Matériaux pour la nanofabrication photoinduite

Ali Dirani, Hassan Ridaoui, Fernand Wieder, Renaud Bachelot et Olivier Soppera

Résumé Le développement de techniques et de matériaux pour la nanofabrication constitue un secteur hautement stratégique dans le domaine de la microélectronique, de la photonique et de facon générale, dans le domaine des nanotechnologies et des nanosciences. Cet article présente trois techniques de nanofabrication récemment développées dans notre équipe : des nanostructures inorganiques préparées par interférométrie DUV, la nanophotopolymérisation en champ proche optique, et la nanofabrication par approches bottom-up et top-down combinées. À travers ces trois exemples, il s'agit d'illustrer les enjeux dans le domaine de la nanofabrication qui concernent à la fois le développement de matériaux nouveaux ainsi que la mise au point de procédés innovants adaptés permettant de répondre aux besoins constants de miniaturisation des systèmes.

Photopolymères, photomatériaux, sol-gel, nanofabrication, lithographie, auto-assemblage.

Mots-clés

Abstract Materials for photoinduced nanofabrication

> The development of techniques and materials dedicated to the nanofabrication constitutes a highly strategic field of research in microelectronics, photonics and more generally in nanotechnologies and nanosciences. This paper presents three techniques of nanofabrication recently developed in our research team: DUV lithography for the preparation of inorganic nanostructures, plasmon-based nanophotopolymerization, and combination of top-town and bottom-up techniques. These three examples are aimed to illustrate the current challenges in the field of nanofabrication. Novel routes dealing with the development of new materials with advanced functionalities and high resolution are presented as well as the suitable processes to respond to the ever increasing needs in smaller structures.

Keywords

Photopolymers, photomaterials, sol-gel, nanofabrication, lithography, self-assembly.

activation photochimique est une méthode de production d'espèces réactives très efficace qui présente un intérêt important pour la création de nouvelles espèces chimiques et/ou de nouveaux matériaux. C'est dans le domaine des polymères que cette technologie a connu durant ces vingt dernières années ses développements les plus intéressants,

d'un point de vue fondamental et industriel [1-2]. Les avantages liés à la réaction de polymérisation photoinduite sont nombreux : rapidité du processus, faible quantité d'énergie nécessaire pour induire des différences de propriétés physicochimiques significatives, large gamme de monomères, de systèmes photoamorceurs, d'additifs disponibles pour ajuster les propriétés du matériau final, etc.

Un autre avantage déterminant repose sur la possibilité de contrôle spatial de la réaction photoinduite, à la base du développement des techniques lithographiques (figure 1). Cette singularité est décisive pour les applications en micro-nano-fabrication : la modification du matériau n'intervient que dans des zones bien délimitées, qui correspondent aux zones irradiées.

Les applications qui découlent de cette propriété sont nombreuses, dans des secteurs aussi divers que la microélectronique, l'optique, la photonique, la biologie, les micro- et nano-électro-mécanico-systèmes (MEMS et NEMS)... L'industrie de la microélectronique a joué un rôle clé pour ce secteur, en particulier en ce qui concerne la course à la résolution. Les techniques et matériaux développés pour cette industrie ont depuis été détournés vers d'autres applications pour permettre de nombreuses avancées dans le domaine des nanotechnologies.





En fonction de la nature chimique du matériau photosensible, sa solubilité est modifiée lors de l'irradiation. ce qui conduit à l'élimination de la partie irradiée (respectivement non irradiée) lors de l'étape de développement pour une résine à tonalité positive (respectivement négative). Un troisième cas (résine autodéveloppante) repose sur la modification photoinduite de la résine (augmentation de la densité par photopolymérisation par exemple).

Les aspects liés au contrôle spatial de la réaction photochimique sont tout particulièrement au cœur des préoccupations de l'équipe PHOTON (PHOTomatériaux pour l'Optique et les Nanosciences) à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M, CNRS LRC 7228). L'originalité de notre démarche réside dans l'approche développée, dont l'objectif est de comprendre et maîtriser les processus photochimiques et physico-chimiques impliqués dans les applications en micro- et nanofabrication, de l'échelle moléculaire à l'échelle mésoscopique, et d'établir le lien avec les propriétés macroscopiques des dispositifs réalisés [3-5]. Cette approche aboutit à des résultats d'un point de vue fondamental, mais elle est également fortement motivée par une application concrète dans des domaines aussi divers que l'optique, la photonique, l'électronique, les capteurs, la biologie, etc.

Ces travaux ont ainsi permis de proposer des méthodes originales de préparation de matériaux micro- et nanostructurés, à base organique, inorganique, hybrides ou nanocomposites, en en contrôlant les propriétés finales et les processus de mise en œuvre aux différentes échelles.

Aujourd'hui, les techniques de micro- et nanofabrication sont nombreuses et communément présentes dans les laboratoires et l'industrie. Il reste toutefois des enjeux en termes de recherche fondamentale et appliquée très importants, qui reposent essentiellement sur le développement de nouveaux procédés et matériaux pour obtenir des fonctionnalités toujours plus complexes, et par des méthodes les plus simples possibles.

Cet article a pour but de présenter trois techniques de nanofabrication récemment développées dans notre équipe : - des nanostructures inorganiques préparées par interférométrie UV profond (DUV : « deep-UV »),

- la nanophotopolymérisation en champ proche optique,

- la nanofabrication par approches bottom-up et top-down combinées.

Ces trois exemples ne couvrent pas l'intégralité des travaux actuellement menés pour développer de nouvelles méthodes de nanofabrication (en particulier les avancées très intéressantes obtenues en lithographie électronique ou par des techniques de nanomoulage). Ils correspondent toutefois à trois solutions différentes pour répondre à des besoins actuels de fabrication de nanostructures assistée photochimiquement, en proposant soit des matériaux nouveaux, soit des procédés en rupture avec la technologie actuelle.

Nanostructures inorganiques préparées par interférométrie DUV

L'industrie de la microélectronique a déployé durant les dernières années des efforts considérables pour poursuivre la tendance constante de diminution de la taille des motifs fabriqués par lithographie, suivant ainsi le paradigme énoncé en 1965 par Gordon Moore [6]. Cette prédiction, connue sous le nom de « loi de Moore », prévoit que le nombre de transistors dans un microprocesseur double tous les deux ans, ce qui revient à diminuer la taille des motifs d'un facteur 2 tous les deux ans. Ainsi, la stratégie qui a été suivie par l'industrie de la microélectronique depuis ses débuts a consisté à diminuer la longueur d'onde de plus en plus bas dans l'UV. Aujourd'hui, c'est principalement l'UV profond (« deep-UV ») qui est utilisé dans cette industrie : le recours à une longueur d'onde de 193 nm permet de repousser les limites de diffraction suffisamment loin pour obtenir des objets de dimensions caractéristiques aussi petites que 22 nm [7]. Toutefois, cette industrie semble aujourd'hui confrontée à une difficulté sans précédent : les dernières avancées telles que l'immersion [8] et la double exposition [9] ont permis de répondre aux besoins de miniaturisation jusqu'alors, mais les prochaines générations de lithographie impliquent des difficultés pour leur mise en œuvre qui semblent insurmontables. En parallèle, se pose un problème de matériaux, les résines photosensibles utilisées en microélectronique se positionnant en fonction de trois paramètres à optimiser de façon indépendante : résolution, rugosité et sensibilité [10]. La figure 2 présente un exemple de photorésists [11], résines photosensibles couramment utilisées



Figure 2 - a) Exemple de polymère utilisé dans un photorésist positif pour la photolithographie 193 nm. L'irradiation DUV induit, *via* l'action d'un photogénérateur d'acide (PAG), une modification de la solubilité du polymère, permettant d'éliminer la fraction du polymère qui a été irradiée. b) Exemple de nanostructures fabriquées par lithographie interférentielle 193 nm et c) zoom sur deux structures qui permet de visualiser la forme des flancs des motifs [32].

actuellement en microélectronique (à 248 ou 193 nm), ainsi que des exemples de nanostructures fabriquées à 193 nm.

À côté de cette recherche extrêmement active dans un secteur stratégique, il existe des besoins de « niche » qui consistent à proposer des matériaux innovants pouvant être mis en forme par ces outils de lithographie dérivés de la microélectronique.

C'est ainsi que nous avons proposé récemment une nouvelle approche pour obtenir par écriture DUV des nanostructures de type ZrO_2 . Ce matériau possède en effet des propriétés inédites, comme un indice de réfraction élevé, une large bande interdite (> 5 eV), une faible absorption et dispersion dans le visible et le proche infrarouge, associées à une excellente stabilité chimique et thermique, qui en font un candidat de choix pour des applications en optique, photonique, photovoltaïque ou photocatalyse [12-16].

Nous avons utilisé l'interférométrie DUV pour obtenir des nanostructures sur des grandes surfaces [17]. Cette technique permet d'atteindre des résolutions aussi petites que 50 nm sur la base de moyens techniques relativement légers. La méthode de préparation du matériau retenue est la voie sol-gel. Le procédé sol-gel constitue en effet une voie privilégiée pour obtenir des films minces d'oxydes avec des propriétés parfaitement contrôlées [18]. Dans notre cas, nous avons modifié un précurseur de zirconium pour le rendre photosensible à la longueur d'onde utilisée pour la nanofabrication (193 nm), comme illustré sur la figure 3. La complexation du précurseur de zirconium par l'acide méthacrylique a deux objectifs : il permet d'abord de diminuer la réactivité du complexe de Zr de départ par rapport à l'eau, ce qui est une condition nécessaire pour parvenir à élaborer des films minces par ce procédé sans risque de précipitation. De surcroît, le complexe ainsi formé absorbe dans le DUV et son excitation peut être mise à profit pour photolyser le complexe, ce qui conduit in fine à une réaction de condensation photoinduite.

L'interférométrie DUV combinée au procédé sol-gel permet ainsi d'obtenir par photoréticulation des nanostructures suivant un procédé très simple. Des exemples de nanostructures sont donnés sur la *figure 4*, caractérisées par microscopie à force atomique (AFM). Ces structures sont obtenues par irradiation puis développement dans un solvant du précurseur. La partie du matériau qui a reçu un maximum d'intensité est suffisamment réticulée pour résister au développement. Le matériau a été caractérisé par spectroscopie XPS, FTIR, DRX, pour à la fois expliquer les processus photoinduits et également décrire la structure finale du matériau. Il a ainsi pu être démontré qu'au final, le matériau est composé exclusivement de ZrO₂, ce qui correspond au but recherché. On

notera la forme des nanostructures, à profils carrés, alors que le profil d'irradiation est sinusoïdal (interférences entre ondes cohérentes). Ce point montre comment la réponse photochimique du matériau peut être extrêmement non linéaire.

L'intérêt de cette méthodologie sur la base de matériaux préparés par voie solgel repose sur la possibilité de proposer un grand nombre de matériaux différents, en modifiant le précurseur de départ et les conditions de préparation de films minces. De la même façon, des nanostructures TiO_2 ont pu être obtenues ; elles sont potentiellement intéressantes pour des applications en photovoltaïque et photocatalyse.



Figure 3 - Description du système sol-gel utilisé pour la nanofabrication par lithographie (193 nm).

Un précurseur à base de zirconium est préparé et partiellement condensé avant d'être irradié sous forme de film mince. L'irradiation DUV provoque une réticulation du matériau qui le rend insoluble, permettant de définir les nanostructures après une étape de développement [33].

Nanophotopolymérisation en champ proche optique

Les difficultés récentes pour pousser plus en avant les dernières générations de photolithographie amènent à proposer des méthodes alternatives de nanofabrication en rupture avec celles proposées par la microélectronique. C'est ainsi que le recours au champ proche optique apparaît comme extrêmement pertinent. Une première façon d'obtenir un tel champ consiste par exemple à générer des ondes évanescentes par réflexion totale à une interface. Dans une telle configuration, un exercice classique de premier cycle permet de démontrer qu'une onde non propagative et extrêmement confinée se crée à partir de l'interface [19]. Une autre configuration encore plus intéressante consiste à exciter des nanoparticules métalliques dans leur bande de résonance plasmonique [20-21]. L'oscillation collective des électrons de la nanoparticule métallique crée des effets électromagnétiques très particuliers dont une des conséquences est la création d'une onde confinée à proximité des nanoparticules



Figure 4 - Exemple de structures obtenues par photoréticulation à 193 nm de couches minces préparées par chimie sol-gel.

La largeur des structures présentées ici est de 300 nm. À gauche, on observe les structures après lithographie optique et à droite, après une étape de recuit qui permet de complètement minéraliser les nanostructures tout en conservant leurs caractéristiques géométriques [33].



Figure 5 - Procédé de nanolithographie en champ proche optique mettant à profit la réponse dipolaire de nanoparticules métalliques irradiées par une onde polarisée de longueur d'onde comprise dans la bande d'absorption plasmonique des nanoparticules.



Figure 6 - Mécanismes moléculaires conduisant à la photopolymérisation du système utilisé pour la nanofabrication en champ proche (colorant xanthénique, amine et monomère acrylate trifonctionnel). Les différentes réactions peuvent être classées en trois catégories : mécanismes photochimiques, polymérisation et inhibition [5].

et d'intensité plus importante que l'onde incidente (phénomène d'exaltation). Dans ces deux cas, l'idée est d'utiliser cette onde extrêmement confinée comme source d'énergie pour déclencher une réaction de photopolymérisation. L'intérêt de cette approche pour la nanofabrication réside dans le fait que le confinement spatial de ces ondes n'est pas limité par la diffraction, ce qui permet d'espérer des résolutions inédites.

Les premiers travaux dans ce domaine ont été réalisés par Ecoffet *et coll*. [22] : dans ce cas, une onde évanescente créée par réflexion interne totale a été utilisée pour induire la photopolymérisation d'un film de polymère extrêmement mince (entre quelques nm et 1 micron).

Plus récemment, en collaboration avec l'équipe de Renaud Bachelot (LNIO, UTT, Troyes), nous avons démontré qu'il était possible d'utiliser le champ proche au voisinage de nanoparticules métalliques pour induire une photopolymérisation restreinte spatialement à quelques nanomètres, donc avec une résolution équivalente à lambda/100 puisque la longueur d'onde utilisée ici est dans le visible. Le procédé est illustré sur la figure 5. Le système photochimique qui a été utilisé dans cette étude est présenté sur la figure 6. Sur ce schéma, on distingue trois types de mécanismes : 1) les mécanismes photochimigues sont induits par absorption d'un photon par le colorant. Une cascade de processus photophysiques et photochimiques plus ou moins complexes aboutit à la création des espèces réactives. 2) Les espèces réactives ainsi produites (radicalaires dans le cas présent) amorcent la réaction de polymérisation conduisant au polymère réticulé. 3) En parallèle, une série de mécanismes entrent en compétition : il s'agit des réactions parasites d'inhibition qui détruisent les espèces réactives créées. De telles réactions sont en général évitées en photopolymérisation puisqu'elles réduisent le rendement de la photopolymérisation. Dans le cas de la photostructuration, ces réactions peuvent être mises à profit pour obtenir une réponse non linéaire du matériau. Ces aspects sont développés en détail dans la réf. [5].

Outre la fabrication de nanoparticules hybrides dont la symétrie a été brisée par l'adjonction de lobes de polymères (voir *figure 7*), particules qui possèdent des propriétés optiques originales [23], cette configuration expérimentale est idéale pour étudier les processus de photopolymérisation en milieu confiné. Un calcul simple permet en effet de se rendre compte des spécificités liées au confinement extrême : dans un volume de 10 x 10 x 10 nm³ (qui correspond typiquement au volume irradié), le nombre de molécules de colorants à l'origine de la polymérisation se limite à seulement 4. On comprend alors aisément que les phénomènes spécifiques découlent de cette limitation. En particulier, les phénomènes de diffusion deviennent tout à fait prédominants.

Nous avons donc là un exemple d'utilisation d'une configuration innovante de nanophotolithographie, pour des objectifs en nanofabrication, et au-delà de ces objectifs, il s'agit ici d'un outil pour appréhender les phénomènes photoinduits à des échelles extrêmes, qui approchent celles de la molécule unique.

Cet aspect illustre bien les difficultés intrinsèques liées à la poursuite des objectifs de réduction de taille : les tailles caractéristiques visées s'approchent de celles des objets moléculaires, ce qui oblige à revoir un grand nombre de principes valables à l'échelle macroscopique mais qui perdent de leur intérêt à l'échelle nanométrique.

Nanofabrication par approches bottom-up et top-down combinées

On a vu dans les deux parties précédentes que la réduction de la taille des objets fabriqués en photolithographie à des échelles sub-100 nm requiert des moyens toujours plus complexes, en termes de dispositifs et de matériaux. En comparaison, il est intéressant de considérer qu'un grand nombre de phénomènes naturels conduisent à la formation d'édifices extrêmement complexes par des processus spontanés. Les exemples les plus marquants sont certainement dans le domaine de la biologie si on considère la complexité des êtres vivants [24]. Cette observation a poussé un grand nombre d'équipes à travers le monde à s'intéresser aux phénomènes d'auto-assemblage pour déterminer comment ces phénomènes spontanés peuvent dans une certaine mesure être reproduits de façon contrôlée pour conduire à une fabrication synthétique de nanosystèmes complexes à architecture contrôlée. Notre contribution à ce vaste chantier s'est focalisée sur un type d'objet connu depuis plusieurs années pour sa capacité à l'autoassemblage : les copolymères à blocs [25-26].

Les copolymères à blocs ont en effet été proposés récemment comme des matériaux de choix pour obtenir des nanostructures régulières grâce à leur capacité naturelle à s'auto-assembler. Toutefois, leur utilisation pratique reste limitée en raison de la difficulté à contrôler spatialement ces phénomènes d'auto-organisation et de l'impossibilité d'obtenir des structures régulières sur de grandes surfaces. Parmi les voies envisagées pour accéder à des nanostructures alignées, le recours à des substrats nanostructurés chimiquement ou en topographie a été récemment proposé [27-29]. Nous montrons ici dans quelles conditions un alignement des blocs de copolymère sur des grandes longueurs (plusieurs dizaines de microns) peut être obtenu.

Le contrôle de l'auto-assemblage suppose de pouvoir proposer une préstructuration du substrat ayant une périodicité commensurable avec la période du système à auto-organiser. C'est pourquoi la structuration du substrat aux échelles micro et nano a été réalisée par lithographie DUV interférométrique. Des nanostructures d'or de largeur comprise entre 100 et 500 nm ont ainsi pu être préparées, avec des hauteurs de marche contrôlées entre 10 et 40 nm. Des films minces de copolymères à blocs de P(S-b-MMA) ont été déposés dans ces nanostructures et les paramètres de procédés ont été optimisés afin d'obtenir une démixtion sous forme de cylindres parallèles au substrat (voir figure 8). Les paramètres de dimension et chimie de surface des nanostructures ont été modifiés pour étudier les phénomènes d'auto-organisation des copolymères à blocs dans ces volumes nanoconfinés [30]. En particulier, l'impact de la largeur des tranchées et de la hauteur des marches sur la régularité des nanostructures de copolymères à blocs a été étudié. Dans des conditions optimisées, il est ainsi possible d'obtenir une autoorganisation parfaitement régulière des copolymères à blocs sur plusieurs dizaines de microns, ce qui ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine de la nanofabrication.

D'un point de vue conceptuel, ce procédé revient donc à combiner deux approches de nanofabrication que l'on oppose en général : l'approche « top-down », qui est une procédure descendante consistant à transposer des processus connus sur des échelles de plus en plus petites, et l'approche « bottom-up », procédure ascendante consistant à mettre à profit les capacités

que peuvent présenter des atomes, ions, molécules ou nanoobjets à s'organiser suivant des structures déterminées, sous certaines conditions.

L'avantage de cette approche consiste à repousser les limites de résolution intrinsèques des processus top-down, déjà évoqués précédemment, en conservant l'un des avantages déterminants de ces techniques qui est la possibilité de concevoir des structures complexes. Ces surfaces pourront par la suite être utilisées comme masques pour la gravure ou



Figure 7 - Photopolymérisation en champ proche optique à proximité de nanoparticules d'argent.

 a) : image AFM de nanoparticules ; b) : zoom sur la particule dans le cercle jaune ; c) image des mêmes particules après avoir appliqué le procédé décrit sur la *figure 4*. Sur le zoom en d), on observe l'élongation de la nanoparticule selon le sens de la direction de polarisation de la lumière incidente, ce que prévoit la théorie [30].



Figure 8 - Images AFM de nanostructures auto-assemblées de copolymères à blocs.

À gauche, les nanostructures sur substrat nu ont une orientation aléatoire ; à droite, la préstructuration du substrat par lithographie conduit à une orientation des blocs dans la direction de ces structures. Dans ce cas, le substrat est une surface de silicium sur laquelle des nanofils d'or ont été déposés par lithographie, définissant des tranchées de 300 nm de large et 30 nm de profondeur.

pour le dépôt contrôlé de nano-objets (nanoparticules, boîtes quantiques, nanotubes de carbone...).

Conclusion

« There's plenty of room at the bottom! » La prédiction de Richard P. Feynman énoncée en 1959 reste plus que jamais d'actualité [31]. Pour reprendre l'un des passages célèbres de son discours du meeting annuel de l'American Physical

Society en 1959, cela n'étonne plus grand monde que l'on puisse « écrire les 24 volumes de l'Encyclopedia Brittanica sur une tête d'aiguille. » En revanche, il reste encore de nombreux challenges en nanofabrication et les prochaines avancées impacteront assurément notre vie quotidienne aussi fortement que les puces et processeurs l'ont fait récemment, en rendant possible le développement et la démocratisation d'ordinateurs, de téléphones portables, et d'une façon générale de tous les dispositifs électroniques que l'on retrouve dans des domaines aussi divers que les télécommunications, les loisirs, la médecine, les transports...

Pour répondre à cette attente, il est nécessaire d'aborder en amont des aspects fondamentaux de chimie, physicochimie et optique. Cette thématique de nanofabrication apparaît donc par essence un domaine par nature très pluridisciplinaire.

Il convient enfin d'ajouter que le passage de l'échelle micrométrique à nanométrique ne suppose pas seulement de transposer les phénomènes bien connus aux plus grandes échelles, mais qu'il est nécessaire d'intégrer les phénomènes spécifiques se déroulant aux différentes échelles, depuis les phénomènes moléculaire induits par l'absorption d'un photon jusqu'aux propriétés macroscopiques des systèmes.

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement les étudiants qui ont participé au travail reporté dans cet article - en particulier lhab Dika et Fabrice Stehlin -, ainsi que les membres du Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, collaborant depuis plusieurs années au projet de photopolymérisation en champ proche optique (et tout particulièrement Claire Deeb et Hicham El Harach).

Le projet DUV a commencé à travers une collaboration avec l'équipe du professeur Georges Hadziioannou qu'ils remercient également, ainsi que les organismes ayant financé ces travaux : le CNRS, l'ANR, la région Alsace et l'Université de Haute-Alsace.

Références

- [1] Rabek J.F., Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications, John Wiley & Sons, 1987.
- Radiation Curing: Science and Technology, J.P. Fouassier, J.F. Rabek [2] (eds), Plenum Press, 1992, p. 51,

- Soppera O., Croutxe-Barghorn C., Lougnot D.J., New. J. Chem., 2001, [3] 25, p. 1006
- Soppera O., Croutxe-Barghorn C., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., [4] 2003, 41, p. 716.
- Soppera O., Jradi S., Lougnot D.J., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., [5] **2008**, *46(11)*, p. 3783. Moore G.E., Cramming more components onto integrated circuits,
- [6] Electronics, 1965, 38(8), p. 114
- a) Bowden M.J., Turner S.R., ACS Adv. Chem. Ser., 1988, 218, p. 109; b) Macdonald S.A., Wilson C.G., Fréchet J.H.J., Acc. Chem. Res., 1994, 27. p. 151
- Raub A.K., Brueck S.R.J., Optical microlithography XVI, Proceedings of SPIE, A. Yen (ed), 2003, 5040, p. 667
- Kemp K.G., US Patent 5308741, 1992
- [10] Yoshimura T., Shiraishi H., Yamamoto J., Okazaki S., Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32, p. 6065.
- [11] Hiroshi I., Adv. Polym. Sci., 2005, 172, p. 37
- [12] Thomas I.M., Proceedings of SPIE, 1994, 2288, p. 50.
- [13] Belleville P., Bonnin C., Priotton J.J., J. Sol-gel Sci. Technol., 2000, 19, p. 223.
- [14] Belleville P., Prené P., Bonnin C., Beaurain L., Montouillout Y., Lavastre ., Proceedings of SPIE, 2003, 5250, p. 196.
- [15] Zhang Q.Y., Shen J., Wang J., Wu G.M., Chen L.Y., Int. J. Inorg. Mater., 2000, 2, p. 319.
- [16] Tian G.L., Huang J.B., Wang T., He H.B., Shao J.D., Appl. Surf. Sci., 2005, 239, p. 201.
- [17] Ridaoui H. et al., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2010, 48(6), p. 1271.
- [18] Judeinstein P., Sanchez C., J. Mater. Chem., 1996, 6, p. 511
- [19] Internal Reflection Spectroscopy, N.J. Harrick (ed), Wiley, 1967.
- [20] Maier S.A., Plasmonics: Fundamental and Applications, Springer, 2007.
- [21] Zavats A.V., Smolvaninov I.I., J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 2003, 5, p. 16.
- [22] Ecoffet C., Espanet A., Lougnot D.J., Adv. Mater., 1998, 10, p. 5411.
- [23] El Harach H., Bachelot R., Vial A., Lerondel G., Plain J., Royer R., Soppera O., *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *98*, p. 107402.
- [24] Chai J., Buriak J.M., ACS Nano, 2008, 2, p. 489.
- [25] Developments in Block Copolymers 2, I. Goodman (ed), Elsevier Applied Science, 1985.
- [26] Hamley I.W., The Physics of Block Copolymers, Oxford University Press, 1998. [27] Fasolka M.J., Harris D.J., Maves A.M., Yoon M., Mochrie S.G., Journal of
- Physics Review Letters, 1997, 79, p. 3018. [28] Kim S.O., Solak H.H., Stoykovich M.P., Ferrier N.J., de Pablo J.J., Nealey
- P.F., Nature, 2003, 424, p. 411. [29] Knoll A., Magerle R., Krausch G., Journal of Chemical Physics, 2004,
- 120, p. 1105.
- [30] Deeb C., Bachelot R., Plain J., Baudrion A.L., Jradi S., Bouhelier A., Soppera O., Jain P.K., Huang L., Ecoffet C., Balan L., Royer P., ACS Nano, 2010, 4(8), p. 4579.
- [31] On peut voir une transcription du discours original sur www.zyvex.com/ nanotech/feynman.html par exemple
- [32] Chochos C.L. et al., Adv. Mater., 2009, 21(10), p. 1121.
- [33] Ridaoui H., Wieder F., Ponche A., Soppera O., Nanotechnology, 2010, 21, p. 065303.



A. Dirani



H. Ridaoui

F. Wieder



R. Bachelot



O. Soppera

Ali Dirani a effectué sa thèse de doctorat sous la direction d'Olivier Soppera à l'IS2M* sur le thème « matériaux organiques pour la lithographie DUV ». Il est actuellement post-doctorant à l'Université de Louvain (Belgique).

Hassan Ridaoui a effectué un stage post-doctoral dans l'équipe PHOTON de l'IS2M*. Il est actuellement post-doctorant au CEA/LITEN (Grenoble).

Fernand Wieder est ingénieur de recherche CNRS dans l'équipe PHOTON de l'IS2M*.

Renaud Bachelot est professeur à l'Université de Technologie de Troyes (Institut Charles Delaunay)**.

Olivier Soppera est chargé de recherche CNRS et responsable scientifique de l'équipe PHOTON à l'IS2M*. Ses travaux lui ont valu l'attribution de la Médaille de bronze du CNRS en 2009.

Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, Équipe PHOTON, IS2M-LRC CNRS 7228, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, F-68057 Mulhouse Cedex.

Courriel : olivier.soppera@uha.fr

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, LNIO-ICD FRE CNRS 2848, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, BP 2060, F-10010 Troyes Cedex.