

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 février 2003 (06.02.2003)

PCT

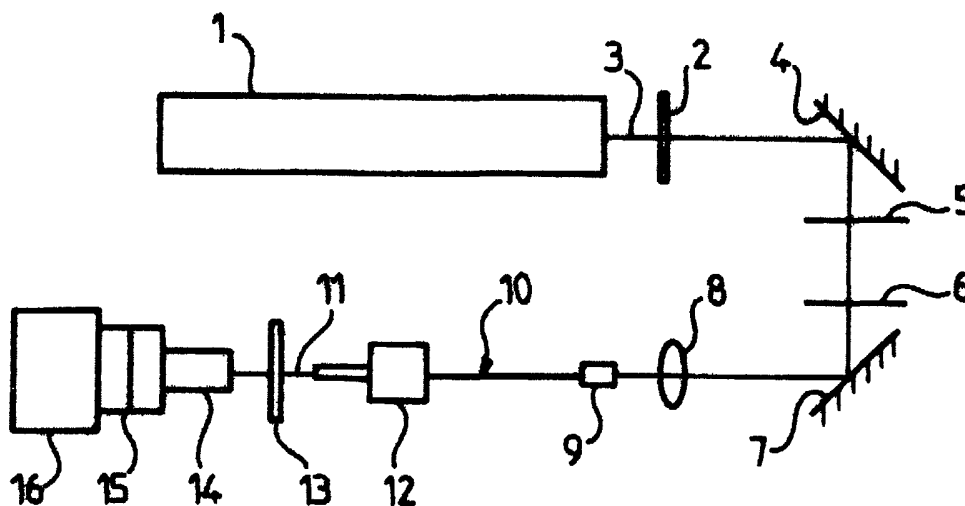
(10) Numéro de publication internationale
WO 03/010604 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : G03F 7/20, G02B 6/255
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/02698
- (22) Date de dépôt international : 26 juillet 2002 (26.07.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 0110019 26 juillet 2001 (26.07.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GÉNÉRALE D'OPTIQUE** [FR/FR]; 147, rue de Paris, F-94227 Charenton cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LANDRAUD, Nathalie** [FR/FR]; Chez Mme. Micheline Landraud-david, 48, rue Victor Hugo, F-69002 Lyon (FR). **PERETTI, Jacques** [FR/FR]; 22, rue de Dunkerque, F-75010 Paris (FR). **CHAPUT, Frédéric** [FR/FR]; 8, avenue Nationale, F-91300 Massy (FR). **LAMPEL, Georges** [FR/FR]; 32, rue Faidherbe, F-75012 Paris (FR). **BOILOT, Jean-Pierre** [FR/FR]; 20, avenue de Lattre de Tassigny, F-92360 Meudon La Forêt (FR). **LAHLIL, Khalid** [FR/FR]; Résidence Mondétour, 45, rue de la Ferme, F-91400 Orsay (FR). **SAFAROV, Viatcheslav** [RU/FR]; 54 Villa Moderne, F-94110 Arcueil (FR).
- (74) Mandataires : **CATHERINE, Alain** etc.; Cabinet Harlé Et Phélip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRINTING A NEAR-FIELD PHOTOINDUCED STABLE STRUCTURE AND OPTICAL FIBRE TIP THEREFOR

(54) Titre : PROCÉDE D'IMPRESSION D'UNE STRUCTURE STABLE PHOTOINDUITE EN CHAMP PROCHE, ET POINTE DE FIBRE OPTIQUE POUR SA MISE EN OEUVRE



(57) Abstract: The invention concerns a method for printing a near-field photoinduced stable structure, and an optical fibre tip therefor. The method comprises emitting light waves with appropriate polarisation on a photosensitive material layer to induce therein a topographical modification through an opening of not more than 100 nm delimited by an opaque zone, said layer being located at not more than 100 nm from the opening. The invention is applicable to ophthalmic optics.

(57) Abrégé : Procédé d'impression d'une structure stable photoinduite en champ proche, et pointe de fibre optique pour sa mise en oeuvre. Le procédé comprend l'émission d'ondes lumineuses de polarisation appropriée sur une couche d'un matériau photosensible pour y induire une modification topographique à travers une ouverture d'au plus 100 nm délimité par une zone opaque, ladite couche étant située au plus à 100 nm de l'ouverture. Application à l'optique ophthalmique.



WO 03/010604 A1



(81) **États désignés (national)** : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**Procédé d'impression d'une structure stable photoinduite en champ proche,
et pointe de fibre optique pour sa mise en oeuvre.**

5 La présente invention concerne un procédé d'impression d'une structure stable en relief dans un matériau comprenant un composé photosensible, par irradiation dudit matériau à partir d'une ou plusieurs sources lumineuses localisées de dimension inférieure à la longueur d'onde de ladite irradiation.

10 Le développement croissant des puissances de traitement des ordinateurs et la généralisation des échanges d'information rend nécessaire de disposer de moyens permettant d'accroître la densité de stockage sur les supports d'informations.

D'une manière générale, l'information sur les supports usuels est imprimée sous forme de motifs répétitifs obtenus par modification d'indice ou par modification topographique locale.

15 Un des problèmes majeurs est d'augmenter la résolution de l'impression.

Il est déjà connu de réaliser des modifications topographiques de surface, par exemple dans des matériaux sol/gels hybrides contenant des groupes azobenzène.

20 Dans la thèse « microscopie optique en champ proche. Réponse optique à l'échelle submicronique » du 22 janvier 1999 de Philippe Bertrand, accessible à la bibliothèque universitaire de l'Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France, il est décrit une expérimentation dans laquelle une structure topographique a été photoinduite dans une couche sol/gel, en utilisant comme source de lumière une fibre optique dont la pointe a été obtenue par étirement séquentiel à chaud et non
25 attaquée dans l'acide.

La structure inscrite est constituée de lettres elles-mêmes constituées de plots de 15 nm de hauteur et de 40 nm par 40 nm de côté.

30 Un résultat similaire est décrit dans l'article intitulé « films sol-gels photochromiques contenant des dérivés dithiényléthènes et azobenzènes : de la conception des composants optiques à l'enregistrement optique de données. » Mol.Cryst. Liq. Cryst., 2000, vol 344, pp 77-82.

35 D'une manière générale, ces deux documents soulignent qu'il semble exclu que cette modification topographique provienne d'un simple effet thermique, comme on avait pu le constater dans d'autres documents de l'art antérieur (« Near- field magneto-optics and high density data storage » (magnéto-optique en champ proche et stockage haute densité de données).E.Betzig et al;

Appl.Phys.Letters, vol. 61 (2) pp. 142-144 (1992), dans la mesure où la polarisation de la lumière joue un rôle sur la déformation de la surface de la couche, et pas seulement l'intensité de la source lumineuse.

Les deux premiers documents ci-dessus font état de résultats préliminaires et le procédé qu'ils décrivent succinctement présente l'inconvénient de manquer de reproductibilité.

En effet, pour une inscription lisible, le procédé doit permettre, d'une part, de maîtriser parfaitement la géométrie des motifs inscrits, d'autre part d'éviter toute altération de la structure de la couche en périphérie des motifs, et précisément dans la zone séparant deux motifs.

Par ailleurs, il serait souhaitable d'obtenir des motifs présentant un relief sensiblement identique.

Une trop grande fluctuation de l'altitude des motifs pourrait en effet compromettre la lecture de l'information.

Enfin, il serait souhaitable de contrôler et en particulier d'augmenter le relief, c'est à dire la hauteur des motifs, sans altérer la résolution du réseau imprimé, tout en gardant la stabilité de l'impression dans le temps.

L'invention a donc pour objet de fournir un procédé amélioré d'impression locale, en particulier résolvant les problèmes ci-dessus.

Le procédé selon l'invention est un procédé d'impression locale d'une structure stable en relief comprenant une étape d'émission d'ondes lumineuses de polarisation appropriée sur une couche d'un matériau comprenant un composé photosensible capable d'induire une modification topographique de ladite couche sous l'effet desdites ondes lumineuses, et se caractérise en ce que l'on émet lesdites ondes lumineuses de polarisation appropriée sur ladite couche à travers une ouverture de dimension maximale inférieure ou égale à 100 nm, périphériquement délimitée par une zone opaque empêchant une propagation des ondes lumineuses en dehors de ladite ouverture, ladite couche présentant une surface située à une distance inférieure ou égale à 100 nm de ladite ouverture.

La zone opaque précitée limite les fuites de lumière. Elle permet de délimiter une ouverture véritablement localisée pour l'émission lumineuse et d'en contrôler les dimensions. Le champ électromagnétique est ainsi confiné au voisinage de la surface à imprimer et l'on contrôle parfaitement les dimensions du motif imprimé et la résolution d'un réseau constitué de tels motifs.

Compte tenu des dimensions de l'ouverture précitée et de son positionnement par rapport à la couche de matériau photosensible, le procédé permet d'imprimer la structure par une irradiation lumineuse en champ proche.

5 Comme cela est connu, par irradiation lumineuse en champ proche, on entend une irradiation par les composantes du champ électromagnétique dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la distance à la source lumineuse générant le champ.

10 Il est par ailleurs tout à fait surprenant de constater que l'ouverture ainsi localement délimitée permet de conserver la polarisation de la lumière émise à travers celle-ci.

Préférentiellement, ladite ouverture a une dimension inférieure ou égale à 60 nm, et mieux encore, une dimension comprise entre 40 et 60 nm.

15 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, lesdites ondes lumineuses de polarisation appropriée émises à travers ladite ouverture sont transmises par une fibre optique comportant une portion terminale présentant la forme générale d'une pointe à l'extrémité de laquelle se situe ladite ouverture.

20 Plus précisément, l'extrémité de la pointe présente la forme d'un cône tronqué, délimité par une face globalement plane et une surface périphérique et l'ouverture constitue la face globalement plane du cône tronqué, tandis que la zone opaque est la surface périphérique du cône.

Préférentiellement, la portion terminale de la fibre optique présente la propriété de conserver les caractéristiques de polarisation des ondes lumineuses propagatives.

25 Pour cela, la portion terminale de la fibre optique a été obtenue par étirement séquentiel à chaud.

La suite de la description se réfère aux dessins annexés.

Les figures 1 à 6 représentent des extrémités de fibre optique observées par microscope électronique à balayage (MEB) à différentes étapes du procédé selon l'invention.

30 La figure 7 représente schématiquement le dispositif utilisé pour la mise en œuvre du procédé d'impression selon l'invention.

La figure 8 montre une vue de dessus d'un réseau obtenu selon l'invention.

La figure 9 représente une vue en coupe d'une structure en relief imprimée en surface d'une couche comprenant un matériau photosensible.

35 La préparation de fibres optiques utilisables pour la mise en œuvre du procédé va maintenant être décrite plus en détail.

Le principe général de l'amincissement d'une fibre optique par étirage à chaud est dérivé de celui développé pour les micropipettes de biologie. Il consiste à chauffer localement, par absorption d'un rayonnement infrarouge d'un laser CO₂, une fibre optique maintenue en tension. Au-delà d'une certaine température, la zone chauffée de la fibre s'étire et s'amincit. Il en résulte, dans certaines conditions, la rupture de la fibre et la formation d'une pointe.

L'étirement séquentiel à chaud permet de contrôler la morphologie de la pointe in-situ, au cours de sa formation. Dans ce but, l'étirage à chaud de la fibre s'effectue en une séquence d'étapes de chauffage-refroidissement qui sont contrôlées par la mesure de l'allongement et de l'amincissement de la fibre.

L'étirement séquentiel consiste à chauffer la fibre optique par une série (typiquement une centaine) d'impulsion laser de durée variable, commandées par système électronique. L'impulsion numéro n , de durée τ_n , produit un étirement Δl_n . Entre deux impulsions, un délai est ménagé pour permettre le refroidissement de la fibre. La procédure se décompose en quatre phases :

- La phase 1 consiste à définir les conditions initiales de l'étirement.
- La phase 2 réalise un amincissement de la fibre par étapes constantes et assure une morphologie conique de la pointe.
- La phase 3 prépare avec précision le diamètre de la fibre pour la formation de la pointe.
- La phase 4 n'est constituée que d'une seule impulsion laser dont la durée est telle qu'elle assure la rupture de la fibre et la formation de la pointe.

Au cours de la phase 1, la durée des impulsions laser est incrémentée de $\Delta\tau_1$ tant que l'allongement provoqué par une impulsion ne dépasse pas un certain seuil Δl_1 . Lorsqu'après l'impulsion numéro i , un étirement Δl_i , supérieur au seuil Δl_1 , est mesuré, la phase 1 se termine et les conditions initiales de l'étirage sont définies. La durée τ_i de cette impulsion est choisie comme temps de référence τ_{ref} pour définir l'échelle des temps de l'ensemble du processus; c'est la durée d'impulsion nécessaire pour étirer, de la longueur Δl_1 , la fibre de diamètre initial typique $D_1 = 125 \mu\text{m}$. Le seuil d'étirement est un paramètre ajustable dont la valeur typique choisie est $\Delta l_1 = 3 \mu\text{m}$. Dans les conditions de fonctionnement décrites ci-dessus, pour un laser CO₂ de puissance 14 W, délivrant un faisceau de diamètre 2 mm, et pour la valeur indiquée de $\Delta l_1 (+ 3 \mu\text{m})$, la valeur de la durée d'impulsion de référence est typiquement $\tau_{ref} = 50 \text{ ms}$. La valeur de l'incrément $\Delta\tau_1$ de la durée des impulsions est choisie pour être petite devant la valeur de τ_{ref} : $\Delta\tau_1 = 1 \text{ ms}$.

La phase 2 correspond à un régime d'amincissement au cours duquel on souhaite maintenir constant l'étirement que produit chaque impulsion. Le premier paramètre que l'on définit est la consigne c'est-à-dire la valeur Δl_C de l'étirement que l'on souhaite obtenir. Il s'agit alors, pour l'impulsion numéro n de choisir la valeur de τ_n , qui produira l'étirement $\Delta l_n = \Delta l_C$. Il est clair que, au fur et à mesure que la fibre s'amincit, la durée de l'impulsion nécessaire pour obtenir une valeur fixée de l'étirement diminue. Ainsi, τ_n sera nécessairement inférieur à τ_{n-1} .

La décroissance de la durée des impulsions est contrôlée de manière itérative. Pour déterminer la durée de la nième impulsion du laser, on définit d'abord la durée τ_n^0 dont l'écart à τ_{n-1} est identique à celui entre τ_{n-1} et τ_{n-2} .

$$\tau_{n-2} - \tau_{n-1} = \tau_{n-1} - \tau_n^0 \quad (1)$$

Ensuite, on détermine la durée effective τ_n de la nième impulsion en ajoutant à τ_n^0 une correction qui tient compte, d'une part, de l'écart à la consigne mesuré lors de l'impulsion n-1 et, d'autre part, de la pente avec laquelle l'étirement (ou l'écart à la consigne) varie entre les impulsions n-2 et n-1

$$\tau_n = \tau_n^0 + C_r \delta v_n = \tau_n^0 + C_r [(\Delta l_C - \Delta l_{n-1}) - (\Delta l_{n-1} - \Delta l_{n-2})] / \Delta l_C \quad (2)$$

C'est cette correction, dont la valeur dépend de la mesure de l'effet produit par les impulsions précédentes, qui donne au processus un caractère rétroactif. La valeur de la correction dépend du coefficient C_r . Ce coefficient joue le rôle d'un gain de rétroaction appliqué au signal d'erreur δv_n .

Sa valeur est choisie pour maintenir le signal d'erreur le plus faible possible, c'est-à-dire pour maintenir Δl_n le plus proche possible de Δl_C . La consigne Δl_C et le coefficient de rétroaction C_r sont aussi des paramètres ajustables. Dans les conditions de fonctionnement décrites ci-dessus, leurs valeurs respectives sont typiquement $\Delta l_C = 3 \mu m$ et $C_r = 1,3$ ms. La phase 2 se termine lorsque la valeur de la durée d'impulsion calculée d'après l'équation 2 devient inférieure à $\alpha \tau_{ref}$.

Le coefficient α est un paramètre ajustable dont la valeur typique est 0,45. A ce stade, l'amincissement de la fibre a permis d'atteindre un diamètre D_2 par pas δD_2 (les valeurs typiques de D_2 et δD_2 dans les conditions de fonctionnement décrites ci-dessus sont respectivement : $20 \mu m$ et $-1,5 \mu m$). Il est alors nécessaire de poursuivre le processus par pas plus fins de manière à préparer avec la plus

grande précision possible le diamètre de la fibre qui permettra la formation de l'extrémité de la pointe avec les caractéristiques géométriques désirées.

On définit alors la phase 3 pendant laquelle la durée des impulsions décroît par paliers. Durant cette phase, ce n'est plus seulement la mesure de l'allongement de la fibre qui est utilisé pour déterminer la valeur des paliers mais aussi le diamètre D_3 mesuré in situ à l'aide d'un microscope. Tant que l'amincissement de la fibre (c'est-à-dire la variation δD_n du diamètre de la fibre) est inférieur au seuil $\delta D_3 = 0,5 \mu\text{m}$ et que l'étirement δl_n de la fibre est inférieur au seuil $\delta l_s = 1 \mu\text{m}$, la procédure se poursuit sans changer la durée de l'impulsion. Il est à noter que le choix de la valeur du seuil $\delta D_3 = 0,5 \mu\text{m}$ est directement lié à la résolution ultime du microscope utilisé pour mesurer le diamètre de la fibre. Compte tenue des contraintes instrumentales, cette résolution peut difficilement être améliorée, et ne peut en aucun cas être très inférieure à $0,5 \mu\text{m}$. La valeur seuil de l'allongement ($1 \mu\text{m}$) est déterminé arbitrairement comme étant une valeur typique correspondant à l'amincissement seuil. Le passage d'un palier à l'autre se produit donc lorsque l'une des valeurs mesurées, l'amincissement ou l'étirement de la fibre, dépasse la valeur seuil. Lorsque la fibre atteint un diamètre D_3 , la phase 3 se termine. D_3 est un paramètre ajustable. Dans les conditions de fonctionnement décrites ci-dessus, sa valeur typique est $D_3 = 15 \mu\text{m}$.

Le principe de rétroaction change à nouveau pour la phase 4. La durée de la dernière impulsion n'est pas fixée d'après le résultat des impulsions précédentes. La vitesse d'étirement V_e de la fibre est mesurée en permanence. Tant que le laser ne chauffe pas la fibre, V_e est nulle. La commande électronique de l'alimentation du laser déclenche l'impulsion qui n'est interrompue que lorsque V_e dépasse un certain seuil V_{es} . Le seuil de vitesse d'étirement est un paramètre ajustable dont la valeur typique choisie, d'après les conditions de fonctionnement décrites ci-dessus, pour former les pointes souhaitées, est $V_{es} = 0,002\text{m.s}^{-1}$. La pointe obtenue suite à cette dernière impulsion, visualisée par MEB sur la figure 1 et grossie d'un facteur de 50000, a la forme d'un cône tronqué dont l'extrémité a un diamètre D_4 compris entre $0,5 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$. Les valeurs de l'angle « au sommet » θ correspondantes sont comprises entre 40° et 60° .

D_4 et θ sont reportés sur la figure 2, sur laquelle la fibre est la même que celle de la figure 1.

Les valeurs précises pour la fibre des figures 1 et 2 sont $\theta = 48^\circ$ et $D4 = 700$ nm.

Par cette procédure d'amincissement, la fibre se sépare en deux pointes identiques. L'une de ces deux pointes jumelles est utilisée comme pointe-témoin, l'autre sera utilisée pour fabriquer la fibre optique selon l'invention, ou nano-sonde.

Après l'étirement séquentiel à chaud, la portion terminale de la fibre optique subit une attaque chimique isotrope préférentiellement par un acide, en particulier par l'acide fluorhydrique.

L'étape d'attaque chimique, peut être vue comme la dernière étape du processus rétroactif : on mesure l'état d'avancement du procédé et, en fonction du résultat de cette mesure, on ajuste le traitement chimique que l'on fait subir à la pointe. Cette dernière étape a pour particularité de ne pas modifier la forme générale de la pointe, mais elle permet d'ajuster précisément la taille de son extrémité. Au terme de l'étirement, la taille et la forme de la pointe préformée, qui caractérisent l'état d'avancement du procédé, sont mesurées sur des clichés de MEB de la pointe-témoin.

L'attaque chimique complémentaire d'une pointe préformée par amincissement séquentiel à chaud est basée sur trois principes :

- L'attaque chimique est isotrope et conserve donc la forme de cône tronqué de la pointe: le diamètre de la face supérieure du cône tronqué (le diamètre de l'ouverture de la sonde) peut être réduit de la valeur $D4$ à la valeur D choisie sans que l'angle au sommet de la pointe, θ , soit changé ;

- La vitesse d'attaque chimique peut être ajustée indépendamment des autres paramètres du procédé en choisissant la concentration de la solution d'acide fluorhydrique ;

- Le temps d'attaque chimique nécessaire pour obtenir le diamètre final désiré ne dépend que de la vitesse d'attaque chimique et des valeurs de $D4$ et θ (mesurées sur la pointe-témoin).

Si l'on définit e comme étant l'épaisseur à dissoudre et la vitesse d'attaque linéaire ou vitesse d'attaque dans la direction normale à la surface $V=de/dt$, le temps d'attaque t nécessaire pour obtenir la valeur D finale pour l'ouverture est $[\cos(\theta/2)(D4-D)/2V[1-\sin(\theta/2)]]$.

La figure 3 représente l'extrémité d'une pointe observée par MEB (grossissement 50000) avant attaque chimique et la figure 4 représente la même pointe après attaque dans HF 12 % à 25°C.

On voit que l'attaque chimique est isotrope et conserve la forme de cône tronqué des pointes préformées. De plus, l'attaque complémentaire n'affecte pas de façon mesurable, à cette échelle, la rugosité de la surface. Il semble même que certaines irrégularités soient «gommées».

5 Dans l'étape suivante, on rend opaque la surface périphérique du cône.

Cette étape est préférentiellement effectuée par dépôt d'au moins une couche métallique.

Toutes les techniques de dépôt sont possibles dès lors que la technique de dépôt utilisée n'affecte pas la géométrie de l'extrémité de la pointe préformée.

10 Préférentiellement le dépôt est effectué sous vide.

La nature des métaux utilisés ainsi que l'épaisseur correspondante déposée sont variables et doivent être telles qu'il ne subsiste pas de passage pour la lumière, et que toute fuite de lumière hors de l'ouverture constituée par la face globalement plane du cône tronqué est empêchée.

15 En général, l'épaisseur totale de la (ou des) couche(s) métallique(s) varie de 50 à 200 nm.

Préférentiellement, on dépose une première couche à base de chrome puis une couche à base d'aluminium.

20 Dans ce cas, la couche à base de chrome présente une épaisseur de 2 à 20 nm et la couche à base d'aluminium une épaisseur de 50 à 180 nm.

Typiquement, l'évaporation est pratiquée sous vide secondaire à partir de filaments métalliques chauffés par effet Joule.

Dans l'enceinte d'évaporation, l'extrémité de la pointe est située à une distance adaptée, par exemple 20 cm, au dessus des filaments métalliques.

25 Pour que la face supérieure du cône tronqué que forme l'extrémité de la pointe ne reçoive pas de métal, c'est à dire pour que l'ouverture de la sonde soit préservée, la pointe est généralement légèrement inclinée vers le haut, par exemple d'un angle de 15° par rapport à l'horizontale.

30 Afin d'obtenir un dépôt homogène, la pointe suit pendant l'évaporation, deux mouvements de rotation :

- une rotation autour de son axe ;
- une rotation azimutale autour de la verticale, c'est à dire suivant l'axe porté par la direction moyenne du flux d'évaporation.

35 La fibre optique obtenue en final est une fibre optique utilisable comme sonde de champ proche comportant une portion terminale possédant la forme générale d'une pointe dont l'extrémité présente la forme d'un cône tronqué

délimité par une surface périphérique opaque et une face globalement plane d'une dimension maximale de 100 nm, définissant une ouverture pour le passage d'ondes lumineuses, ladite portion terminale conservant les propriétés de polarisation des ondes lumineuses propagatives.

5 La figure 5 montre une vue inclinée d'une telle fibre, amincie, attaquée chimiquement et métallisée comme indiqué précédemment, grossie 20000 fois et la figure 6 montre une vue de face de la même fibre, grossie 103920 fois.

La figure 5 montre que le traitement de métallisation n'a pas affecté la géométrie globale de l'extrémité de la pointe.

10 Sur la figure 6, l'ouverture de la sonde est observable.

Son diamètre est de l'ordre de 50 nm. On aperçoit nettement, en périphérie de l'ouverture, le dépôt effectué qui se présente sous forme d'îlots compacts de taille moyenne de 100 nm. Une augmentation des vitesses d'évaporation métallique mentionnées précédemment peut permettre d'obtenir un dépôt plus

15 régulier.

La couche métallique obtenue supprime toute fuite de lumière hors de l'ouverture.

Une telle pointe est prête pour être utilisée dans le procédé d'impression selon l'invention.

20 Les structures stables en relief sont imprimées dans des couches d'un matériau comprenant un composé photosensible et présentant généralement une épaisseur inférieure à 50 nm.

Un composé photosensible préférentiel est un composé subissant une isomérisation sous l'effet d'ondes lumineuses appropriées.

25 Préférentiellement, ce composé photosensible est un composé subissant une isomérisation cis/trans ou trans/cis sous l'effet d'ondes lumineuses de polarisation appropriée, en particulier un composé photochromique comprenant un groupe azobenzène.

30 Le composé photosensible est préférentiellement attaché par une liaison covalente avec le matériau de la couche dans laquelle on imprime la structure stable en relief.

Préférentiellement, la liaison covalente se fait par l'intermédiaire d'une chaîne à propriétés flexibilisantes, et plus particulièrement, la chaîne à propriétés flexibilisantes comprend au moins un groupe uréthane.

35 Le matériau particulièrement recommandé pour la couche dans laquelle on imprime la structure comporte une matrice polysiloxane.

La matrice polysiloxane est préférentiellement obtenue par voie sol/gel à partir d'une composition d'hydrolysats de précurseurs silanes.

Les précurseurs silanes sont bien connus dans l'état de l'art et comportent une ou plusieurs fonctions hydrolysables tels que Si-O-Alkyle, Si-Cl.

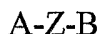
5 Une classe recommandée est constituée par les alcoxysilanes, en particulier les époxyalkoxysilanes tels que le γ -glycidoxypropyl triméthoxysilane, l'époxy cyclohexyl triméthoxysilane, ainsi que par les alcoxysilanes suivants :

10 3-aminopropyltriéthoxysilane, 3-aminopropyltriméthoxysilane, 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, méthyltriméthoxysilane, éthyltriéthoxysilane, vinyltriéthoxysilane, phényltriéthoxysilane, diméthyl-diéthoxysilane, tétraéthoxysilane.

15 Les alcoxysilanes particulièrement recommandés sont les tétraalkoxysilanes, et en particulier le tétraéthoxysilane (TEOS). Ces alcoxysilanes jouent le rôle d'agents réticulants tétrafonctionnels et permettent l'accroissement de la rigidité de la structure.

Les molécules photochromiques de la famille des azobenzènes étant peu solubles dans les matrices de type sol/gel, on utilise préférentiellement une molécule dont le groupe azobenzène a été greffé sur une chaîne organique terminée par un alcoxyde de silicium.

20 La composition polymérisable comprend donc préférentiellement un hydrolysats d'au moins un précurseur de formule (I) :

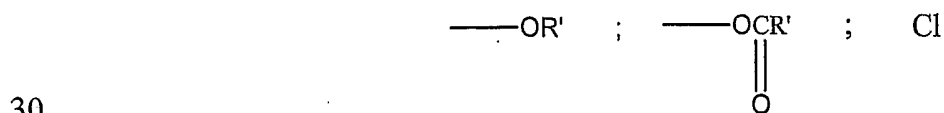


dans, laquelle

A représente un groupe azobenzène ou un dérivé substitué de celui-ci,

25 Z est une chaîne hydrocarbonée divalente interrompue par au moins un groupe uréthane,

B est un groupement $-\text{Si R}_{(3-n)}(\text{X})_n$, n varie de 2 à 3, dans laquelle X représente un groupe hydrolysable tel

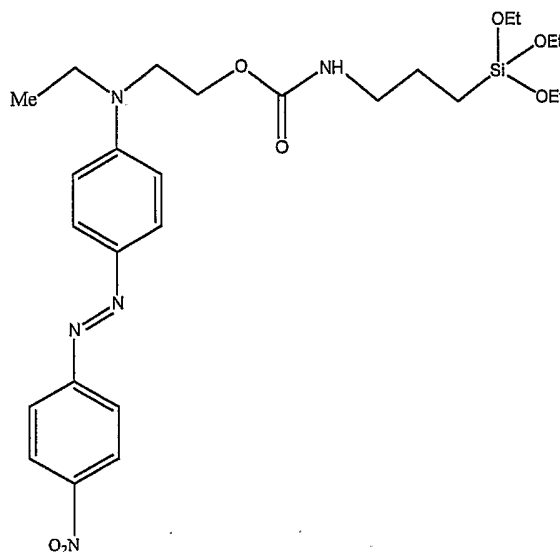


R et R', identiques ou différents, désignent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,

et un hydrolysate d'au moins un précurseur de formule $R_{(4-a)} Si(X)_a$ dans laquelle a varie de 2 à 4 et X a la même signification que ci-dessus. Préférentiellement, R' désigne C_2H_5 et a = 4 et n = 3.

Le précurseur azobenzène préféré a pour formule :

5



et sera désigné par la suite par Si-DR1.

10 Afin d'inhiber la formation d'agrégats et donner une liberté de mouvement au composé photochromique, la composition peut également comprendre un hydrolysate d'un précurseur de formule (II)

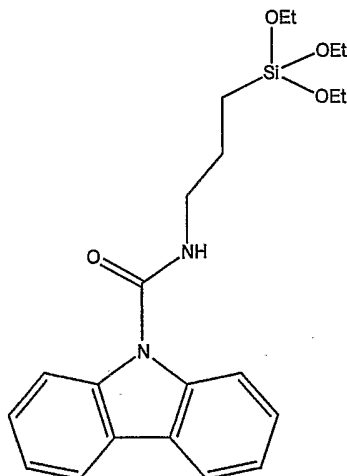
A'-Z'-B' dans laquelle :

15 A' est un groupement hydrocarboné cyclique comportant éventuellement un hétéroatome intracyclique

Z' est une chaîne hydrocarbonée divalente comprenant au moins un groupement uréthane,

B' est un groupement de formule $-Si R_{(3-n)} X_n$, dans laquelle X, R et n ont la même signification que dans la formule (I) ci-dessus.

20 Le précurseur préféré empêchant la formation d'agrégats est un trialkoxysilane comprenant une unité carbazole :



Il sera par la suite désigné par Si-K.

Le procédé d'hydrolyse des silanes hydrolysables est classique et connu de
5 l'homme de l'art.

On peut se référer, par exemple aux brevets FR 2.702.486,
FR 2.704.581 ou US 4.211.823.

On peut, par exemple, mélanger les silanes de départ et effectuer l'hydrolyse
du mélange.

10 Des catalyseurs tels que des acides minéraux ou organiques peuvent être
utilisés.

On préfère en outre utiliser, pour l'hydrolyse, une quantité d'eau au moins
stoechiométrique, c'est à dire une quantité molaire en eau correspondant au
nombre de moles de fonction susceptibles d'engendrer des groupements silanols.

15 Des cosolvants organiques tels que le THF(tétrahydrofurane) peuvent
être utilisés.

Suivant un mode recommandé,

A. On réalise une hydrolyse complète d'un mélange d'alcoxydes de
silicium, préalablement mis en solution dans un solvant organique des alcoxydes,
20 par une solution aqueuse acide de pH égal à 1 ;

B. Afin de mieux maîtriser l'évolution du sol pendant l'étape de
condensation, et avant la mise en forme des échantillons, on diminue l'acidité du
sol en neutralisant partiellement l'acide nécessaire à l'hydrolyse par addition
d'une base ;

25 C. Le sol est ensuite déposé sur un substrat par technique de
centrifugation.

Le film peut être ensuite séché à température ambiante ou soumis à un traitement thermique, par exemple par chauffage de 50 à 120°C, pendant 5 à 30 minutes.

5 Au terme du dépôt, on obtient un film de faible épaisseur prêt à être utilisé.

L'impression d'une structure stable s'effectue en positionnant, au moyen d'un dispositif approprié, l'ouverture d'une pointe de fibre obtenue selon le procédé décrit précédemment, dans le voisinage immédiat de la surface de la couche comprenant le matériau photosensible, à une distance inférieure à 100
10 nm, et préférentiellement à une distance inférieure à 50 nm, et mieux encore inférieure à 10 nm.

On injecte alors un faisceau lumineux dans la pointe de fibre et on irradie pendant un temps nécessaire pour obtenir la modification topographique locale.

15 La modification topographique locale résulte directement de l'étape d'irradiation et ne nécessite pas d'étape supplémentaire de révélation, comme on peut le voir dans certains documents de l'art antérieur.

Typiquement, les conditions générales d'irradiation sont :

puissance de sortie, au niveau de l'ouverture en extrémité de pointe: 0,1 à
lnW (nanowatt), le temps d'irradiation variant de 1 à 30 secondes.

20 L'un des avantages du procédé selon l'invention est qu'il permet d'effectuer un contrôle précis de la hauteur des plots inscrits en fonction du temps d'irradiation et/ou de la puissance des ondes lumineuses émises sur la couche de matériau comprenant le composé photosensible.

L'invention concerne également un procédé d'impression d'une figure stable
25 représentée par des plots en relief dans une couche d'un matériau comprenant un composé photosensible capable d'induire une modification topographique de ladite couche sous l'effet d'ondes lumineuses émises au travers d'au moins une ouverture telle que définie précédemment, qui se caractérise en ce que

- a) on imprime un premier plot suivant le procédé décrit ci-dessus,
- 30 b) on procède à un déplacement latéral contrôlé de ladite ouverture,
- c) on imprime un autre plot en opérant comme à l'étape a) ci dessus,
- d) on répète les opérations b) et c) de façon à couvrir de plots une surface correspondant à ladite figure.

Généralement, les plots obtenus présentent une hauteur d'au moins 3 nm,
35 préférentiellement de 10 à 50 nm, et une dimension latérale sensiblement identique à la dimension de l'ouverture et deux plots consécutifs sont éloignés de

moins de 200 nm, préférentiellement, de moins de 100 nm, et mieux encore, de moins de 50 nm.

Pour couvrir plus rapidement des surfaces importantes, on peut utiliser avantageusement un masque, constitué par une surface opaque, généralement
5 parallèle à la surface à imprimer, et percée d'une ou plusieurs ouvertures présentant les caractéristiques décrites précédemment.

L'invention présente de nombreux avantages :

En particulier outre ceux déjà précités, l'invention permet d'obtenir des réseaux de plots dont la fluctuation d'altitude, dans la zone d'inscription, reste
10 inférieure à leur hauteur moyenne, ce qui n'avait pu être obtenu dans les réseaux de l'art antérieur.

L'invention trouve des applications dans les domaines les plus divers tels que le stockage d'information sur disques, les marquages fins, biotechnologie, l'électronique moléculaire.

15 Une application particulièrement intéressante se situe dans le domaine des lentilles ophtalmiques.

Il est en effet possible de réaliser des réseaux microstructures , de pas inférieur à 200 nm, pour réaliser des revêtements anti-reflets.

Un tel réseau peut être imprimé directement sur la surface du verre ophtalmique, ou sur la surface d'une partie de moule et transféré lors du moulage
20 du verre.

Une autre application possible est l'impression de marques distinctives, tel qu'un logo, invisible à l'oeil nu, et permettant d'identifier l'origine du verre.

Une autre application possible consiste à effectuer des marquages discrets
25 pour le repérage des verres stockés ou lors de leur processus de fabrication.

Les exemples suivant illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1 :

1) Fabrication d'une fibre optique selon l'invention

On fabrique une fibre optique comportant une portion terminale présentant
30 la forme générale d'une pointe dont l'extrémité présente la forme d'un cône tronqué à partir d'une fibre optique monomode commercialisée par la société 3M et présentant les caractéristiques suivantes :

- diamètre de la fibre, incluant sa couverture plastique de protection 250 micromètres,
- 35 - diamètre de la fibre dénudée : 125micromètres,
- diamètre du cœur : 3,7 micromètres,

- profil des propriétés optiques entre coeur et gaine : type saut d'indice,
- longueur d'onde de coupure : 460 nm.

5 Cette fibre est soumise à un étirement séquentiel à chaud en suivant le procédé général décrit précédemment avec les paramètres suivants

- phase I
- seuil d'étirement $\Delta l_1 = 3$ micromètres
- puissance laser CO₂ : 14 watts
- diamètre du faisceau laser: de l'ordre de 2 mm
- 10 - valeur de la durée d'impulsion de référence $\tau_{ref} : 50$ ms
- valeur de l'incrément $\Delta\tau_1 = 1$ ms
- Phase II
- $\Delta l_C = 3$ micromètres
- $C_r = 1,3$ ms
- 15 - $\alpha = 0,45$
- Phase III
- $D_3 = 15$ micromètres
- Phase IV
- Le seuil de vitesse d'étirement est $V_{es} = 0,002$ m.s⁻¹

20 Le dispositif d'étirement séquentiel qui a été utilisé est décrit plus particulièrement dans la thèse de Philippe Bertrand du 22 janvier 1999, citée précédemment.

Succinctement, la fibre optique est maintenue par pincement entre deux rails, qui coulissent horizontalement sur des cages à billes.

25 Les extrémités des rails sont reliés l'une à l'autre par un fil qui est guidé par des poulies et auquel est suspendu un poids libre, ou tout moyen permettant d'assurer une tension fixe.

30 Le dispositif comprend un laser dont l'alimentation est ajustée par une commande TTL ainsi qu'un dispositif permettant de mesurer l'allongement de la fibre.

Un microscope équipé d'une caméra permet de visualiser la fibre au cours de l'étirage.

Les caractéristiques de la pointe préformée de la fibre obtenue après étirement séquentiel à chaud sont les suivantes :

- 35 Diamètre de l'ouverture : 477 nm
- Angle de cône: 46°

La pointe est ensuite nettoyée 3 minutes dans un mélange sulfochromique placé dans un bac à ultrasons, puis rincée trois minutes dans de l'eau distillée (toujours dans un bac à ultrasons).

Elle est ensuite soumise à une attaque chimique par de l'acide fluorhydrique HF 12 % massique pendant une durée de 2 mn 30 secondes. Puis elle est rincée dans de l'eau distillée et séchée avec de l'isopropanol.

On procède alors à une étape de métallisation consistant à déposer des couches de chrome et d'aluminium par évaporation sous vide secondaire à partir de filaments métalliques chauffés par effet Joule sur la périphérie de la pointe de fibre.

La première couche est une couche d'accrochage de Chrome de 10 nm d'épaisseur déposé sur l'ensemble de la circonférence de la pointe.

Le Chrome est évaporé avec une vitesse de 0,23 nm/s.

Toujours par évaporation, on dépose ensuite une couche d'aluminium de 100 nm d'épaisseur, à une vitesse d'évaporation de 1,82 nm/s.

La pointe est maintenue en rotation pendant le dépôt des couches

- vitesse de rotation azimutale : 1 tour/sec

- vitesse de rotation axiale : 5 tours/sec

On obtient alors la fibre optique prête à l'emploi.

La taille de l'ouverture de la pointe de fibre est de l'ordre de 55 nm. 2) Fabrication des échantillons photosensibles

L'échantillon est une couche mince déposée sur un substrat de verre.

La couche est obtenue par voie sol/gel.

2.1 - Préparation du sol

Les réactifs de départ sont les suivants :

- 0,207 g de Si-DRI, soit $3,68 \times 10^{-4}$ mole;

- 0,307 g de Si-K, soit $7,37 \times 10^{-4}$ mole ;

- $1,2 \text{ cm}^3$ de THF, ou tétrahydrofuranne, solvant organique des alcoxydes utilisés ;

- $0,041 \text{ cm}^3$ de TEOS, soit $1,84 \times 10^{-4}$ mole ;

- $0,093 \text{ cm}^3$, soit $5,15 \times 10^{-3}$ mole, de solution aqueuse à pH=1, ajusté par addition d'acide chlorhydrique.

Les composé Si-DR1, puis le composé Si-K, qui se présentent sous forme de poudre, sont pesés dans un pilulier.

On ajoute ensuite à l'air libre le solvant (THF), et la solution est homogénéisée par agitation magnétique.

Puis, le TEOS ainsi que l'eau acidifiée sont additionnés, et le mélange est remplacé sous agitation magnétique à l'abri de la lumière pendant deux heures.

Au terme de l'hydrolyse, on neutralise le milieu en ajoutant $0,0987 \text{ cm}^3$ de pyridine soit $1,22 \times 10^{-3}$ mole.

5 Afin de diminuer la viscosité du sol formé, on incorpore $0,5 \text{ cm}^3$ de solvant (THF).

On réalise ensuite une filtration du sol (diamètre des pores du filtre: $0,45 \mu\text{m}$), puis on ajoute un tensioactif à $2,5 \text{ ‰}$ en masse.

10 Le sol est ensuite prêt à être déposé (solution mère de concentration notée C_0).

2.2 - Dépôt des couches :

Les dépôts sont effectués par centrifugation sur substrats de verre (lames de microscope préalablement nettoyées), pendant une durée de 20 s.

15 Au cours de la rotation, le processus de condensation se poursuit, le solvant s'évapore, et il reste au final une couche mince dont l'épaisseur dépend de la vitesse de rotation et de la concentration du sol utilisé. L'épaisseur varie typiquement entre 10 nm et environ $1 \mu\text{m}$; elle est déterminée grâce à un profilomètre.

Ajustement de l'épaisseur de la couche :

20 Un dépôt de la solution mère avec une vitesse de rotation de 3000 tours/mn permet d'obtenir un échantillon d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Pour obtenir des couches d'épaisseurs inférieures, on procède à la dilution de la solution mère et on augmente la vitesse de centrifugation.

25 Le tableau ci-dessous donne la correspondance entre la dilution de la solution mère et l'épaisseur de l'échantillon obtenu pour une vitesse de rotation fixée à 6000 tours/nm.

| Composition | Obtention | Concentration | Epaisseur (dépôt 20s, 6000 trs/mm) |
|-------------|--|------------------|---------------------------------------|
| A | Solution mère | C_0 | 850 nm |
| B | 0,3 cm ³ A 0,3 cm ³ THF | $\frac{C_0}{2}$ | 323 nm |
| C | 0,3 cm ³ B 0,3 cm ³ THF | $\frac{C_0}{4}$ | 137 nm |
| D | 0,3 cm ³ C 0,3 cm ³ THF | $\frac{C_0}{8}$ | 45 nm |
| E | 0,3 cm ³ D 0,3 cm ³ THF | $\frac{C_0}{16}$ | 22 nm |
| F | 0,3 cm ³ E 0,3 cm ³ THF | $\frac{C_0}{32}$ | 12 nm |
| G | 0,3 cm ³ B 0,3 cm ³ THF | $\frac{C_0}{64}$ | 5 nm |

Les mesures d'épaisseur sont effectuées après avoir placé l'échantillon fraîchement déposé dix minutes à l'étuve à 100°C pour achever le processus de condensation et évaporer le solvant résiduel.

L'échantillon correspondant à E est utilisé pour la suite de la mise en œuvre du procédé de l'invention.

3) - Inscription de structures stables en relief

Dispositif utilisé

Le dispositif utilisé est représenté en figure 7.

On utilise un laser Argon-Krypton(1) à la longueur d'onde de 568, 2 nm (raie jaune du Krypton) générant un faisceau laser(3).

En sortie du laser(1) une densité optique(2) ou filtre neutre G4, d'épaisseur 2 mm, est insérée. Le faisceau laser (3) traverse la densité optique (2) puis est réfléchi par un miroir(4), traverse une lame quart d'onde(5) qui transforme la polarisation rectiligne verticale issue du laser(1) en une polarisation circulaire, elle-même envoyée sur un filtre polariseur (6). Le filtre(6) est typiquement un polariseur Polaroid modèle HN22.

En sortie du polariseur(6), le faisceau contacte un miroir (7) qui le dirige vers une lentille de focalisation (8) ($f' = 10$ mm).

Le faisceau va ensuite être injecté dans une fibre optique (10), préparé lors de l'étape 1 ci dessus et présentant une extrémité (11) ayant une pointe amincie et métallisée périphériquement:

5 En sortie de lentille, le faisceau traverse un connecteur (9) correspondant à l'extrémité non modifiée de la fibre optique (10).

La fibre optique (10) traverse une tête de microscope (12) contenant deux tubes piézoélectriques non représentés qui permettent d'assurer le déplacement, dans les 3 directions de l'espace, de l'extrémité (11) de la pointe de fibre optique amincie et métallisée périphériquement (10).

10 Un tel système piézoélectrique est décrit précisément dans la thèse de Philippe Bertrand précitée.

Le faisceau lumineux issu de l'ouverture , non représentée, à l'extrémité (11) de la pointe de fibre traverse alors l'échantillon (13) préparé lors de l'étape 2) ci-dessus.

15 Puis le faisceau lumineux est collecté par un objectif de microscope (14) typiquement un objectif Zeiss, « Epiplan » LD20x/0.40 et détectée par un photomultiplicateur (16), typiquement Hamamatsu R943 Ga-As 10 étages, équipé d'un analyseur de polarisation (15).

Inscription d'un réseau

20 L'échantillon est disposé comme indiqué dans la figure 7 à une distance de 5 nm de la pointe de fibre (11).

Au préalable, on effectue un premier balayage pour contrôler la propreté de la surface de la couche sur laquelle va être inscrit le réseau.

25 Pour cela , l'ouverture à l'extrémité de la pointe est maintenue à une distance de 5 nm et l'on effectue un balayage dans un plan.

Une surface de $2\mu\text{m}^2$ destinée à être imprimée est alors contrôlée.

Ensuite, en agissant sur le système piézo-électrique, on positionne la pointe au dessus d'un point déterminé de la surface balayée(position d'origine).

30 On effectue ensuite un déplacement de la pointe dans deux directions x, y perpendiculaires, dans un plan parallèle à la surface de la couche, et en maintenant l'ouverture à une distance de 5 nm de la surface de la couche.

On imprime une première ligne de plots en injectant, pendant deux secondes pour chaque plot, un faisceau lumineux donnant une puissance en sortie de pointe, au niveau de l'ouverture, de 170 pW.

35 Entre chaque impulsion lumineuse, la pointe est déplacé suivant l'axe x d'une distance de 116 nm.

Après l'impression de la première ligne, la pointe est disposée à nouveau à sa position d'origine et l'on effectue ensuite un déplacement suivant l'axe y de 136 nm, puis on imprime une nouvelle ligne de plots.

L'opération est répétée jusqu'à l'obtention du réseau sur l'ensemble de la surface à imprimer.

Sur le réseau final, les plots inscrits ont en moyenne une hauteur de 5 nm et une largeur à mi-hauteur de 55 nm.

Le réseau inscrit est représenté en figure 8.

80 plots sont inscrits dans une zone de $1 \mu\text{m}^2$, sans asservissement de la puissance lumineuse et on constate que la fluctuation d'altitude est de 4 nm pour une hauteur moyenne des plots de 5 nm.

Le plot central a volontairement été oublié de manière à montrer que l'inscription de l'ensemble des plots ne perturbe pas la zone centrale non illuminée.

EXEMPLE 2 :

On imprime un réseau de plots suivant le procédé décrit dans l'exemple 1, avec un déplacement de 200 nm de la pointe, suivant l'axe x, entre chaque impression, et en augmentant le temps d'irradiation (de 5 à 35 secondes par pas de 5 secondes) pour une puissance moyenne en sortie de pointe fixée.

La figure 9 représente la vue en coupe du réseau obtenu, suivant l'une des lignes du réseau de plots.

On constate que la hauteur des plots est directement proportionnelle au temps d'irradiation.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'impression locale d'une structure stable en relief comprenant une étape d'émission d'ondes lumineuses de polarisation appropriée sur une
5 couche d'un matériau comprenant un composé photosensible capable d'induire une modification topographique de ladite couche sous l'effet desdites ondes lumineuses, caractérisé en ce que l'on émet lesdites ondes lumineuses de polarisation appropriées sur ladite couche à travers une ouverture de dimension maximale inférieure ou égale à 100 nm, périphériquement délimitée par une zone
10 opaque empêchant une propagation des ondes lumineuses en dehors de ladite ouverture, ladite couche présentant une surface située à une distance inférieure ou égale à 100 nm de ladite ouverture.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite ouverture a une dimension inférieure ou égale à 60 nm.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que lesdites ondes lumineuses de polarisation appropriée émises à travers ladite ouverture sont transmises par une fibre optique comportant une portion terminale présentant la forme générale d'une pointe à l'extrémité de laquelle se situe ladite ouverture.

20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'extrémité de la pointe présente la forme d'un cône tronqué, délimité par une face globalement plane et une surface périphérique.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite ouverture constitue la face globalement plane du cône tronqué.

25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la zone opaque est la surface périphérique du cône.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la surface périphérique a été rendue opaque par dépôt d'au moins une couche métallique.

30 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dépôt est effectué sous vide.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'épaisseur totale de la (ou des) couche(s) métallique(s) varie de 50 à 200 nm.

35 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisé, en ce que l'on dépose une première couche à base de chrome puis une couche à base d'aluminium.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la couche à base de chrome présente une épaisseur de 2 à 20 nm et la couche à base d'aluminium une épaisseur de 50 à 180 nm.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisé en ce que la portion terminale de la fibre optique présente la propriété de conserver les caractéristiques de polarisation des ondes lumineuses propagatives.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la portion terminale de la fibre optique a été obtenue par étirement séquentiel à chaud.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, après l'étirement séquentiel à chaud, la portion terminale de la fibre optique a subi une attaque chimique isotrope.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite couche comprenant le matériau photosensible présente une épaisseur inférieure à 50 nm.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la surface de ladite couche est située à une distance inférieure ou égale à 50 nm de ladite ouverture.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé photosensible est un composé subissant une isomérisation cis/trans ou trans/cis sous l'effet d'ondes lumineuses de polarisation appropriée.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé photosensible est attaché par une liaison covalente avec le matériau de la couche dans laquelle on imprime la structure stable en relief.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la liaison covalente se fait par l'intermédiaire d'une chaîne à propriétés flexibilisantes.

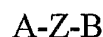
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la chaîne à propriétés flexibilisantes comprend au moins un groupe uréthane.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce que le composé photosensible est un composé comprenant un groupement azobenzène.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau de la couche dans laquelle on imprime la structure comporte une matrice polysiloxane.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que la matrice polysiloxane est obtenue par voie sol/gel à partir d'une composition d'hydrolysats de précurseurs silanes.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que la matrice polysiloxane est obtenue par polymérisation d'une composition comprenant un hydrolysats d'au moins un précurseur de formule :

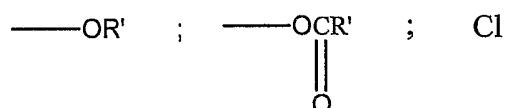


dans laquelle :

A représente un groupe azobenzène ou un dérivé substitué de celui-ci,

10 Z est une chaîne hydrocarbonée divalente interrompue par au moins un groupe uréthane,

B est un groupement $-\text{Si R}_{(3-n)}(\text{X})_n$, n varie de 2 à 3 dans laquelle X représente un groupe hydrolysable tel



15

R et R' identiques ou différents, désignent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,

et un hydrolysats d'au moins un précurseur de formule $\text{R}_{(4-a)}\text{Si}(\text{X})_a$

dans laquelle a varie de 2 à 4 et X a la même signification que ci-dessus.

20 25. Procédé selon la revendication 24, dans laquelle R' désigne C_2H_5 , a = 4 et n = 3.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, caractérisé en ce que la composition comprend un hydrolysats d'un précurseur de formule :

A'-Z'-B' dans laquelle :

25 A' est un groupement hydrocarboné cyclique comportant éventuellement un hétéroatome intracyclique,

Z' est une chaîne hydrocarbonée divalente comprenant au moins un groupement uréthane,

30 B' est un groupement de formule $-\text{SiR}_{(3-a)}\text{X}_n$, dans laquelle X, R et n ont la même signification que dans la revendication 24.

27. Procédé d'impression d'une figure stable représentée par des plots en relief dans une couche d'un matériau comprenant un composé photosensible capable d'induire une modification topographique de ladite couche sous l'effet d'ondes lumineuses émises au travers d'au moins une ouverture telle que définie dans la revendication 1, caractérisé en ce que :

35

1) on imprime un premier plot en opérant selon le procédé de la revendication 1 ou 2,

2) on procède à un déplacement latéral contrôlé de ladite ouverture,

3) on imprime un autre plot en opérant comme à l'étape 1 ci-dessus,

5 4) on reproduit les opérations 2 et 3 de façon à couvrir de plots une surface correspondant à ladite figure.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que la dimension de chacun des plots est sensiblement identique à la dimension de l'ouverture.

29. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que la distance
10 entre deux plots est inférieure à 200 nm, préférentiellement inférieure à 100 nm, et mieux encore inférieure à 50 nm.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisé en ce que les plots présentent une hauteur d'au moins 3 nm, préférentiellement comprise entre 10 et 50 nm.

15 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, caractérisé en ce que la hauteur des plots est contrôlée par le temps d'irradiation et/ou l'intensité des ondes lumineuses émises sur le matériau.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 31 caractérisé en ce que les ondes lumineuses sont émises à travers un masque opaque dans
20 lequel sont aménagées lesdites ouvertures et l'étape 2) est supprimée.

33. Procédé de fabrication d'une fibre optique utilisable comme sonde de champ proche, selon lequel :

1) on procède à un étirement séquentiel à chaud de la fibre optique pour provoquer un amincissement de celle-ci jusqu'à sa rupture et l'obtention d'une
25 fibre dont la portion terminale possède la forme générale d'une pointe dont l'extrémité présente la forme d'un cône tronqué délimité par une face globalement plane et une surface périphérique,

2) on procède à une attaque chimique isotrope de la pointe de fibre,

30 caractérisé en ce qu'on rend opaque la surface périphérique du cône tronqué, la face globalement plane constituant une ouverture, pour le passage d'ondes lumineuses, de dimension maximale de 100 nm.

34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que l'attaque chimique isotrope de la pointe de fibre est effectuée par un acide, préférentiellement par l'acide fluorhydrique HF.

35. Procédé selon la revendication 33 ou 34, caractérisé en ce que la surface périphérique du cône tronqué est rendue opaque par dépôt d'au moins une couche métallique.

5 36. Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que le dépôt de la ou des couche(s) métallique(s) est effectué sous vide, en présence d'une source de métallisation.

10 37. Procédé selon la revendication 34 ou 35, caractérisé en ce que, au cours du dépôt d'au moins une couche métallique, la fibre optique est orientée vis-à-vis de la source de métallisation de façon à éviter le dépôt de métal sur la face globalement plane du cône tronqué.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 36 ou 37, caractérisé en ce que la portion terminale de la fibre optique est soumise à une rotation autour de son axe et à une rotation autour de l'axe porté par la direction moyenne du flux d'évaporation.

15 39. Fibre optique utilisable comme sonde de champ proche comportant une portion terminale possédant la forme générale d'une pointe dont l'extrémité présente la forme d'un cône tronqué délimité par une surface périphérique et une face globalement plane définissant une ouverture pour le passage d'ondes lumineuses, ladite portion terminale conservant les propriétés de polarisation des
20 ondes lumineuses propagatives, caractérisée en ce que la face globalement plane a une dimension maximale de 100 nm et ladite surface périphérique du cône tronqué est opaque.

25 40. Fibre optique selon la revendication 39, caractérisée en ce que le cône tronqué présente un angle au sommet variant de 30 à 70°, préférentiellement de 40 à 70°.

1/3

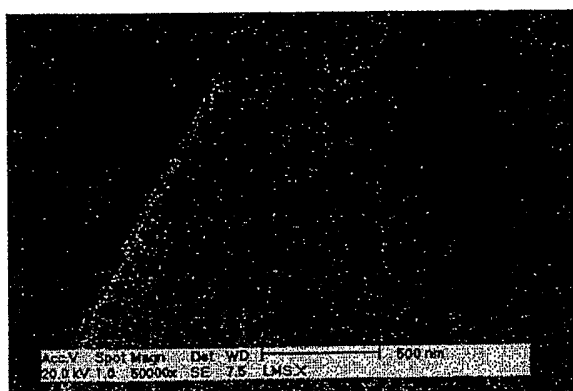


FIGURE 1

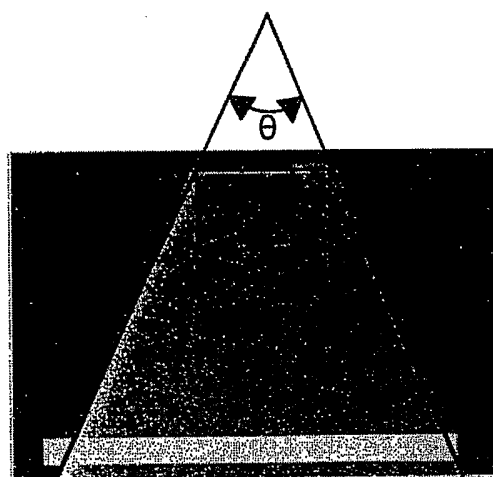


FIGURE 2

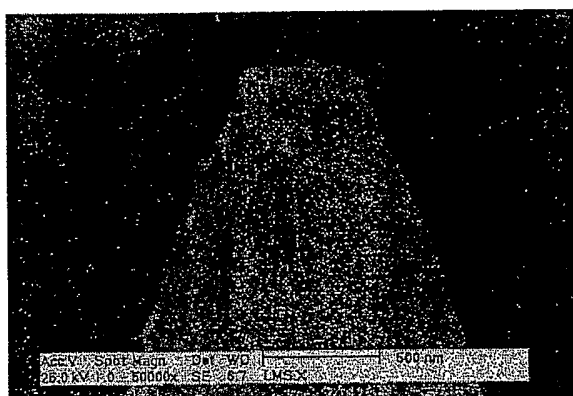


FIGURE 3

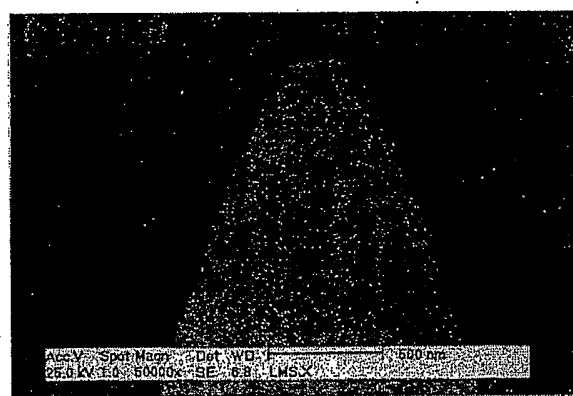


FIGURE 4

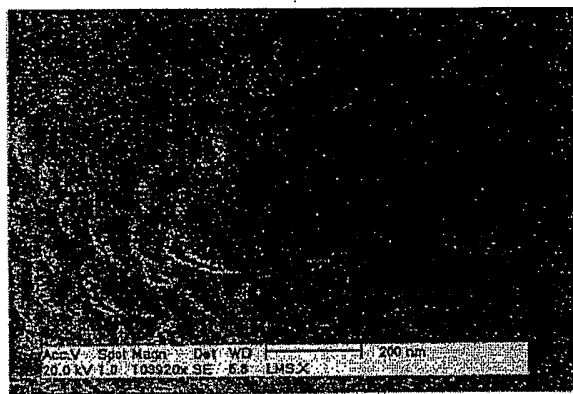


FIGURE 5

FIGURE 6

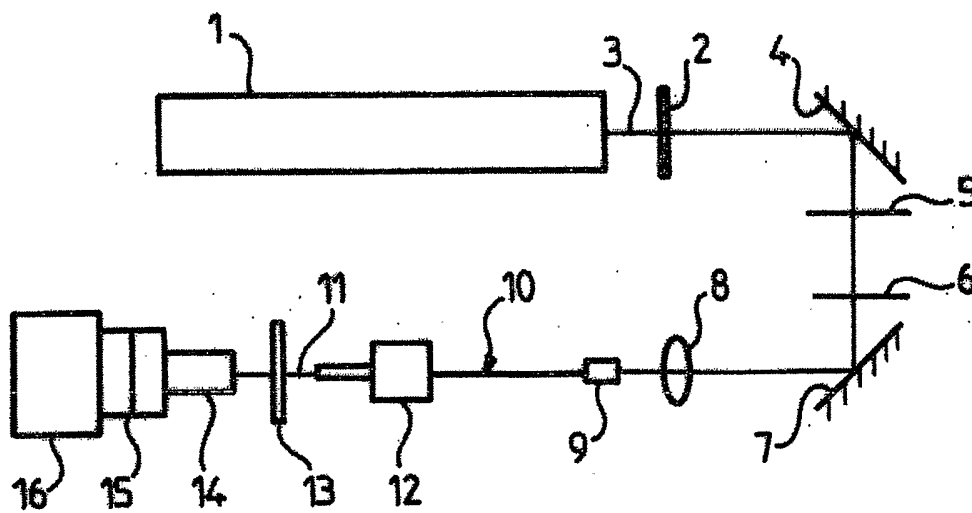


FIGURE 7

3/3

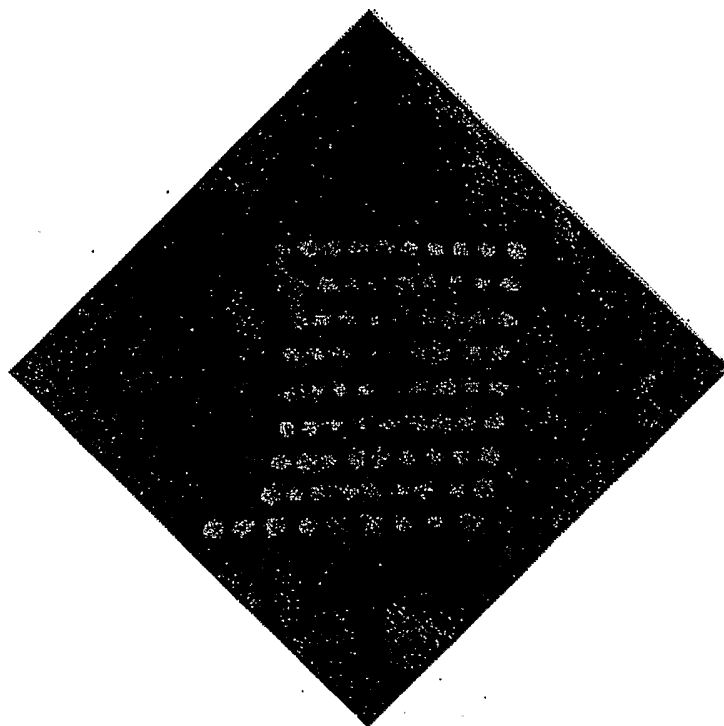


FIGURE 8

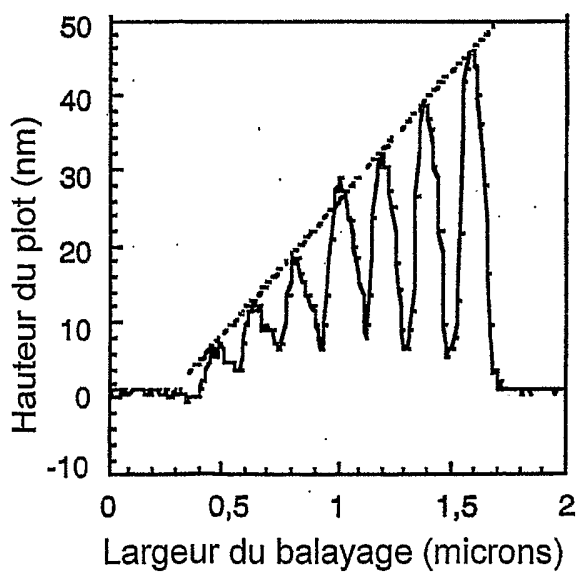


FIGURE 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/02698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G03F7/20 G02B6/255

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G03F G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 January 1997 (1997-01-31) -& JP 08 248641 A (OLYMPUS OPTICAL CO LTD), 27 September 1996 (1996-09-27) abstract figures | 1-8, 27-29, 39 |
| Y | --- | 33-37 |
| X | EP 0 880 078 A (CANON KK) 25 November 1998 (1998-11-25) column 17, line 16 -column 22, line 3 figures 16-20 | 1-8, 27-29, 39 |
| Y | US 5 608 831 A (PAN JING-JONG) 4 March 1997 (1997-03-04) column 4, line 12 -column 5, line 12 figure 4 | 33-37 |
| | -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2002

Date of mailing of the international search report

04/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Aguilar, M.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02698

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 4 880 496 A (LEWIS AARON ET AL) 14 November 1989 (1989-11-14) column 2, line 19 -column 3, line 35 figure 1 --- | 1,27,39 |
| A | EP 0 419 369 A (SPIRAL RECH & DEV) 27 March 1991 (1991-03-27) column 7, line 14 -column 12, line 48 figure 1 ----- | 1,27 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02698

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|-------------------------|------------------|
| JP 08248641 | A | 27-09-1996 | NONE | |
| EP 0880078 | A | 25-11-1998 | JP 10326740 A | 08-12-1998 |
| | | | JP 10326741 A | 08-12-1998 |
| | | | JP 10326742 A | 08-12-1998 |
| | | | JP 11176736 A | 02-07-1999 |
| | | | EP 0880078 A2 | 25-11-1998 |
| | | | US 2001042838 A1 | 22-11-2001 |
| US 5608831 | A | 04-03-1997 | US 5551968 A | 03-09-1996 |
| | | | US 5371816 A | 06-12-1994 |
| | | | US 5267340 A | 30-11-1993 |
| | | | US 5117473 A | 26-05-1992 |
| | | | US 5016963 A | 21-05-1991 |
| | | | US 5562839 A | 08-10-1996 |
| US 4880496 | A | 14-11-1989 | IL 83038 A | 16-08-1991 |
| | | | DE 3822099 A1 | 20-04-1989 |
| | | | GB 2208185 A ,B | 08-03-1989 |
| EP 0419369 | A | 27-03-1991 | FR 2652423 A1 | 29-03-1991 |
| | | | AT 165675 T | 15-05-1998 |
| | | | AU 6416890 A | 18-04-1991 |
| | | | BR 9007682 A | 07-07-1992 |
| | | | CA 2066586 A1 | 23-03-1991 |
| | | | CN 1052559 A | 26-06-1991 |
| | | | DD 297721 A5 | 16-01-1992 |
| | | | DE 69032277 D1 | 04-06-1998 |
| | | | DE 69032277 T2 | 17-12-1998 |
| | | | EP 0419369 A1 | 27-03-1991 |
| | | | FI 921211 A | 20-03-1992 |
| | | | WO 9104513 A1 | 04-04-1991 |
| | | | HU 62100 A2 | 29-03-1993 |
| | | | JP 5504655 T | 15-07-1993 |
| | | | NO 921096 A | 19-03-1992 |
| | | | OA 9538 A | 15-11-1992 |
| | | | US 5384464 A | 24-01-1995 |
| | | | ZA 9007560 A | 31-07-1991 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 02/02698

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G03F7/20 G02B6/255

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 G03F G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 janvier 1997 (1997-01-31) -& JP 08 248641 A (OLYMPUS OPTICAL CO LTD), 27 septembre 1996 (1996-09-27) abrégé figures | 1-8, 27-29, 39 |
| Y | --- | 33-37 |
| X | EP 0 880 078 A (CANON KK) 25 novembre 1998 (1998-11-25) colonne 17, ligne 16 -colonne 22, ligne 3 figures 16-20 | 1-8, 27-29, 39 |
| Y | --- | 33-37 |
| Y | US 5 608 831 A (PAN JING-JONG) 4 mars 1997 (1997-03-04) colonne 4, ligne 12 -colonne 5, ligne 12 figure 4 | 33-37 |
| | --- | -/-- |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 novembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/12/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Aguilar, M.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/02698

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | US 4 880 496 A (LEWIS AARON ET AL) 14 novembre 1989 (1989-11-14) colonne 2, ligne 19 -colonne 3, ligne 35 figure 1 ----- | 1,27,39 |
| A | EP 0 419 369 A (SPIRAL RECH & DEV) 27 mars 1991 (1991-03-27) colonne 7, ligne 14 -colonne 12, ligne 48 figure 1 ----- | 1,27 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 02/02698

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|--|
| JP 08248641 | A | 27-09-1996 | AUCUN | |
| EP 0880078 | A | 25-11-1998 | JP 10326740 A JP 10326741 A JP 10326742 A JP 11176736 A EP 0880078 A2 US 2001042838 A1 | 08-12-1998 08-12-1998 08-12-1998 02-07-1999 25-11-1998 22-11-2001 |
| US 5608831 | A | 04-03-1997 | US 5551968 A US 5371816 A US 5267340 A US 5117473 A US 5016963 A US 5562839 A | 03-09-1996 06-12-1994 30-11-1993 26-05-1992 21-05-1991 08-10-1996 |
| US 4880496 | A | 14-11-1989 | IL 83038 A DE 3822099 A1 GB 2208185 A , B | 16-08-1991 20-04-1989 08-03-1989 |
| EP 0419369 | A | 27-03-1991 | FR 2652423 A1 AT 165675 T AU 6416890 A BR 9007682 A CA 2066586 A1 CN 1052559 A DD 297721 A5 DE 69032277 D1 DE 69032277 T2 EP 0419369 A1 FI 921211 A WO 9104513 A1 HU 62100 A2 JP 5504655 T NO 921096 A OA 9538 A US 5384464 A ZA 9007560 A | 29-03-1991 15-05-1998 18-04-1991 07-07-1992 23-03-1991 26-06-1991 16-01-1992 04-06-1998 17-12-1998 27-03-1991 20-03-1992 04-04-1991 29-03-1993 15-07-1993 19-03-1992 15-11-1992 24-01-1995 31-07-1991 |