre 2006
0004 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
0005
0006 %clc
0007 clear all
0008 close all
0009
0010 %Force en kN
0011 %F=0.002;
0012 F=0.002;
0013 %Module de Young de PDMS pour proportion 10:1, kN/mm^2
0014 E=7.5E-4;
0015 %Épaisseur au centre en mm
0016 d=6;
0017 %Largeur du réseau de Bragg en mm
0018 e=20;
0019 %Période du réseau de Bragg en mm
0020 p=1.053E-3;
0021 %Saut d'un nombre de périodes
0022 pmacrofactor=1;
0023 p=pmacrofactor*p;
0024 %Position initiale du décalage en mm
0025 x_init=0;
0026 %Longueur réelle parcourue en mm
0027 Li=8;

```

```

0028 %Longueur virtuelle du triangle
0029 Lt=15;
0030 %Length where clamp is attached
0031 Lclamp=10;
0032 %Indice de réfraction du polymère à 632nm
0033 n1=1.406;
0034 %Indice de réfraction de l'air
0035 n0=1;
0036 %Indice du n effectif du mode fond. de la fibre entre 1500 à 1600 nm
0037 nfibre=1.452;
0038
0039 %initialise les variables
0040 i=1;
0041 x=x_init;
0042 xpos(1)=0;
0043 n(1)=n1;
0044 Lf=x_init;
0045 new_Length=0;
0046 det_range=Li-x_init;
0047 old_Length=0;
0048
0049 %calcul si ça dépasse le stress critique du PDMS = 2.24E-3 kN/mm^2
0050 % calcul l'aire à xmax
0051 A=e*d*(Lt-Lclamp)/Lt;
0052 sigma_c=F/A;
0053 if (sigma_c > 2.24E-3)
0054     disp('WARNING! Tension critique dépassée !!');disp(sigma_c);
0055 else
0056     sigma_c
0057 end
0058
0059 while (x < Li) && (i<20000)

```

```

0060      %calcul de la variation de période, profil triangulaire, en mm
0061      dp(i) = F*p*Lt / ( E*e*d*( Lt-x-p/2 ) );
0062
0063      %calcul de la nouvelle période en mm
0064      newp(i)=( p + dp(i) );
0065      old_Length=old_Length+p;
0066      new_Length=new_Length+newp(i);
0067
0068
0069      if(i==1)
0070          xpos(4*i-2)=newp(i)/2;
0071          xpos(4*i-1)=newp(i)/2;
0072          xpos(4*i)=newp(i);
0073          xpos(4*i+1)=newp(i);
0074      else
0075          xpos(4*i-2)=xpos(4*i-3)+newp(i)/2;
0076          xpos(4*i-1)=xpos(4*i-3)+newp(i)/2;
0077          xpos(4*i)=xpos(4*i-3)+newp(i);
0078          xpos(4*i+1)=xpos(4*i-3)+newp(i);
0079      end
0080
0081      n(4*i-2)=n1;
0082      n(4*i-1)=n0;
0083      n(4*i)=n0;
0084      n(4*i+1)=n1;
0085
0086      %Pourcentage d'élongation
0087      var_p(i)= newp(i)/p*100;
0088
0089      %Bragg en mm: lambda_B = n_f*period*1E6
0090      bragg(i)=nfibre*newp(i);
0091

```

```

0092      %incrémente variables de la boucle
0093      x=x+p;
0094      i=i+1;
0095 end
0096
0097 %N'a pas accomplie la dernière boucle
0098 i=i-1;
0099 x=x-p;
0100 stretch=new_Length/old_Length;
0101
0102 fprintf('Etirement du pdms sur une zone de %.2f mm débutant à %.2f \n', de
0103 fprintf('Etirement %.5f \n', stretch);
0104 fprintf('Période finale (nm): %.2f \nBragg final (nm): %.2f \n', newp(i)*1
0105
0106 fprintf('while loop totals= %i \n\n\n', i);
0107
0108 plotflag=0;
0109
0110 if (plotflag==1)
0111 Sxpos=size(xpos,2);
0112 Sn=size(n,2);
0113 %disp('Size of xpos=');disp(Sxpos);
0114 %disp('Size of n=');disp(Sn);
0115
0116 %vue de côté
0117 plot(xpos,n,'r-','Linewidth',1);
0118 axis manual;
0119 axis([0,0.1,0.5,2]);
0120 axis 'auto x';
0121
0122 %initialise contourf et surf plots
0123 y = [0.1 0.9];

```

```

0124 z=[n; n];
0125
0126 %vu de dessus
0127 figure; %initialise une nouvelle fenetre
0128 contourf(xpos,y,z);
0129 colormap jet;
0130
0131 %vue 3D
0132 figure;
0133 surf(xpos,y,z);
0134 view([-5 15]);
0135 colormap jet;
0136 %axis manual;
0137 %axis([0,0.1,1,1.8]);
0138 %axis 'auto x';
0139 figure(3);
0140
0141 %mod(i,2) retourne 1 si pair, 0 si impair
0142
0143 end
0144
0145 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
0146
0147 slabmode=0;
0148 if(slabmode==1)
0149 %début slab
0150 A=e*d;
0151
0152 dp=F*p/(E*A);
0153
0154 newp=p+dp;
0155 newbragg=newp*nfibre;

```

```
0156
0157 Lf=Li+(dp/p*Li);
0158 dl=Lf-Li;
0159
0160 fprintf('\nEtirement du pdms-slab moyen (mm): %.2f \nPosition fi-
nale: %.2f \n', dl, Lf);
0161 fprintf('Nouvelle-période: %.2f, nouveau Bragg: %.2f \n\n', newp*1E6, newt
0162
0163 end
0164
```

ANNEXE III

Caractérisation de la gravure de guides d'ondes

Une autre application intéressante du PDMS est qu'il permet de reproduire avec fidélité les moindres détails d'une surface. Ainsi, les structures fabriquées par des méthodes non lithographiques peuvent utiliser le PDMS pour reproduire une région creuse ou étroite d'une structure et observer son « négatif » en PDMS.

Par exemple, le PDMS a été utilisé pour imager le fond d'un guide d'onde fabriqué par Lütü Çelebi Özcan et Vincent Tréanton dans le cadre de leur projet de fabrication par gravure au laser CO₂. L'image au MEB de la reproduction du guide d'onde en PDMS a permis d'observer la rugosité de surface et les détails les plus fins de la géométrie du guide d'onde (voir figure III.1). Ainsi, cette information peut contribuer à améliorer le procédé d'écriture.

Avec cette technique, on peut aussi mesurer la profondeur de trous faits avec un appareil à FIB (« Focused Ion Beam »). En effet, si le trou ou la ligne est suffisamment étroit (500 nm), il est impossible d'en mesurer la profondeur exacte avec l'AFM mais avec la reproduction au PDMS, il est possible de mesurer la profondeur et les dimensions précisément. À partir d'un échantillon de silicium, des trous et des lignes furent gravés avec le FIB. Une reproduction au PDMS fût effectuée et le négatif des structures gravées fût mesuré à l'AFM (voir figure III.2 et III.3).

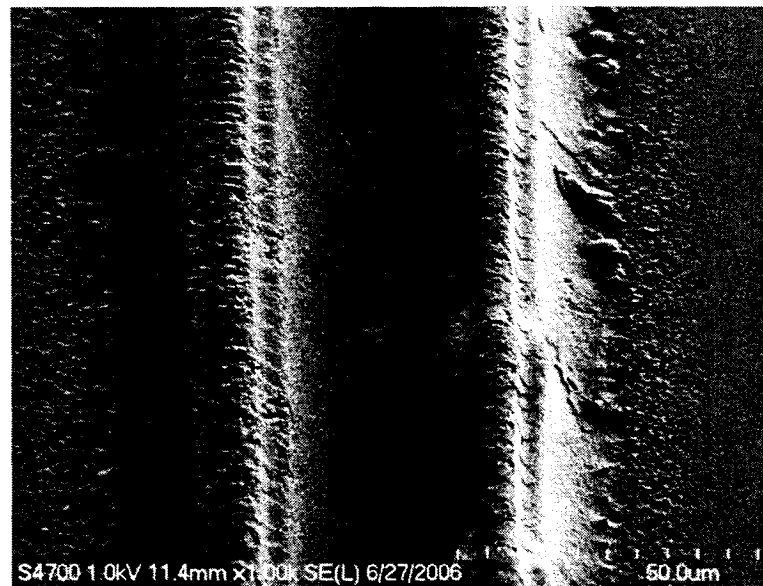


Figure III.1 – Image MEB d’une duplication en PDMS du fond d’un guide d’onde écrit avec laser CO₂

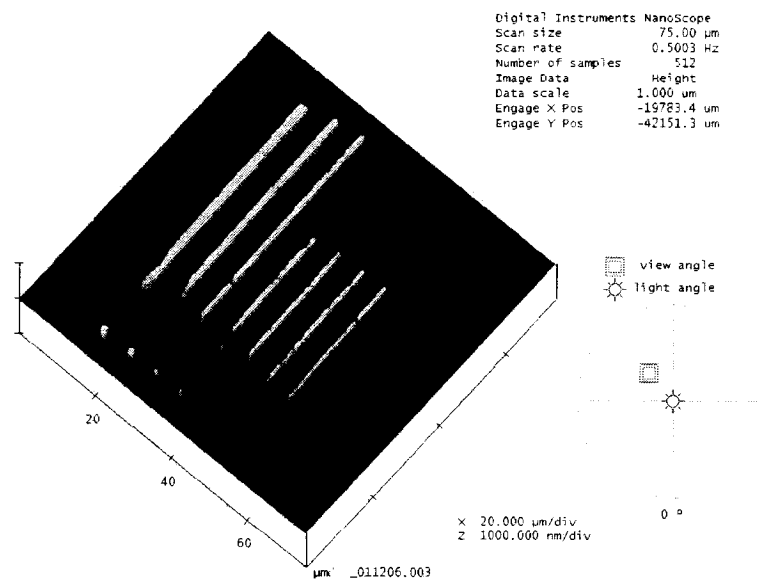


Figure III.2 – Image AFM en 3D d’une reproduction en PDMS d’une gaufre de silicium gravée au FIB

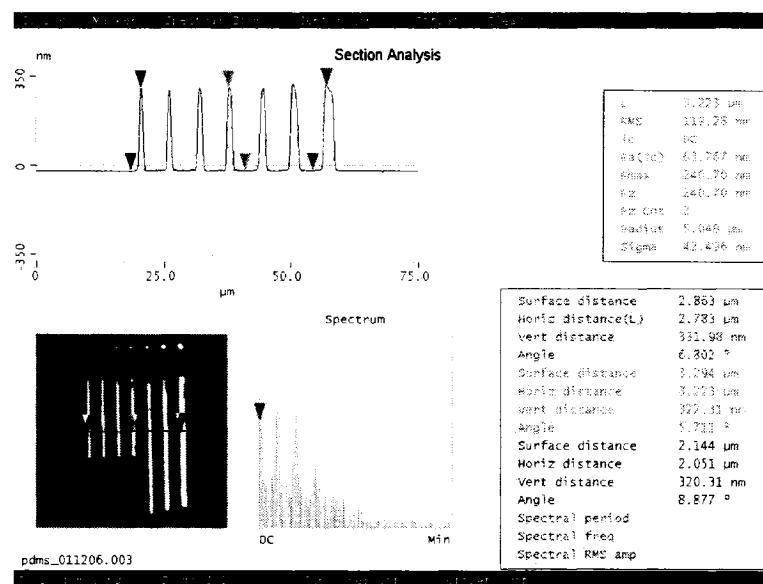


Figure III.3 – Image AFM et mesure de la section des lignes d’une reproduction en PDMS d’une gaufre de silicium gravée au FIB

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Dow Corning Corp. *Sylgard 184 product datasheet*, 2006. <http://www.dowcorning.com/applications/search/default.aspx?R=131EN>.
- [2] GE Silicones Corp. *RTV615, RTV655 and RTV656 technical datasheet*, 2006. <http://www.gesilicones.com/siliconesweb/am1/en/documents/datasheets/210.html>.
- [3] M.G. Chemicals *RTV Silicones by GE : RTV615*, 2006. <http://www.mgchemicals.com/products/615.html#specs>.
- [4] Jeff Hecht, « An introduction to optical networking », *Laser focus world*, vol. 37, janvier 2001, p. 115–118.
- [5] Jeff Hecht, « Passive optical networks promise low-cost distribution », *Laser focus world*, vol. 37, octobre 2001, p. 69–75.
- [6] Yasuhiro Koike et Takaaki Ishigure, « High-bandwidth plastic optical fiber for fiber to the display », *Journal of Lightwave Technology*, vol. 24, décembre 2006, p. 4541–4553. (Invited Paper).
- [7] M. Bauer, J. Bauer, J. Schneider, C. Dreyer, H.H. Yao, N. Keil et C. Zawadzki, « Temperature insensitive optical waveguide device », *US Patent*, 2004, p. US 6757469B2.
- [8] N. Keil, H.H. Yao, C. Zawadzki, F. Beyer, O. Radmer, M. Bauer et C. Dreyer, « Super compact optical add-drop multiplexer (oadm) for ftth applications based on commercial low-loss polymer waveguide materials », *Electron. Lett.*, vol. 41, 2005, p. 186–188.
- [9] M. C. J. Large, L. Poladian, G. W. Barton et M. A. van Eijkelenborg, “Micro-structured polymer optical fibres.” Springer (To be published soon), 243 pages, 2007.
- [10] Jerome Poulin, Alexander Argyros, Maryanne Large et Raman Kashyap, « Fabrication and characterisation of a large-core bridged air-clad high numerical

aperture microstructured polymer optical fibre », *Proceedings of the 16th International Conference on Plastic Optical Fibers*, September 2007. Accepted for publication.

- [11] Hong Ma, Alex K.-Y. Jen et Larry R. Dalton, « Polymer-based optical waveguides : Materials, processing and devices », *Advanced Materials*, vol. 14, octobre 2002, p. 1339–1365. (Review).
- [12] Kwang-Sup Lee et Sung-Jae Chung, *Polymers for photonics applications II*. Advances in polymer science, Springer, 2003. 212 pages.
- [13] Paul Polishuk, « Plastic optical fibers branch out », *IEEE communications Magazine*, vol. 44, Septembre 2006, p. 140–148.
- [14] Younan Xia et George M. Whitesides, « Soft lithography », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, 1998, p. 550–575. (Review).
- [15] Samuel K. Sia et George M. Whitesides, « Microfluidic devices fabricated in poly(dimethylsiloxane) for biological studies », *Electrophoresis*, vol. 24, no. 21, 2003, p. 3563–3576.
- [16] Babak Ziaie, Antonio Baldia, Ming Leia, Yuandong Guc et Ronald A. Siegel, « Hard and soft micromachining for biomems : review of techniques and examples of applications in microfluidics and drug delivery », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 56, 2004, p. 145–172.
- [17] H. A. Stone, A. D. Stroock et A. Ajdari, « Engineering flows in small devices : Microfluidics toward a lab-on-a-chip », *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 36, 2004, p. 381–411.
- [18] Demetri Psaltis, Stephen R. Quake et Changhuei Yang, « Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics », *Nature*, vol. 442, Juillet 2006, p. 381–386.
- [19] Douglas B. Weibel, Willow R. DiLuzio et George M. Whitesides, « Microfabrication meets microbiology », *Nature Reviews : Microbiology*, vol. 5, March 2007, p. 209–218.

- [20] Bartosz A. Grzybowski, Dong Qin et George M. Whitesides, « Beam redirection and frequency filtering with transparent elastomeric diffractive elements », *Applied Optics*, vol. 38, May 1999, p. 2997–3002.
- [21] Babak Amir Parviz, Declan Ryan et George M. Whitesides, « Using self-assembly for the fabrication of nano-scale electronic and photonic devices », *IEEE transactions on advanced packaging*, vol. 26, no. 3, 2003, p. 233–241.
- [22] Bartosz Grzybowski, Dong Qin, Rainer Haag et George M. Whitesides, « Elastomeric optical elements with deformable surface topographies : applications to force measurements, tunable light transmission and light focusing », *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 86, 30 Octobre 2000, p. 81–85.
- [23] John A. Rogers, Rebecca J. Jackman, Olivier J. A. Schueller et George M. Whitesides, « Elastomeric diffraction gratings as photothermal detectors », *Applied Optics*, vol. 35, no. 34, 1996, p. 6641–6647.
- [24] Olivier J. A. Schueller, Xiao-Mei Zhao, George M. Whitesides, Stephen P. Smith et Mara Prentiss, « Fabrication of liquid-core waveguides by soft lithography », *Advanced Materials*, vol. 11, no. 1, 1999, p. 37–41.
- [25] « Present state-of-the-art of plastic optical fiber (pof) components and systems », white paper, Plastic Optical Fiber Trade Organization, 320 Washington St., Suite 302, Brighton, MA 02135, 2004.
- [26] Dow Corning Corp. *Sylgard 184 product datasheet*. pibeta.web.psi.ch/handbook/suppliers/sylgard.pdf.
- [27] Geoffrey Holden, *Understanding Thermoplastic Elastomers*. Hanser Publishers, Munich, hanser understanding books éd., 2000. 110 p.
- [28] Dorothy Hosler *Rubber processing in ancient america*, juin 2002. <http://web.mit.edu/org/m/materialculture/www/rubberprocessing.html>.
- [29] Jean E. Sansonetti, Craig J. Sansonetti, Joseph Reader, Nicolo Acquista, Alicia M. Sansonetti et Robert A. Dragoset, « Atlas of the spectrum of platinum

- in the region 1130-4330 angstroms », *J. Res. National Inst. Stand. Technol.*, vol. 97, no. 1, 1992, p. 1-212.
- [30] A. norris, J. DeGroot Jr., F. Nishida, U. Pernisz, N. Kushibiki et T. Ogawa, « Silicone materials for optical applications », *Dow Corning Corp.*, 2003, p. 1-6.
- [31] Emmanuel Delamarche, Heinz Schmid, Bruno Michel et Hans Biebuyck, « Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures », *Advanced Materials*, vol. 9, no. 9, 1997, p. 741-746.
- [32] Darren S. Gray, Joe Tien et Christopher S. Chen, « Repositioning of cells by mechanotaxis on surfaces with micropatterned young's modulus », *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 66A, August 2002, p. 605-614.
- [33] Manoj k. Chaudhury, John A. Finley, Jun Young Chun, Maureen E. Callow et James A. Callow, « The influence of elastic modulus and thickness on the release of the soft-fouling green alga *ulva linza* (syn. *enteromorpha linza*) from poly(dimethylsiloxane) (pdms) model networks », *Biofouling*, vol. 21, no. 1, 2005, p. 41-48.
- [34] Deniz Armani, Chang Liu et Narayan Aluru, « Re-configurable fluid circuits by pdms elastomer micromachining », *12th International Conference on MEMS*, vol. MEMS 99, 1998, p. 222-227. Orlando, FL, USA.
- [35] Alvaro Mata, Aaron J. Fleischman et Shuvo Roy, « Characterization of polydimethylsiloxane (pdms) properties for biomedical micro/nanosystems », *Biomedical Microdevices*, vol. 7, no. 4, 2005, p. 281-293.
- [36] Ph. Cassagnau et F. Mélis, « non-linear viscoelastic behaviour and modulus recovery in silica filled polymers », *Polymer*, vol. 44, 2003, p. 6607-6615.
- [37] A.R. Payne, *Reinforcement of elastomers*, vol. Chapitre 3. New York : Interscience, 1965. p. 69-123.
- [38] M.E. Hawley, D.A. Wroblewski, E.B. Orler, R. Houlton, K.E. Chitanvis, G.W. Brown et D.E. Hanson, « Mechanical properties and filler distribution as a

- function of filler content in silica filled pdms samples », *MRS Proceedings*, vol. 791, no. Symposium Q, 2003, p. Q4.4.
- [39] Marilyn Hawley et David Hanson, « First observation of an « anomalous mul-lins effect » in silica filled pdms », *APS Meeting Abstracts*, March 21-25 2005, p. abstract N30.006. American Physical Society.
- [40] K. Rubahn, J. Ihlemann, G. Jakopic, A.C. Simonsen et H.G. Rubahn, « UV laser-induced grating formation in pdms thin films », *Applied Physics A.*, vol. 79, 2004, p. 1715–1719.
- [41] S.T. Kirsch, « Determining the refractive index and thickness of thin films from prism coupler measurements », *Applied Optics*, vol. 20, 15 juin 1981, p. 2085–2089.
- [42] C. Chan, C. Chen, A. Jafari, A. Laronche, D. Thomson et J. Albert, « Optical fiber refractometer using narrowband cladding mode resonance shifts », *Applied Optics*, accepté pour publication le 16 octobre 2006.
- [43] Jerzy Plucinski, Jukka Raty et Eino Keranen, « Optical refractometer for complex refractive index measurement in uv-nir range », *Proceedings of SPIE*, vol. 3730, no. Optoelectronic and Electronic Sensors III, Antoni nowakowski ; Bogdan Chachulski ; Eds., 1999, p. 118–121.
- [44] Kyung Won Ro, Kwanseop Lim, Ho Kim et Jong Hoon Hahn, « Poly(dimethylsiloxane) microchip for precolumn reaction and micellar electrokinetic chromatography of biogenic amines », *ELECTROPHORESIS*, vol. 23, no. 7-8, 2002, p. 1129–1137.
- [45] Joana Maria, Seokwoo Jeon et John A. Rogers, « Nanopatterning with conformable phase masks », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 166, 2004, p. 149–154.
- [46] Karl-Friedrich Giebel, « Wellenleitermikroskopie eine neue methode zur kraft-messung in biologischen systemen », *Ph.D. Thesis from Universitat Konstanz*, vol. Germany, 17 juillet 2003, p. 99 p.

- [47] Robert Horvath, Lars R. Lindvold et Niels B. Larsen, « Fabrication of all-polymer freestanding waveguides », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 13, 2003, p. 419–424.
- [48] Aigars Piruska, Irena Nikcevic, Se Hwan Lee, Chong Ahn, William R. Heine-man, Patrick A. Limbacha et Carl J. Seliskar, « The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation », *Lab Chip, The Royal Society of Chemistry*, vol. 5, 2005, p. 1348–1354.
- [49] David A. Chang-Yen, Richard K. Eich et Bruce K. Gale, « A monolithic pdms waveguide system fabricated using soft-lithography techniques », *Journal of Lightwave Technology*, vol. 23, Juin 2005, p. 2088–2093.
- [50] B. Schnyder, T. Lippert, R. Kotz, A. Wokaun, V.M. Graubner et O. Nuyken, « UV-irradiation induced modification of pdms films investigated by xps and spectroscopic ellipsometry », *Surface Science*, vol. 532, 2003, p. 1067–1071.
- [51] V.M. Graubner, R. Jordan, O. Nuyken, T. Lippert, M. Hauer, B. Schnyder et A. Wokaun, « Incubation and ablation behavior of poly(dimethylsiloxane) for 266 nm irradiation », *Applied Surface Science*, vol. 197-198, 2002, p. 786–790.
- [52] John David Jackson, *Classical Electrodynamics*, ch. Plane Electromagnetic Waves and Wave Propagation (7.3), p. 302 à 306. New York : John Wiley and Sons Canada, Ltd., 3 éd., 27 juillet 1998.
- [53] H. R. Philipp, *Hankbook of optical constants of solids*, ch. Silicon dioxyde (SiO₂) (glass). Academic Press, edward d. palik éd., 1985.
- [54] Raman Kashyap, *Fiber Bragg Gratings*. Academic Press, 1999.
- [55] A. N. Simonov, O. Akhzar-Mehr et G. Vdovin, « Light scanner based on a viscoelastic stretchable grating », *Optics Letters*, vol. 30, mai 2005, p. 949–951.
- [56] Jerome Poulin et Raman Kashyap, « Novel tuneable on-fiber polymeric phase-mask for fiber and planar waveguide bragg grating fabrication », *Optics Express*, vol. 13, mai 2005, p. 4414–4419.

- [57] Y.H. Yan, M.B. Chan-Park et C.Y. Yue, « CF_4 plasma treatment of poly(dimethylsiloxane) : Effect of fillers and its application to high-aspect-ratio UV embossing », *Langmuir*, vol. 21, 2005, p. 8905–8912.
- [58] M.J. Owen et P.J. Smith, « Plasma treatment of polydimethylsiloxane », *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 8, no. 10, 1994, p. 1063–1076.
- [59] H. Hillborg, J.F. Ankner, U.W. Gedde, G.D. Smith, H.K. Yasuda et K. Wikström, « Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques », *Polymer*, vol. 41, August 2000, p. 6851–6863.
- [60] H. Hillborg et U.W. Gedde, « Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges », *Polymer*, vol. 39, no. 10, 1998, p. 1991–1998.
- [61] A. D. Tserepi, M-E. Vlachopoulou et E. Gogolides, « Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces », *Nanotechnology*, vol. 17, 2006, p. 3977–3983.
- [62] M-E. Vlachopoulou, A. Tserepi, N. Vourdas, E. Gogolides et K. Misiakos, « Patterning of thick polymeric substrates for the fabrication of microfluidic devices », *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 10, 2005, p. 293–293.
- [63] I. Woodward, W. C. E. Schofield, V. Roucoules et J. P. S. Badyal, « Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films », *Langmuir*, vol. 19, 2003, p. 3432–3438.
- [64] M. G. Moharam, Eric B. Grann, Drew A. Pommet et T. K. Gaylord, « Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings », *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 12, mai 1995, p. 1068–1076.
- [65] M. G. Moharam, Drew A. Pommet, Eric B. Grann et T. K. Gaylord, « Stable implementation of the rigorous coupled-wave analysis for surface-relief gratings : enhanced transmittance matrix approach », *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 12, mai 1995, p. 1077–1086.

- [66] D. J. Norris et Yu. A. Vlasov, « The complete photonic band gap in inverted opals : How can we prove it experimentally ? », *Photonic crystals and light localization in the 21st century*, vol. Proceedings of the NATO ASI, no. Kluwer, 2001, p. Ed. : C. M. Soukoulis.
- [67] Widawski G, Rawiso B et Francois B., « Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films », *Nature*, 1994, p. 369–387.
- [68] M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips et S. Patel, « Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film », *Science*, vol. 292, avril 2001, p. 79–83.
- [69] Lulu Song, « Study of ordered macroporous polymer film by templating breath figures (phd thesis) », *Georgia Institute of Technology, School of polymer, textile and fiber engineering*, janvier 2005.
- [70] Juan Peng, Yanchun Han, Yuming Yang et Binyao Li, « The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating », *Polymer*, vol. 45, 2004, p. 447–452.
- [71] Yu Lu, Yadong Yin, Byron Gates et Younan Xia, « Growth of large crystals of monodispersed spherical colloids in fluidic cells fabricated using non-photolithographic methods », *Langmuir*, vol. 17, 2001, p. 6344–6350.
- [72] Hiroshi Fudouzi et Tsutomu Sawada, « Photonic rubber sheets with tunable color by elastic deformation », *Langmuir*, vol. 22, no. 3, 2006, p. 1365–1368.
- [73] C. F. Blanford, R. C. Schrodén, M. Al-Daous et A. Stein, « Tuning solvent-dependent color changes of three-dimensionally ordered macroporous (3dom) materials through compositional and geometric modifications », *Advanced Materials*, vol. 13, janvier 2001, p. 26–29.
- [74] Hiroshi Fudouzi, « Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 275, 2004, p. 277–283.