Réalisation de réseaux sur polymères par laser UV

M.C. Castex, A. Fischer, D. Simeonov, D. Adès¹ et A. Siove¹

Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS, Université Paris-Nord, France

¹ Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, Université Paris-Nord, Villetaneuse, France

Résumé : Nous présentons ici une méthode très simple de réalisation de réseaux d'amplitude de pas sub-micronique sur des films polymères à base de carbazole déposés sur des substrat de silice. Les réseaux sont fabriqués en irradiant avec un faisceau laser à 193 nm un masque de phase placé au contact du film. La qualité des réseaux obtenus permet désormais d'envisager la réalisation de micro-cavités lasers de type planaire permettant de sélectionner une émission laser monomode autour de 400 nm.

1. INTRODUCTION

La réalisation de diodes électroluminescentes organiques fait l'objet d'une intense recherche internationale tant au plan académique qu'au plan industriel. La fabrication de tels dispositifs présente en effet un enjeu économique considérable touchant en particulier le secteur de l'affichage électronique à bas coût et sur de grandes surfaces. De premiers produits industriels (écrans de téléphones mobiles, auto-radio,...) ont fait leur apparition en 1997 avec Pioneer suivi, entre autres, par Philips, Cambridge Display Technology, Seiko, Epson [1]. Plus en amont, le développement de micro-lasers plastiques fait également l'objet d'une recherche active [2-3]. Mais, qu'il s'agisse d'écrans plats ou de micro-lasers, l'optimisation des propriétés d'émission du matériau organique constitue une priorité.

De nombreuses solutions ont été trouvées pour contrôler les propriétés émissives (intensité, couleur, durée de vie, stabilité...) des matériaux organiques électroluminescents. Ainsi, différents types d'émetteurs rouges et verts, intenses et stables, ont pu être créés [4-5] par ingénierie moléculaire, permettant de réaliser des dispositifs performants (diodes électroluminescentes, micro-lasers pompés optiquement). Dans le visible, le premier laser à gain distribué (DFB, *Distributed Feedback*), basé sur l'insertion d'un réseau de Bragg dans le milieu polymère actif, a fait son apparition dès 1970 avec les expériences de H. Kogelnik et C.V. Shank [6]. Par contre, la synthèse et l'utilisation d'émetteurs bleus est toujours d'actualité [7] et la fabrication d'un laser plastique bleu autour de 400 nm se heurte encore aux difficultés de fabrication d'un micro-résonateur. En effet, les conditions de rétroaction DFB nécessitent la réalisation sur/dans le film polymère, d'un réseau de pas sub-micronique ($\Lambda \approx 130$ nm) pour satisfaire à la condition de Bragg ($m \lambda_{\text{em}} = 2 n_{\text{eff}} \Lambda$) dans l'ordre $m=1$, avec un indice effectif n_{eff} associé au mode de propagation.

Nous présentons ici une méthode simple de réalisation de réseaux d'amplitude de pas sub-micronique sur des films polymères à base de carbazole déposés sur des substrat de silice. Les réseaux sont fabriqués en irradiant avec un faisceau laser à 193 nm un masque de phase placé au contact du film. La qualité des réseaux obtenus permet désormais d'envisager la réalisation de micro-cavités lasers de type planaire permettant de sélectionner une émission laser monomode autour de 400 nm.

2. MATERIAUX POLYMERES

Depuis 1998, nous nous intéressons aux propriétés de luminescence des polycarbazoles et de leurs précurseurs moléculaires. Ces polymères, synthétisés au LRM, permettent d'obtenir une émission bleue caractéristique de la dyade bicarbazyle ou, quand ils sont modifiés par des groupements spécifiques, des émissions allant du vert au rouge [8-9]. Les polymères sont thermostables (leur décomposition thermique

n'étant appréciable qu'au-dessus de 425°C) et ils sont solubles dans les solvants organiques usuels. Ils présentent donc l'avantage de pouvoir être facilement mis sous forme de films par spin-coating sur divers substrats. Les composés moléculaires peuvent être obtenus à l'état de couche mince par évaporation thermique ou être utilisés comme dopants dans une matrices polymère telle que le PMMA.

Figure 1. Spectres de fluorescence de composés carbazoliques excités à 313 nm

L'excitation laser à 313 nm de ces différents composés carbazoliques produit une luminescence bleue intense autour de 400 nm (fig.1). En particulier, le pentaméthylcarbazole (5MeCz), qui peut également être élaboré sous forme d'un polymère (poly5MeCz), apparaît comme un émetteur bleu d'excellent rendement.

3. RESEAUX PHOTOINDUITS A 193 NM

Les nombreux travaux réalisés sur la photogravure par laser UV de matériaux polymères ont largement démontré les avantages d'une irradiation UV (efficacité, résolution et taille des motifs, minimisation des dommages thermiques) [10-12]. Aussi, pour moduler périodiquement la surface de nos polymères luminescents, sur des profondeurs de quelques dizaines de nanomètres, avons-nous utilisé un laser excimère ArF (193 nm) (Neweks PSX-100, 4ns, 16 mJ/cm², divergence HxV : 3.5 x 2.0 mrad). A cette longueur d'onde la plupart des polymères sont fortement absorbants et leur structuration par photoablation peut être efficace. Par contre, la faible cohérence spatiale et temporelle du laser excimère nécessite une méthode interférométrique adaptée. Aussi, avons-nous rejeté une méthode interférométrique à division d'amplitude de type Mach-Zender comme celle récemment utilisée dans le visible avec des polymères dopés de molécules photo-sensibles de type azobenzène [13].

Figure 2. Irradiation UV du polymère à travers un masque de phase

De premiers essais de fabrication de réseaux de pas (≈ 150 nm) ont tout d'abord été réalisés sur des matériaux polymères tels que PMMA, PET ou PVC, en reprenant une technique décrite par S. Lazare et al. [14]. Une structuration périodique submicronique $\Lambda = \lambda / (n \sin \theta)$ de la surface peut être photoinduite (LIPPS) en irradiant le matériau par le laser UV (polarisé à Brewster par une lame de quartz) pour une certaine gamme de densités d'énergie (en dessous du seuil d'ablation, $3-7$ mJ/cm²) [15]. Mais, cette méthode, très simple, ne permet pas d'obtenir un réseau de qualité sur une longueur de plusieurs millimètres [16]. Il en est de même avec un dispositif interférométrique à miroir de Lloyd [17-18] qui permet de fabriquer des réseaux de pas Λ variable par simple rotation θ du dispositif miroir/polymère ($\Lambda = \lambda_{\text{pump}} / 2 \sin \theta$) mais sur une zone d'interférence étroite (2 mm).

L'irradiation du film polymère à travers un masque de phase (fig. 2) s'est révélée la meilleure méthode pour fabriquer une structure DFB [19-21]. Le premier masque de phase utilisé de pas $\Lambda = 1090$ nm nous a permis, à partir de la figure d'interférence entre les ordres $0, \pm 1$, de fabriquer à la surface du matériau un réseau en relief d'excellente qualité et de pas Λ identique à celui du masque. Un espacement Δ entre le masque et le film permet l'éjection de la matière organique dans le processus de photo-ablation. Une lame de quartz peut être insérée entre le film polymère et le masque pour protéger ce dernier.

Figure 3. Amplitude des modulations en fonction du temps d'irradiation pour une densité d'énergie du laser de 25 mJ/cm²

La lisibilité des franges d'interférence [19-20], qui dépend de la longueur de cohérence du laser ArF ($\delta \approx 200$ μ m), est encore bonne pour un espacement $\Delta < \delta / 2 \tan \theta$ ($\Delta \approx 1100$ μ m), θ correspondant à l'angle de diffraction pour les ordres $m = \pm 1$. Les densités d'énergie du faisceau laser ($10-60$ mJ/cm²) ainsi que les temps d'irradiation (2-60 sec) sont optimisés en fonction de la nature des polymères.

Dans le cas du PET (seuil d'ablation 17 mJ/cm² à 193 nm), l'amplitude des modulations étudiée au microscope à force atomique (AFM) montre un effet de saturation en fonction de la dose (fig. 3). La saturation observée (≈ 200 nm) s'explique par un dépôt progressif des fragments organiques sur le film polymère (fig. 4c). A cause de ce dépôt, l'efficacité de diffraction du réseau (fig. 3), étudiée avec un laser HeNe en fonction du temps d'irradiation UV, passe par un maximum pour décroître ensuite du fait de la très forte diffusion.

Figure 4. Images AFM de réseaux fabriqués sur du PET en fonction du temps d'irradiation : (a) 6 sec ; (b) 30 sec ; (c) 120 sec pour $F = 25$ mJ/cm²

D'excellents réseaux de pas $\Lambda=1090$ nm ont également été fabriqués avec des films de PMMA (épaisseur 700 nm) dopés de rhodamine 6G et déposés sur un substrat de silice. Bien que les conditions de rétroaction DFB ne soient pas favorables (ordre $m=6$ du réseau de Bragg), nous avons pu mettre en évidence, par pompage du film à 532 nm, une émission stimulée monomode à 556.6 nm en accord avec les conditions de propagation d'un mode TE_0 dans une cavité de type planaire et DFB (fig.5). Mais, cette émission laser est observée pour une densité d'énergie de 1 J/cm^2 alors que dans une étude similaire avec un film de même nature, mais structuré par un réseau de pas $\Lambda=386$ nm et donc travaillant dans l'ordre $m=2$, C. Fiorini et al. obtiennent une émission laser à 567 nm pour une densité d'énergie de 0.4 mJ/cm^2 [22]. Ce résultat confirme la nécessité de travailler à l'ordre de Bragg $m=1$ ou 2 et donc de fabriquer sur les polymères émettant autour de 400 nm des réseaux de pas submicronique $\Lambda=m \cdot 400/2n_{\text{eff}}$.

Figure 5. Emission d'un film de PMMA dopé de Rh6G pompé à 532 nm en microcavité DFB planaire ($\Lambda=1090$ nm)

Dans ce but nous avons utilisé un masque de phase Ibsen de pas $\Lambda=250$ nm que nous avons protégé des débris d'ablation par une lame de silice d'épaisseur $80 \mu\text{m}$ placée entre le masque et le film. Ce masque est calculé pour travailler à l'angle de Bragg ($\sin \theta_{\text{Bragg}} = \lambda/2\Lambda$) à 193 nm créant dans ces conditions des interférences entre les ordres 0 et +1 avec un bon contraste jusqu'à une distance masque/film polymère $\Delta = 230 \mu\text{m}$. Un réseau de pas $\Lambda=250$ nm peut être obtenu (fig.6) pour des conditions d'irradiation UV à des densités d'énergie en dessous du seuil d'ablation. La modulation du polymère, en contact avec la lame de quartz, s'explique ici par des effets de gradient thermique. Un mouvement de matière se produit des zones fluides (franges brillantes) vers les zones solides (franges sombres). De tels mouvements photo-induits mettent en cause différents mécanismes actuellement en cours d'étude [23].

Figure 6. Nanostructuration du PET avec un masque de phase de pas $\Lambda=250$ nm et un laser ArF (2.6 mJ/cm^2 et 1200 tirs)

4. CONCLUSION

La fabrication de réseaux de pas sub-micronique par irradiation UV (193 nm) d'un masque de phase en contact avec un film polymère est une méthode simple. Il est maintenant possible d'envisager la réalisation d'une micro-cavité DFB planaire pour un laser plastique bleu.

Remerciements

Nous remercions C. Fiorini, P.A. Chollet et L. Rocha du CEA-DRT-LIST pour leur aide apportée dans l'analyse AFM des réseaux.

Références

- [1] Braun D., *Materialstoday*, 5 (2002) 32-39
- [2] Wegmann G., Giessen H., Greiner A., Mahrt R.F., *Phys. Rev. B*, 57 (1998) R4218-R4221
- [3] Schon J.H., Kloc C., Dodabalapur A., Batlogg B., *Science* 289 (2000) 599-601
- [4] Hide F., Diaz-Garcia M.A., Schwartz B.J., Andersson M.R., Pei Q., Heeger A.J., *Science*, 273 (1996) 1833-1836
- [5] Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A., *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 402-428
- [6] Kogelnik H., Shank C.V., *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 152-154
- [7] Kim D.Y., Cho H.N., Kim C.Y., *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1089-1139
- [8] Ades D., Boucard V., Cloutet E., Siove A., Olivero C., Castex M.C., Pichler G., *J. of Appl. Phys.*, 87 (2000) 7290 – 7293
- [9] Cloutet E., Olivero C., Ades D., Castex M.C., Siove A., *Polymers*, 43 (2002) 3489-3495
- [10] Srinivasan R., Braren B., Seeger D.E., Dreyfus R.W., *Macromole.* 19 (1986) 916-921
- [11] Bauerle D., *Laser Processing and Chemistry*, 3rd ed. (Springer, Heidelberg 2000)
- [12] Bityurin N., Malyshev A., *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 605-613
- [13] Rocha L., Dumarcher V., Malcor E., Fiorini C., Denis C., Raimond P., Geffroy B., Nunzi J.M., *Synthetic. Met.* 127 (2002) 75-79
- [14] Bolle M., Lazare S., *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 3516-3524
- [15] Csete M., Bor Z., *Appl. Surf. Sci.* 133 (1998) 5-16
- [16] Olivero C., Castex M.C., Pichler G., Adès D., Cloutet E., Siove A., *J. Phys. IV*, 11 (2001) 61-62
- [17] Barrett C.J., Natansohn A.L., Rochon P.L., *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 8836-8842
- [18] Kranzelbinder G., Toussaere E., Josse D., Zyss J., *Synt. Metals*, 121 (2001) 1617-1620
- [19] Dyer P.E., Farley R.J., Giedl R., *Opt. Comm.* 115 (1995) 327-334
- [20] Dyer P.E., Farley R.J., Giedl R., *Opt. Comm.* 129 (1996) 98-108
- [21] Klein-Wiele, J.H., Bader M.A., Bauer I., Soria S., Simon P., Marowsky G., *Synth. Met.* 127 (2002) 53-57
- [22] V. Dumarcher, L. Rocha, C. Denis, C. Fiorini, J.M. Nunzi, F. Sobel, B. Sahraoui and D. Gindre, *J. Opt. A : Pure Appl. Opt* 2 (2000) 279
- [23] Geue T.M., Saphiannikova M.G., Henneberg O., Pietsch U., Rochon P.L., Natansohn A.L., *Phys. Rev E*, 65 (2002) 52801-52804