HAL
open science

Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques

Amanda Martinez-Gil

To cite this version:

Amanda Martinez-Gil. Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT : . tel-00012192

HAL Id: tel-00012192

https://theses.hal.science/tel-00012192

Submitted on 28 Apr 2006

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

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

N^o D'ORDRE : 8176

UNIVERSITE PARIS-SUD XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE DE DOCTORAT

présentée pour obtenir

**LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI, ORSAY**

par

Amanda MARTINEZ-GIL

Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques

Soutenue publiquement le 14 décembre 2005 devant le jury composé de

M. Bernard AGIUS	Président du jury
M. Jean-François BOBO	Rapporteur
M. Christophe CARDINAUD	Rapporteur
Mme Margrit HANBÜCKEN	
M. Bernard MERCEY	

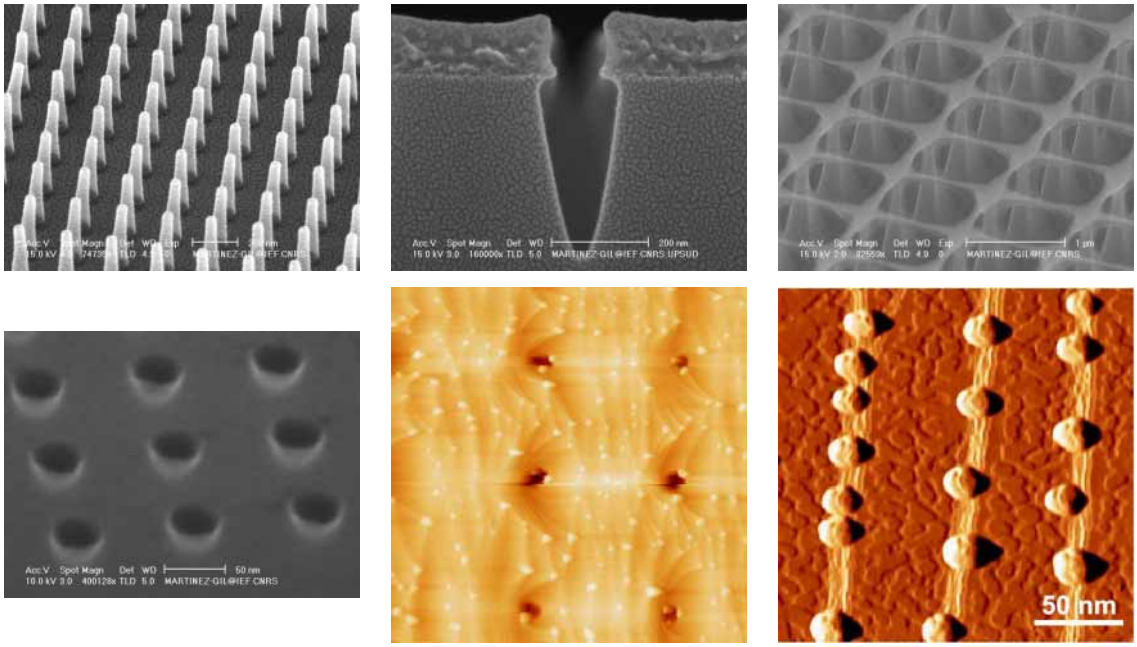
Directeur de thèse : M. Bernard BARTENLIAN

Institut d'Electronique Fondamentale, IEF - UMR CNRS 8622
Université Paris XI, Bât. 220 - 91405 Orsay cedex, France

Manuscrit :

· rédigé sous LaTeX avec la classe thloria,

· consultable et téléchargeable à l'adresse suivante : http ://tel.ccsd.cnrs.fr/tel-00012192



Remerciements

J'aimerais remercier par ces quelques lignes toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont permis à cette thèse d'avoir lieu, tant d'un point de vue humain que d'un point de vue scientifique.

Tout d'abord, je remercie tous les professeurs qui, au cours de mes études, m'ont donné les outils et les connaissances qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Je pense surtout à Monsieur Bousquet qui m'a communiqué sa passion pour la Physique. MERCI ;o)

La thèse est une période exigeante qui nécessite énormément d'investissement personnel dont on n'entrevoit rarement la fin, sauf le jour de la soutenance... Je tiens donc à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes bienveillantes qui m'ont aidée, soutenue, conseillée, encouragée et que j'ai eu la chance de rencontrer pendant cette aventure scientifique et humaine. Je tiens donc à remercier chaleureusement :

- ⋆ Jean-François Bobo et Christophe Cardinaud d'avoir lu, complété et jugé ce travail, ainsi que Margrit Hanbücken, Bernard Agius et Bernard Mercey d'avoir accepté de faire partie du jury.
- ⋆ Bernard Bartenlian de m'avoir proposé ce sujet de thèse qui n'aurait su mieux me convenir, d'avoir relu et corrigé ce manuscrit et de m'avoir défendu à plusieurs occasions.
- ⋆ Xavier Le Roux de m'avoir fait partager son expérience, son expertise dans de nombreux domaines (lithographie, gravure, technologie salle blanche...) toujours avec sympathie, d'avoir relu et corrigé ce manuscrit et, surtout, de son Amitié.
- ⋆ Gwénaëlle Julié, Claude Gousset, René Laval, Benoît Bélier, Véronique Mathet, Abdel Aassime, José Palomo, David Bouville, Marie-Paule Montembault, Jean-Luc Perrossier... tout le personnel de la CTU Minerve de m'avoir formée aux équipements de la salle blanche, de les avoir installés, entretenus au quotidien pour qu'ils fonctionnent, d'avoir été présents pour discuter avec moi et de m'avoir fait partager leur expérience.
- ⋆ Antoine Pallandre de m'avoir aidé à de nombreuses reprises et sans restriction, de m'avoir donné ses petits trucs en lithographie électronique qui m'ont permis de gagner beaucoup de nanomètres, d'avoir relu et corrigé ce manuscrit et, surtout, de son Amitié.
- ⋆ Jean-Luc Cercus de m'avoir encouragé à mettre en place le plan d'expériences, de m'avoir passé de la documentation pour le faire et de son Amitié.
- ⋆ Thomas Maroutian d'avoir remis en marche le bâti de croissance et le STM sous ultravide, de m'y avoir gentiment formée, d'avoir participé aux travaux présentés dans ce manuscrit et de sa sympathie.
- ⋆ Alberto Rota d'avoir participé aux travaux présentés dans ce manuscrit et de sa sympathie.
- ⋆ Anne-Marie Haghiri de m'avoir fait partager son expertise en lithographie électronique, de ses encouragements et de ses conseils de chercheuse expérimentée.
- ⋆ Jean-Paul Grandchamp de m'avoir conseillée pour les gravures et d'avoir lu et corrigé le chapitre "gravure" de ce manuscrit.
- ⋆ Stanislas Rohart de m'avoir gentiment expliqué la simulation Kinetic Monte Carlo.
- ⋆ Guillaume Agnus d'avoir participé aux travaux présentés dans ce manuscrit.
- ⋆ Dominique Debarre d'avoir accepté de procéder à des mesures AFM sur certains de nos échantillons.

⋆ Ludovic Douillard d'avoir effectué des caractérisations LEEM sur quelques échantillons de Si.
⋆ Vinh Le Thanh d'avoir répondu à mes questions sur le nettoyage et l'hydrogénation du Si.
⋆ Vincent Repain et Sylvie Rousset de m'avoir aidée dans ma démarche de recherche d'ATER et de l'excellence de leurs travaux de recherche.
⋆ Robert Megy de ses encouragements constants, des balades au bords de l'Yvette les jours d'été et de son Amitié.

Ce travail de thèse s'étant déroulé à l'Institut d'Electronique Fondamentale, je tiens aussi à remercier tout le personnel de l'IEF de m'avoir accueillie, notamment les personnes des départements MMS et NST que j'ai côtoyées quotidiennement et avec qui j'ai partagé de bons moments. Ces remerciements seraient incomplets sans parler de bons moments passés avec les personnes suivantes : Jana, Jaroslav, Ludmila, Lise, Mohamed B., Wissem, Mohamed K., Mickaël, Benoît, Matthieu H., Matthieu R., Laurent J., Thomas A., Rita, Fenglei, Joo Von, Jose Luis, Arnaud,... et j'en oublie certainement.

Parallèlement à mes activités de recherche, j'ai eu la chance d'enseigner. Ces enseignements n'auraient pas été aussi agréables sans les personnes suivantes que je souhaite remercier :
⋆ Stéphane Poujouly de m'avoir constamment encouragée et soutenue avec son sourire et sa bonne humeur, et de son Amitié.
⋆ Bernard Hoffmann de nos sympathiques discussions et de son Amitié.
⋆ Mickaël Hilaret et Fabien Parrain de leur sympathie.
⋆ Philippe Guérineau, Sid-Ahmed, Charbel, Stéphane Dujardin, Jacques Rossignol, Nicolas Wilkie-Chancellier et Loïc Martinez de leur sympathie.
⋆ tous les étudiants que j'ai eu l'occasion de former à l'IUT de Cachan et à l'IUT de Cergy-Pontoise.
⋆ tout le personnel du département GEII des IUT de Cachan et de Cergy-Pontoise que j'ai cotôyé.

Ma plus belle découverte durant cette thèse aura été l'Amitié de Cécile. Je te remercie de ton sourire, ta chaleur, ton soutien,... de ce que tu es. Je te remercie aussi de m'avoir fait rencontrer Miguel et Yohann que je remercie de leur Amitié. Je vous remercie des excellents et inoubliables moments passés ensemble, notamment à Trets.

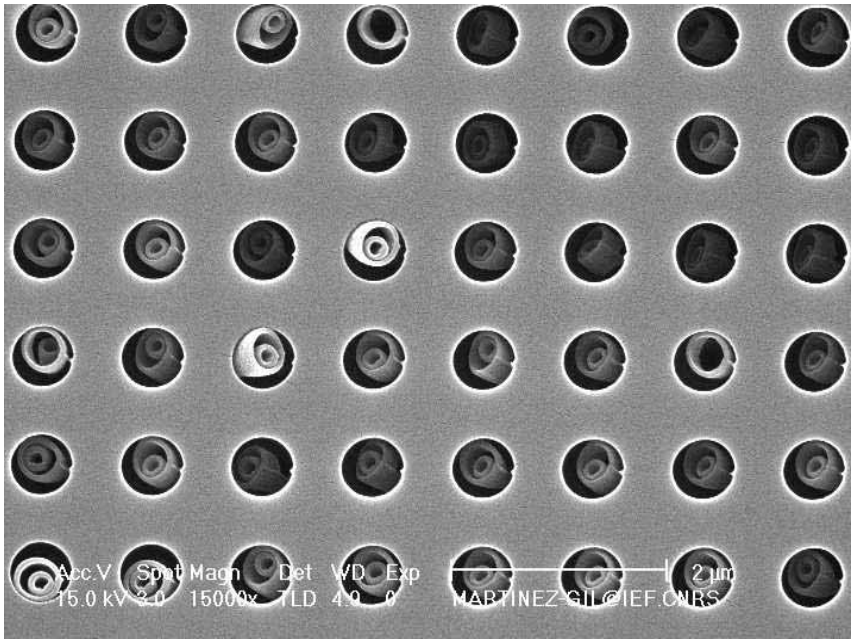
Je veux également remercier Séverine de son Amitié constante ainsi que les copains de l'INSA : Olivier, Guilhem, Véronique, Philippe, Pierre-Yves, Maxime, Valérie et Vincent, Marianne,....

Du fond du coeur, je remercie ma famille (mes ancêtres inclus) qui m'a toujours soutenue et qui a toujours veillé sur moi. J'exprime donc toute ma reconnaissance à :
♡ ma Maman de son Amour et de sa bienveillance.
♡ mon Père de m'avoir toujours encouragé à aller plus loin, repousser les limites que je me fixais.
♡ Manuel, mon P'tit Frère, de m'avoir ouvert la voie à plusieurs reprises, de m'avoir défendue, de m'avoir accompagnée au cours de photo, de son soutien, de son Amour, de ses conseils et de son Art.
♡ Eva, ma P'tite Soeur, de sa beauté, de son sourire, de son chant, de sa joie de vivre, de ses conseils et de son Amour. Excuse-moi de ne pas avoir été toujours là.

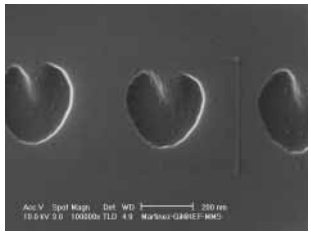
Finalement, je remercie tendrement Mon Amoureux sans qui je n'y serais jamais arrivé. Merci de prendre soin de moi et de m'envelopper d'autant d'Amour.♡♡

PS1 : J'espère n'avoir oublié personne. Si c'est le cas, je m'en excuse auprès des personnes concernées.

PS2 : Désolée, pour cette présentation peu conviviale sous forme de liste mais la reprographie attend ce manuscrit...



A la Vie, à l'Amour,
A l'Autre, aux Rencontres, au Respect, à la Tolérance,
A la Nature, à la Science, à l'Emerveillement,
A toute ma Petite Famille, à mon Amoureux et à mes Amis.



Le respect ne peut exister que s'il est réciproque ;o)

Table des matières

Introduction générale **1**

Chapitre 1
Méthode d'auto-organisation de nanostructures métalliques sur surfaces de Si

1.1 Intérêt des nanostructures magnétiques 6
1.1.1 Mémoires magnétiques à média continu 7
1.1.2 Vers les mémoires magnétiques à média discret 8
1.1.3 Assemblée de nanostructures magnétiques 9
1.2 Réalisation de nanostructures : approches habituelles 10
1.2.1 Approche *top-down* 10
1.2.2 Approche *bottom-up* 12
1.2.3 Bilan 13
1.3 De l'auto-assemblage à l'auto-organisation par structuration de surface . . . 13
1.3.1 Structuration naturelle 15
1.3.2 Structuration artificielle 17
1.3.3 Structuration naturelle et artificielle 17
1.4 Structuration des surfaces de Si pour la croissance auto-organisée de nanostructures d'Au 19

Bibliographie **23**

Partie I Structuration de surface par litho-gravure

Chapitre 2
Lithographie électronique

2.1 Principe de la lithographie 30
2.1.1 Dépôt de la résine 31

2.1.2 Reproduction du motif dans la résine 32
2.1.3 Le développement 32
2.1.4 Le transfert du motif 33
2.2 Les principales méthodes de lithographie : comparatif 34
2.3 Choix de la lithographie électronique 37
2.3.1 Génération du faisceau d'électrons 38
2.3.2 Exposition du motif 39
2.3.3 Interaction électrons-résine : exposition de la résine 50
2.3.4 Résine et développement 69
2.4 Réalisation et optimisation 89
2.4.1 Réglages du MEB pour les lithographies 90
2.4.2 Taille de champ et problème de Moiré 92
2.4.3 Dessin de motifs circulaires 93
2.4.4 Motifs circulaires : surfaces circulaires, *circle* 94
2.4.5 Motifs circulaires : série de cercles concentriques, *SPL circle* 94
2.4.6 Motifs circulaires : point d'insolation, *dot* 96
2.5 Conclusion 104

Bibliographie **107**

Chapitre 3
Gravure Ionique Réactive (RIE)

3.1 Principe et méthodes de gravure 114
3.1.1 Les caractéristiques d'une gravure 114
3.1.2 Différentes méthodes de gravure 116
3.1.3 Méthodes de gravure sèche assistées par plasma 119
3.2 La gravure ionique réactive (RIE) 124
3.2.1 Dispositif de RIE 124
3.2.2 Principe de la RIE 125
3.2.3 Qualité d'une gravure plasma 133
3.2.4 Influence des paramètres ajustables de la RIE 140
3.3 Premières optimisations de gravure 145
3.3.1 Gravures isotropes 145
3.3.2 Evolution des conditions de gravure vers l'anisotropie 146
3.4 Optimisation des conditions de gravure par un plan d'expériences 151
3.4.1 Introduction aux plans d'expériences : la méthode Taguchi 152
3.4.2 Mise en place du plan d'expériences (1ère à 3ème étapes) 153

3.4.3 Conduite des essais (4ème étape) 159
3.4.4 Analyse et interprétation des résultats (5ème étape) 162
3.4.5 Validation des résultats (6ème étape) 190
3.4.6 Apport du plan d'expériences (7ème étape) 192
3.5 Conclusion 192

Bibliographie **195**

Partie II Recuit et croissance sous ultravide **197**

Chapitre 4
Recuit sous ultra-vide

4.1 La surface de Si (111) 200
4.1.1 Le substrat de silicium 200
4.1.2 Phénomène de reconstruction de surface 200
4.1.3 Les différentes reconstructions du Si(111) 201
4.1.4 Les surfaces vicinales 203
4.1.5 Morphologies de surfaces vicinales de Si(111) 203
4.2 Recuit de surfaces vicinales de Si(111) pour obtention de surfaces modèles . . 203
4.3 Recuit de surfaces vicinales de Si(111) structurées par litho-gravure 207
4.3.1 Structuration artificielle micrométrique 207
4.3.2 Structuration artificielle nanométrique 208
4.4 Conclusion 210

Bibliographie **213**

Chapitre 5
Croissance d'îlots d'Au sur Si(111)

5.1 Introduction aux processus de croissance 216
5.1.1 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) 216
5.1.2 Modes de croissance 216
5.1.3 Les processus atomiques sur surface cristalline homogène 217
5.1.4 Vers l'auto-organisation : croissance sur une surface hétérogène 219
5.1.5 Croissance sur surface modèle 220
5.2 Etude de la croissance d'Au sur les surfaces modèles de Si(111) 221
5.2.1 Présentation du système Au-Si 221
5.2.2 Dépôt à température ambiante suivi d'un recuit 222

5.2.3 Dépôt direct, à une température supérieure à la température ambiante 222
5.3 Conclusion 223

Bibliographie **225**

Conclusion générale **227**

Annexes **231**

Annexe A Les principales méthodes de lithographie : comparatif **231**
A.1 Méthode d'exposition par transmission 232
A.1.1 Lithographie optique (UV, DUV) 233
A.1.2 Lithographie par rayons X (XRL) 235
A.1.3 Lithographie par ultraviolets extrêmes (EUVL) 237
A.1.4 Lithographie électronique par projection (EPL, *Electron Projection Lithography*) 238
A.1.5 Lithographie ionique par projection ou d'ions (IPL, *Ion Projection Lithography*) 238
A.2 Méthode d'exposition par faisceau focalisé 240
A.2.1 Lithographie par faisceau d'ions focalisés (FIBL, *Focused Ion Beam Lithography*) 241
A.2.2 Lithographie par faisceau d'électrons focalisé (EBL, *Electron Beam Lithography*) 242
A.3 Méthode d'exposition par interférométrie 244
A.4 Méthode par impression : nano-impression, μcontact printing... 246
A.5 Méthode par champ proche avec AFM ou STM 249
A.6 Méthodes hybrides 256
A.7 Différentes méthodes de lithographie : comparatif 257

Annexe B Le microscope électronique à balayage **271**
B.1 Principe et descriptif du MEB 272
B.2 Les différents canons à électrons et leurs performances 273
B.2.1 Canon à émission thermo-électronique ou thermo-ionique 275
B.2.2 Canon à émission (ou effet) de champ (avec cathode froide) 278
B.2.3 Canon à émission de champ assisté thermiquement ou à émission Schottky 279
B.2.4 Bilan des différentes sources d'électrons 281
B.3 Le système optique, ses aberrations, la taille de sonde et résolution 282
B.3.1 Les éléments optiques 282
B.3.2 Les aberrations 284

B.3.3 Taille de sonde 287
B.3.4 Résolution 290
B.3.5 Profondeur de champ 291
B.4 Les interactions électrons-matière 292
B.4.1 La diffusion élastique 294
B.4.2 Diffusion inélastique 294
B.4.3 Les électrons rétrodiffusés 295
B.4.4 Les électrons secondaires 296
B.4.5 Volume d'interaction 296
B.4.6 Simulation Monte Carlo 298
B.5 Les détecteurs d'électrons secondaires 299
B.6 Le système de pompage 301

Annexe C Principaux instruments de la microscopie en champ proche : STM et AFM 305
C.1 Microscope à effet tunnel (STM) 306
C.2 Microscope à force atomique (AFM) 306

Annexe D Le bâti de croissance sous ultra-vide 313
D.1 Principe 314
D.2 Description du bâti 314
D.2.1 L'ultravide (UHV) 314
D.2.2 Chambre d'introduction 315
D.2.3 Chambre de croissance 316
D.3 Méthodes de caractérisation de surface 318
D.3.1 RHEED 318
D.3.2 STM-AFM (cf. annexe C) 319

Annexe E Procédures de nettoyage des substrats de silicium 321

Publications et communications liées à ce travail 327

Introduction générale

«Small is beautiful»

Voici la devise des NANOTECHNOLOGIES, domaine en plein essor actuellement. L'idée de Richard Feynman[1] «*There's plenty of room at the bottom*», formulée lors d'un discours à l'American Physical Society en 1959, a fait son chemin, et devient progressivement réalité.

L'enjeu, même simple, est de taille : réaliser des objets, ou des structures, les plus petits possibles de manière reproductible, i.e. en maîtrisant leur taille, leur position... Par définition, une nanostructure, suivant si elle est mono-, bi- ou tri-dimensionnelle, possède au moins une de ses dimensions inférieures à 100 nm.

L'intérêt de ces nano-objets est double. D'un point de vue fondamental, leur taille réduite est susceptible de leur conférer de nouvelles propriétés (électroniques, magnétiques, optiques...) ou des propriétés exacerbées par rapport au matériau utilisé à l'échelle macroscopique (cf. figure 1). L'étude de ces propriétés nouvelles correspond aux nanosciences. D'un point de vue technologique, les nanostructures peuvent contribuer à augmenter les capacités d'intégration dans les composants électroniques (pour suivre les exigences de la loi de Moore) ou les densités de stockage dans les mémoires...

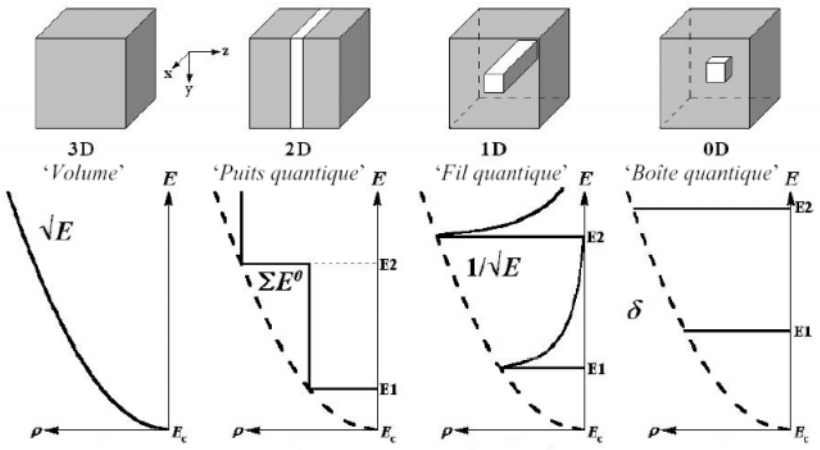


FIG. 1 – Représentation de la modification de la densité d'états électronique en fonction de la dimension des structures.*(source Thèse F. Tinjod, 2003)*

Avant de pouvoir utiliser ces nano-objets dans des applications technologiques, il est important de les étudier afin de maîtriser leurs propriétés à partir de leur dimension, leur forme, leur interface, l'interaction avec leur environnement ...
Le point de départ des nanosciences et des nanotechnologies repose donc sur la réalisation des nanostructures, qui sont exploitables uniquement si elles sont reliées à l'échelle macroscopique. L'objectif est donc de maîtriser de manière reproductible la qualité, les propriétés, la position et la densité de ces nano-objets afin de les étudier et les utiliser.

Ce manuscrit présente le développement d'une méthode novatrice de réalisation de réseaux de nanostructures. L'enjeu de cette thèse a été de démontrer que cette méthode est réalisable et susceptible d'atteindre l'objectif formulé ci-dessus.

[1]Prix Nobel de physique en 1965

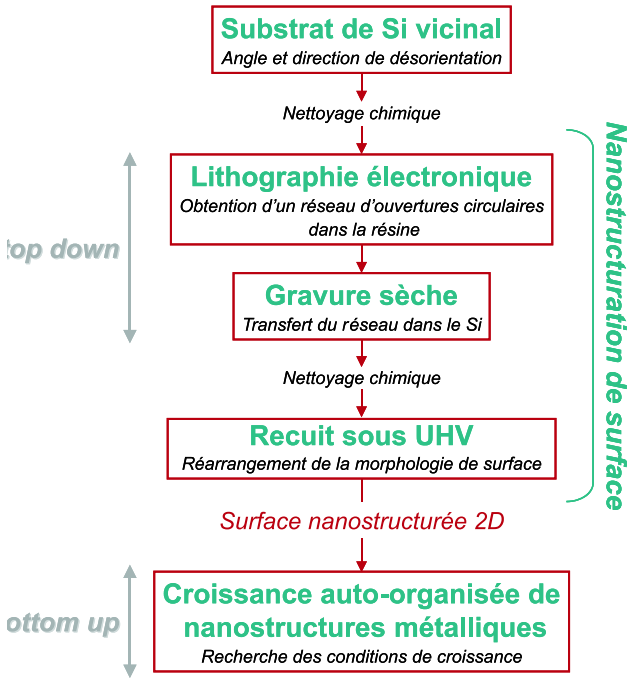


FIG. 2 – Différentes étapes de la structuration des surfaces de Si pour la croissance auto-organisée de nanostructures d'Au.

Elle est introduite au chapitre 1. Dans ce chapitre, une présentation de l'intérêt des nanostructures dans le stockage magnétique permet une formulation des qualités qu'elles doivent posséder (cf. objectif ci-dessus). Afin d'atteindre ces exigences, les principales approches de réalisation de nanostructures, *top-down* et *bottom-up*, sont comparées. Cette dernière permet de former des nanostructures de bonne qualité avec une résolution atomique, mais n'autorise pas un contrôle de leur position et de leur taille. Pour remédier à ces inconvénients, *l'idée est de structurer la surface de manière périodique, suivant 2 dimensions, pour que les nanostructures se forment simultanément sur des sites préférentiels régulièrement espacés.* Après une comparaison des méthodes de structuration naturelle et artificielle et en se basant sur les travaux de l'équipe de T. Ogino du NTT au Japon (structuration de surface à l'échelle micrométrique), nous présentons la méthode que nous avons choisie qui combine la structuration naturelle d'une surface vicinale[2] de silicium (111), présentant des marches ou des paquets de marches, et la méthode de structuration artificielle de formation de réseaux de trous par litho-gravure.

Pour être intéressante, l'échelle de la structuration de surface doit être nanométrique. Pour cela, les procédés de lithographie électronique et de gravure doivent être finement optimisés pour réaliser des réseaux denses de trous nanométriques. Pour atteindre les limites accessibles par ces procédés, il est important de bien comprendre leur principe. C'est pour cette raison qu'ils font l'objet d'un chapitre chacun, les chapitres 2 et 3 respectivement.
La structuration de surface se conclut par un recuit sous ultravide (cf. chapitre 4) qui permet de réarranger la morphologie de celle-ci. Cette étape est critique car elle peut faire disparaître les trous avant que la surface soit totalement transformée. De plus, le passage des technologies de la micro-électronique (approche *top-down*) à celle de la croissance cristalline (approche *bottom-up*),

[2] cf. explications page 16

bien plus exigeante en terme de qualité de surface, peut poser problème et constituer une barrière technologique.

Une fois la structuration de surface achevée, il est nécessaire d'optimiser la croissance (cf. chapitre 5) sur de telle surface afin d'obtenir une assemblée de nanostructures d'Au auto-organisée, c'est-à-dire une formation spontanée et organisée de nanostructures d'Au. Ceci est atteint lorsque les atomes déposés peuvent diffuser suffisamment pour rejoindre et nucléer sur les sites préférentiels périodiques de la surface structurée.

Ce travail de recherche se divise donc en 2 grandes étapes : la préparation de la surface (structuration) et l'optimisation de la croissance pour obtenir une auto-organisation de la matière sur une telle surface. Ceci justifie le titre de cette thèse : nanostructuration de surfaces de Si pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques. La figure 2 montre l'enchaînement des différentes étapes pour structurer la surfaces afin d'obtenir une croissance auto-organisée de nanostructures d'Au. Chaque étape encadrée correspond à un chapitre de cette thèse.

Le principal défi de cette thèse est de réussir à associer l'approche *top-down* et l'approche *bottom-up* dans un même procédé. Pour cela, il va falloir optimiser et adapter les techniques correspondantes afin de les rendre compatibles, et atteindre ainsi notre objectif. Les conditions réunies dans ce but ne permettront pas nécessairement d'atteindre l'état de l'art, ou mieux, pour chaque étape. C'est le résultat final de l'ensemble du procédé qui constituera une innovation.

Chapitre 1

Méthode d'auto-organisation de nanostructures métalliques sur surfaces de Si

Sommaire

1.1 Intérêt des nanostructures magnétiques 6
1.1.1 Mémoires magnétiques à média continu 7
1.1.2 Vers les mémoires magnétiques à média discret 8
1.1.3 Assemblée de nanostructures magnétiques 9
1.2 Réalisation de nanostructures : approches habituelles 10
1.2.1 Approche *top-down* 10
1.2.2 Approche *bottom-up* 12
1.2.3 Bilan 13
1.3 De l'auto-assemblage à l'auto-organisation par structuration de surface 13
1.3.1 Structuration naturelle 15
1.3.2 Structuration artificielle 17
1.3.3 Structuration naturelle et artificielle 17
1.4 Structuration des surfaces de Si pour la croissance auto-organisée de nanostructures d'Au 19

Lorsque l'on considère des matériaux dont au moins une des dimensions est réduite à l'échelle nanométrique, leurs propriétés physiques sont modifiées par rapport à celles du matériau massif. Il peut alors apparaître de nouveaux effets du point de vue électronique, optique, optoélectronique ou magnétique. Ces nouveaux matériaux sont extrêmement intéressants tant pour la recherche fondamentale que pour les applications technologiques potentielles. Il est donc important de maîtriser la réalisation de ces nanostructures à la fois pour étudier leurs propriétés et pour les utiliser dans de futures applications.

Dans le domaine du magnétisme, qui constitue un des aboutissements du projet débuté par cette thèse, l'augmentation des densités de stockage de l'information (cf. figure 1.1) nécessite l'élaboration de nanostructures de plus en plus denses, ce qui représente un défi tant du point de vue de l'élaboration des matériaux que de la maîtrise de leurs propriétés magnétiques. Dans la première section de ce chapitre, nous nous intéresserons à cette thématique afin de dégager les caractéristiques importantes que devront posséder les réseaux de nanostructures magnétiques. Celles-ci nous aideront à choisir, parmi les différentes méthodes de réalisation de nanostructures possibles, celles qui pourront satisfaire les exigences du nanomagnétisme (forte dépendance des propriétés magnétiques avec la forme et l'interface des nanostructures). Nous détaillerons ensuite la méthode que nous avons choisie et qui consiste à structurer la surface de silicium pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques.

1.1 Intérêt des nanostructures magnétiques

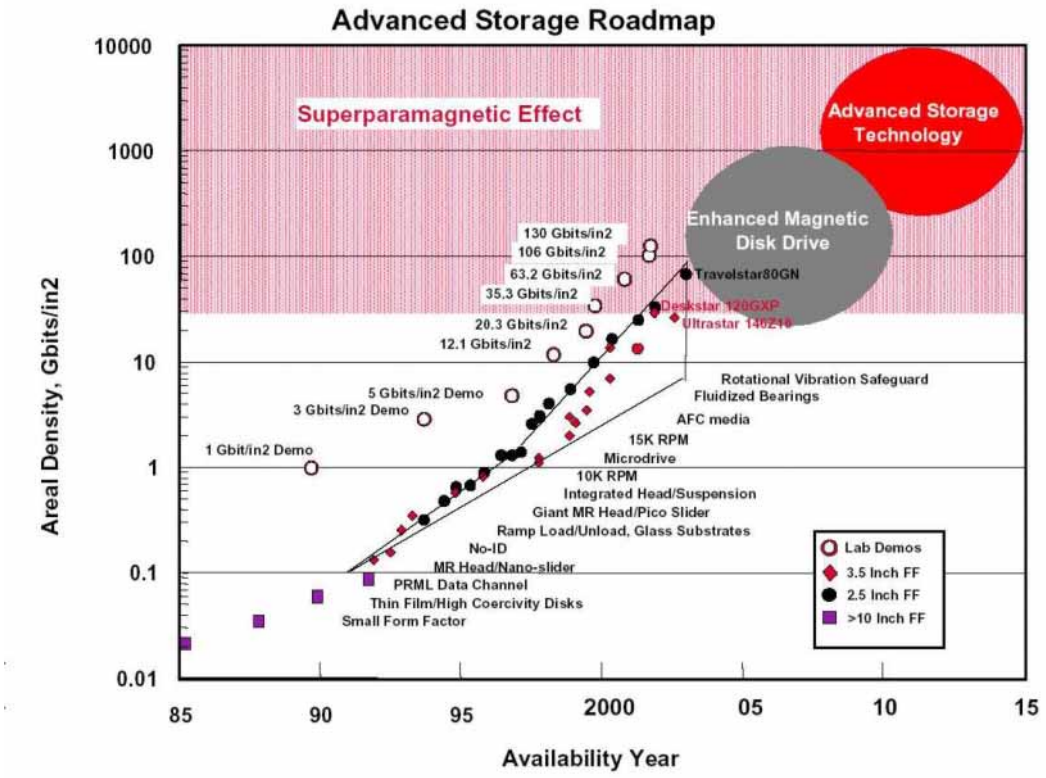


FIG. 1.1 – Représentation de l'évolution de la densité surfacique d'enregistrement magnétique en fonction des années d'après Hitachi (2003).

Au cours de ces 15 dernières années, les recherches ont permis une avancée considérable dans le domaine des couches minces, multi-couches et nanostructures magnétiques. L'ordre magnétique et le processus de retournement de l'aimantation, étudiés intensivement par le passé dans le cas des matériaux massifs, sont aujourd'hui revisités pour ces objets magnétiques de dimension réduite. Au niveau industriel, la motivation première de ces recherches est la possibilité d'aboutir à des applications dans le domaine du stockage de l'information ou de l'électronique de spin.

1.1.1 Mémoires magnétiques à média continu

Dans les mémoires (disques durs (cf. exemple de la figure 1.2)), le stockage magnétique de données s'effectue actuellement sur un milieu continu, constitué de grains (à base de CoCrPt), généralement monodomaine, de 10-20 nm de diamètre, ayant un axe de facile aimantation aléatoirement orienté dans le plan de la couche. Pour surmonter cet aspect aléatoire de la structure en grain et obtenir une orientation globale précise, un bit magnétique défini dans un tel film doit nécessairement être formé par un grand nombre de grains. Un bit d'information correspond donc à un petit élément de surface constitué d'un ensemble de grains du film continu, et présente une aimantation pouvant prendre deux orientations opposées (0 ou 1). Il existe entre chaque bit une zone de transition (paroi séparant 2 domaines magnétiques) où l'orientation de l'aimantation n'est pas définie de manière simple et unidirectionnelle. Cette zone génère un bruit[0] à la lecture des bits.

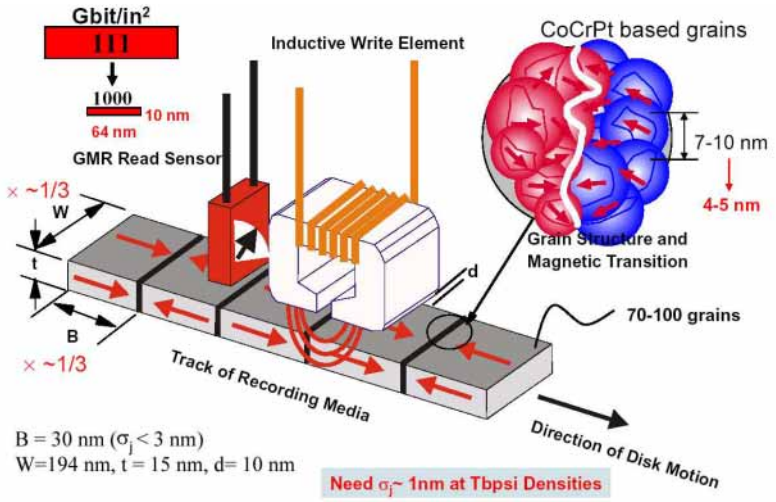


Fig. 1.2 – Illustration du principe de fonctionnement de la lecture et de l'écriture de l'information sur un disque dur avec un zoom sur le support d'enregistrement granulaire. [1]

Les principaux enjeux pour les futures générations de système de stockage de données concernent d'une part l'augmentation de la densité des mémoires (cf. figure 1.1), et d'autre part la mise au point de mémoires non volatiles et rapides.

Le caractère volatile des mémoires augmente considérablement leur consommation énergétique (nécessité de réécrire la même information en permanence pour ne pas la perdre), et constitue un facteur limitant pour les applications (un ordinateur qui disposerait de mémoire non volatile pourrait à l'allumage revenir instantanément dans sa configuration d'extinction). Les mémoires magnétiques qui gardent les données sans consommation d'énergie électrique restent dès lors intéressantes : l'information contenue dans les bits repose sur l'aimantation des domaines (propriétés

magnétiques) et se conserve sans apport d'énergie. C'est pourquoi le domaine des mémoires magnétiques est en constante évolution afin d'augmenter la densité de stockage (disques durs, MRAM (mémoires magnétiques à accès aléatoire) [2]...) [3].

Pour augmenter le nombre de bits dans une surface donnée, soit le nombre de grains par bit doit diminuer, soit la taille de grain elle-même doit diminuer.
Le nombre de grains par bit peut être réduit légèrement par des améliorations dans le traitement des signaux (lors de la lecture de l'information), mais il est peu probable que cette solution puisse permettre de suivre l'évolution de la densité surfacique voulue. De plus, au-dessous d'un certain nombre de grains (environs 100), la détérioration du rapport signal sur bruit[0] lors de la lecture ($<$ 20 dB) est telle que le traitement du signal n'est plus suffisant. A partir de cette limite, il est donc préférable de conserver un même nombre de grains par bit pour préserver le rapport signal sur bruit, donc l'information.
La taille des différents grains peut également être diminuée, mais il existe une limite fondamentale, connue sous le nom de limite superparamagnétique (cf. figure 1.1), qui rend inexploitable l'utilisation de grains trop petits. La limite superparamagnétique est atteinte lorsque l'énergie magnétique d'un grain est comparable à l'énergie thermique. L'énergie magnétique est définie comme l'anisotropie magnétique K multipliée par le volume du grain V, et l'énergie thermique est définie comme $k_B T$, la constante de Boltzmann multipliée par la température. Si le rapport entre les énergies magnétique et thermique est trop bas, l'aimantation du grain peut spontanément s'inverser, menant à la perte aléatoire et incontrôlable des données. Des évaluations récentes estime que le rapport de $KV/k_B T$ est acceptable aux environs de 40-60. Pour repousser cette limite superparamagnétique dans les médias continus et stabiliser l'information, il faut augmenter l'anisotropie intrinsèque de la couche sensible (augmentation de K). [1, 4–8]

1.1.2 Vers les mémoires magnétiques à média discret

La limite supérieure de densité d'enregistrement de données d'une couche mince magnétique continue, fixée par la limite superparamagnétique, est estimée à environ 100 Gb/in^2. Pour l'enregistrement magnétique, cette limite est presque atteinte avec la technologie actuelle de stockage sur couches continues. Pour repousser cette limite, des changements technologiques s'imposent.

A court terme, la technologie de stockage est en train d'évoluer vers l'utilisation de média à anisotropie perpendiculaire au plan des couches au lieu de médias à anisotropie planaire actuels. Ceci a pour but de diminuer les couplages parasites entre bits, moins importants dans cette configuration, sans toutefois annihiler le superparamagnétisme du grain.

A moyen terme, il est envisagé de recourir à des médias discrets, c'est à dire constitué d'une assemblée de nanoplots magnétiques dans laquelle chaque plot constitue un bit d'information. L'utilisation de ces médias permet d'augmenter la densité de bits au-delà de ce qui est possible en utilisant des films continus. De manière très schématique, les études à mener pour rendre les médias discrets compétitifs sont de deux ordres : (i)savoir générer par des techniques appropriées des pistes de plots avec des densités surfaciques d'au moins 1 Tbit/in^2, et (ii) maîtriser parfaitement les processus d'écriture et de lecture des informations sur ce nouveau type de support (méthodes d'imagerie magnétiques en champ proche [3]). Le projet initié par cette thèse a pour objectif d'apporter une contribution au point (i).

Les médias discrets sont des réseaux réguliers de particules magnétiques monodomaines (si leurs dimensions sont petites par rapport à la longueur d'échange du matériau) et à anisotropie uni-

[0] Le bruit à la lecture est en partie dû aux fluctuations spatiales de l'aimantation dans les zones de transition inter-bits.

axiale, l'axe de facile aimantation étant orienté dans le plan ou hors du plan des structures. Chaque élément stocke un bit de valeur 0 ou 1, déterminée par la direction de l'aimantation. Les bits d'informations sont physiquement et précisément séparés les uns des autres, ce qui élimine idéalement le bruit. La réduction du bruit, combiné avec le fait que chaque bit peut être transformé en un monodomaine magnétique élimine toute condition sur la taille de grain et le nombre de grains nécessaires par bit. Cette technique est ainsi efficace en terme de densité et reproductibilité.

Néanmoins, la limite fondamentale sur la densité de bits en utilisant des médias discrets reste toujours la limite superparamagnetique. Cependant, dans les médias discrets, la limite s'applique à la taille du bit entier, plutôt qu'aux grains qui le composent. Ainsi, le volume du bit entier doit satisfaire $KV/k_BT > 60$, ce qui est une condition beaucoup moins sévère qu'exiger de chaque grain de satisfaire $KV/k_BT > 60$. Des estimations prévoient que la taille minimum d'un bit stable thermiquement est de l'ordre de 10 nm de côté (1000 nm^3). La densité d'enregistrement de données potentielle pour les bits de cette taille est 1000 Gb/in^2, augmentation d'au moins un ordre de grandeur par rapport au potentiel de la technologie actuelle. [1, 4–8]

1.1.3 Assemblée de nanostructures magnétiques

Afin d'augmenter la densité de stockage, les domaines du nanomagnétisme et des nanotechnologies vont être d'un intérêt majeur pour l'enregistrement magnétique. Des informations complètes sur la théorie du nanomagnétisme sont disponibles dans les références suivantes [3, 9–11]. Avec les récents progrès faits dans les techniques de nanofabrication (cf. la suite du chapitre), les dimensions des objets magnétiques réalisables peuvent désormais être amenées à une échelle nanométrique, où la taille et le nombre des domaines magnétiques deviennent contrôlables. De nouvelles propriétés, intéressantes d'un point de vue tant fondamental qu'appliqué, sont attendues lorsque ces dimensions deviennent comparables aux longueurs d'échelle caractéristiques du magnétisme (taille de domaines, largeur de parois). Une réduction de taille latérale a pour effet une redistribution des rôles joués par les différentes énergies contrôlant le comportement magnétique (énergies d'échange, d'anisotropie et magnétostatique). Elle peut conduire à des états fondamentaux et à des processus de retournement de l'aimantation totalement différents de ceux rencontrés dans les matériaux massifs et les films minces. L'étude des propriétés magnétiques de telles nanostructures va permettre de les utiliser et les adapter à la réalisation de médias discrets. Une condition nécessaire à l'utilisation de nanostructures dans les médias d'enregistrement ou les mémoires non volatiles (MRAM [2]) est la possibilité d'obtenir un retournement de l'aimantation reproductible d'un processus d'écriture à l'autre. Ceci implique non seulement une distribution étroite des champs de retournement, mais aussi un contrôle précis du champ magnétique local agissant au niveau de chaque nano-objet. Ces paramètres sont reliés à l'*homogénéité de la taille des objets* ainsi qu'*aux interactions magnétostatiques* qui deviennent importantes dans les réseaux d'objets très denses. [12]

Pour résumer, la méthode de réalisation de nanostructures à privilégier doit permettre :

- la formation de nanostructures suffisamment petites pour qu'elles soient monodomaines : dimension inférieure à 100 nm.
- de produire un ensemble de nanostructures uniforme, présentant des qualités similaires (taille, forme, interface), afin d'obtenir un comportement magnétique identique : le retournement de l'aimantation étant sensible à la surface, l'interface, à la forme et à la rugosité de bord des nanostructures. [13–17]
- d'agencer les nanostructures en réseau régulier, dont on peut contrôler le pas (densité), à grande échelle : toutes les nanostructures, étant équidistantes, ont ainsi un même environ-

nement (même interaction mutuelle). Le fait de contrôler la position des nanostructures rend également possible leur adressage.
- éventuellement, une certaine souplesse dans le choix des matériaux et de la forme des nanostructures afin d'améliorer leur anisotropie magnétique et, ainsi, de repousser l'effet superparamagnétique. [8, 18, 19]

[1, 3–12, 20, 21]

1.2 Réalisation de nanostructures : approches habituelles

Il existe deux approches pour la réalisation d'ensemble de nanostructures. Nous allons brièvement décrire leur principe et souligner leurs avantages et inconvénients.

1.2.1 Approche *top-down*

Dans l'approche top-down, allant du plus grand au plus petit, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique (cf. figure 1.3). Les structures, préalablement définies par lithographie, sont transférées dans le matériau voulu par des procédés de gravure, lift-off ou dépôt électrolytique[1] (cf. figure 1.4)....
L'inconvénient majeur de cette approche est sa *limite de résolution* qui dépend des limites de résolution des *techniques utilisées et de leur optimisation*. Elle peut atteindre quelques dizaines de nanomètres dans le cas de la lithographie électronique associée à une gravure ou à un procédé de lift-off. Dans ce cas, elle empêche le contrôle de la rugosité de bord lors de l'élaboration de nanostructures et peut avoir des conséquences néfastes sur leurs propriétés, notamment magnétiques [17]. Il en résulte surtout que *les nanostructures ne possèdent pas des propriétés identiques*. Cette approche permet toutefois un *contrôle de la forme* et *de la position des structures* dans la limite de sa résolution. Ce dernier point est essentiel pour la réalisation de réseaux de structures qu'il sera possible d'adresser (électriquement) par la suite.

Toutes les principales techniques de lithographies sont expliquées et comparées dans l'annexe A : lithographie optique, lithographie par faisceau d'électrons focalisé (lithographie électronique), lithographie par interférence, lithographie par nano-impression (*nano-imprint*), lithographie champ proche.... Selon la méthode de lithographie (écriture parallèle ou séquentielle), les réseaux de nanostructures sont reproduits sur des surfaces plus au moins grandes en un temps plus ou moins raisonnable. A titre d'exemple extrême, la lithographie par champ proche utilise la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM) pour manipuler les atomes et construire ainsi des nanostructures atome par atome. Dans ce cas, la résolution est excellente et s'approche de celle accessible par l'approche *bottom-up*, par contre, elle présente l'inconvénient d'être extrêmement lente. Les techniques de nano-impression et de lithographie par interférences (cf. annexe A) permettent d'obtenir une résolution comparable à la lithographie électronique tout en présentant une vitesse d'écriture bien supérieure (reproduction parallèle). Elles répondent le mieux aux exigences de résolution et de rendement pour la réalisation d'ensemble de nanostructures.

L'article [10] dresse un bilan des différents réseaux de nanostructures magnétiques obtenus par ces techniques jusqu'à 2003.

[1] Toutes ces techniques sont expliquées dans le chapitre 2.

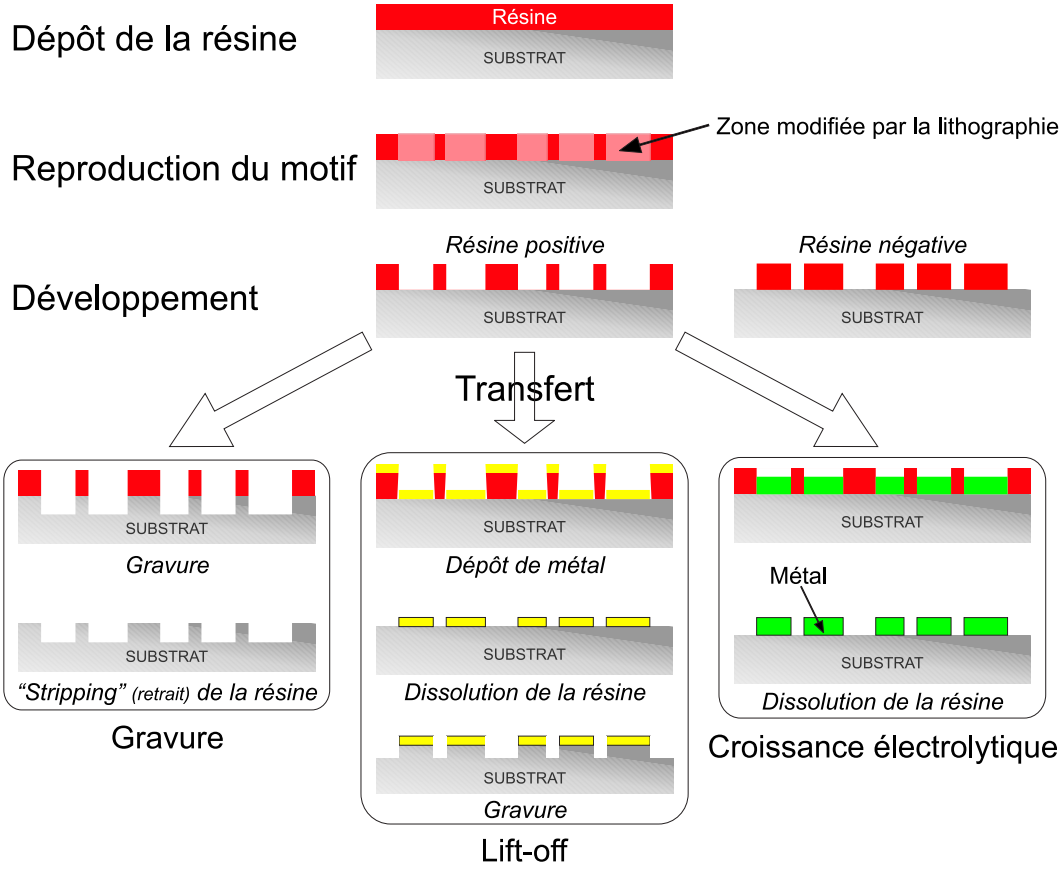
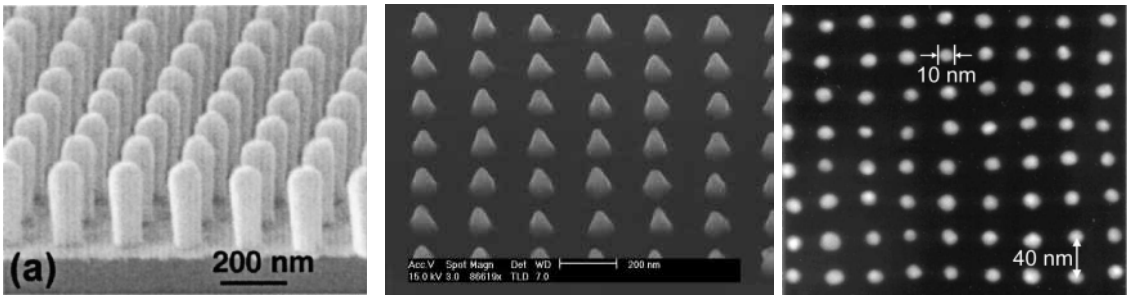


FIG. 1.3 – Schématisation des différentes étapes de l'approche top-down : lithographie suivie de différentes méthodes de transfert.



(a) (b) (c)

FIG. 1.4 – Illustration de structures obtenues par l'approche *top-down*. (a) Réseau de structures de Ni obtenus par lithographie par interférences et croissance électrolytique [7]. (b) Réseau de nanostructures d'Au réalisées par lithographie électronique et lift-off. (c) Réseau de structures métalliques ayant un diamètre minimum de 10 nm et une période de 40 nm obtenu par nano-impression dans une couche de PMMA suivi d'un lift-off. [22]

1.2.2 Approche *bottom-up*

Contrairement à l'approche *top-down*, l'approche *bottom-up*, partant du plus petit pour aller vers le plus grand, s'effectue en une seule étape. Elle repose sur la *formation spontanée*, par regroupement d'atomes, d'une *grande quantité de nanostructures* (ou nano-particules) *de forme simple*.

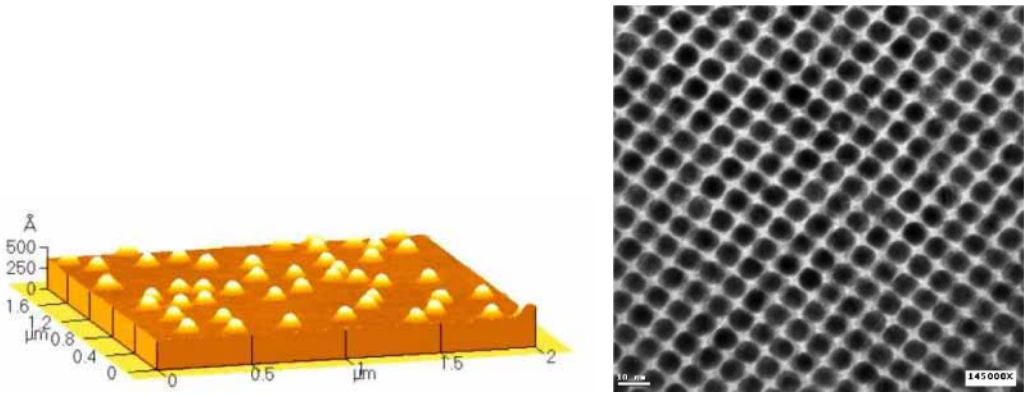
Lorsque les atomes d'un matériau sont déposés sur un substrat, la croissance peut s'effectuer suivant trois modes (cf. chapitre 5 sous-section 5.1.2) : une croissance bidimensionnelle (mode Frank van der Merwe), une croissance tridimensionnelle (mode Volmer-Weber), ou bien débuter par une croissance bidimensionnelle et se poursuivre en trois dimensions (mode Stranski-Krastanov). Lorsque la croissance est *tri-dimensionnelle*, il y a formation d'îlots à la surface. L'approche bottom-up exploite cette capacité qu'ont les atomes, sous certaines conditions, à se regrouper pour former des nanostructures. Cette formation spontanée d'îlots à partir d'atomes déposés sur une surface homogène (non structurée) correspond au *phénomène d'auto-assemblage d'atomes*. Dans le cas d'un mode de croissance tri-dimensionnelle, les îlots amorcent leur croissance de manière non simultanée sur des sites de nucléation, qui sont souvent des défauts de surface aléatoirement répartis sur cette dernière. Il en résulte qu'il est difficile de contrôler leur position sur la surface, leur dispersion en taille, leur forme et, dans le cas de nanostructures composées de différents matériaux, leur composition. Il est toutefois possible d'agir sur la distance entre les nanostructures et leur taille avec les paramètres de croissance (flux d'atomes à la surface, température de croissance, taux de couverture du matériau déposé . . .) [23]. Malgré cela, les nanostructures présentent toujours une *distribution de taille assez large* et une *répartition aléatoire à la surface du substrat, ou ne présentent tout au plus qu'un ordre à courte distance*. Par contre, les structures obtenues sont d'*excellente qualité (résolution atomique)*, tout comme leur rugosité de bord. Comme elle permet de former instantanément un *grand nombre de nanostructures de bonne qualité* sur toute la surface d'un échantillon, l'approche *bottom-up* constitue une méthode réellement efficace.

Il faut tout de même préciser que le mode de croissance tri-dimensionnelle n'est pas accessible à tous les couples de matériaux (atomes déposés) - (substrat).

L'avènement de l'approche *bottom-up* a été accéléré par la découverte et le développement des techniques de microscopie par champ proche (STM-AFM) qui ont permis d'effectuer des progrès dans la connaissance des surfaces et interfaces. Dans un premier temps, le phénomène d'auto-assemblage a surtout été utilisé dans le domaine des semi-conducteurs (boîtes quantiques - optoélectronique [24]) puis s'est étendu à d'autres domaines.

L'approche *bottom-up* se situe à la jonction entre la physique et la chimie. Parallèlement au phénomène d'auto-assemblage de nanostructures obtenu par croissance, présenté ci-dessus, la chimie permet de synthétiser des nano-particules avec des qualités remarquables (cristal, forme régulière, faible dispersion en taille. . .) puis de les déposer sur un substrat de manière à ce qu'elles s'auto-assemblent [25]. On obtient ainsi une assemblée de nano-particules avec un ordre à courte distance. La photo de la figure 1.5 montre le cas de nano-particules de FePt. Des nano-particules magnétiques peuvent aussi être obtenues par des méthodes physiques comme l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique [25].

Une autre méthode intéressante est la synthèse VLS (*Vapor Liquid Solid*) qui consiste à faire croître des nanofils de matériau semi-conducteur à partir d'une gouttelette d'Au en fusion [28,29].



(a) (b)

Fig. 1.5 – Illustration de structures obtenues par l'approche *bottom-up* (a) Auto-assemblage d'îlots de Ge sur une surface de Si [26]. (b) Image TEM de nano-particules de FePt de 6 nm de diamètre (quasiment monodisperses), synthétisées par voix chimique et déposées sur un support plan [27].

1.2.3 Bilan

Pour pouvoir étudier, réaliser et utiliser une assemblée de nanostructures (magnétiques...) dans des applications, il est nécessaire de pouvoir contrôler lors de leur élaboration :

- leur disposition sur la surface. L'idéal est d'obtenir un ordonnancement en réseau sur une grande distance afin de pouvoir adresser chaque nanostructure. Les nanostructures ont ainsi le même environnement (couplage...)
- leur densité pour les isoler ou au contraire augmenter leur nombre sur une surface donnée.
- leur qualité : distribution en taille étroite, forme identique, et faible rugosité de bord. Ces caractéristiques influencent les propriétés de ces dernières. Plus les nanostructures sont morphologiquement proches, plus on a de chance de se rapprocher de la situation où leurs propriétés sont similaires.

Même si elles ont chacune leur intérêt (contrôle de la position des nanostructures pour l'approche *top-down* et qualité des nanostructures pour l'approche *bottom-up*), aucune de ces 2 approches ne permet à elle seule d'atteindre ces objectifs.

Dans ce but, nous voulons profiter des avantages de l'auto-assemblage et en surmonter la plupart des limitations. Il faut donc trouver un moyen de contrôler l'organisation spatiale (réseau 2D) et la dispersion en taille et en forme des îlots auto-assemblés. Ceci est possible grâce à la structuration de surface par litho-gravure, et entre dans les tendances actuelles des nanotechnologies (figure 1.6).

1.3 De l'auto-assemblage à l'auto-organisation par structuration de surface

L'utilisation des termes assemblage et organisation est encore sujette à discussion et varie d'un auteur à l'autre. Comme la définition de ces termes n'est pas arrêtée par la communauté scientifique, nous avons choisi d'utiliser les termes d'auto-assemblage et d'auto-organisation,

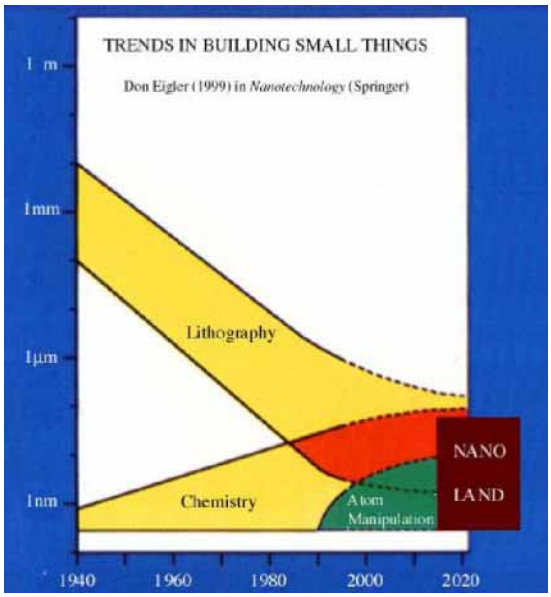


FIG. 1.6 – Tendance dans le domaine des nanotechnologies : la résolution des techniques de l'approche *top-down* rejoint les dimensions de l'approche *bottom-up*. Ces 2 approches peuvent se compléter : connexion de nanostructures obtenues par l'approche *bottom-up* au monde macroscopique par les techniques de l'approche *top-down*.

comme O. Fruchart les a définis [21, 30].

Ces deux phénomènes surviennent dans le cas d'un mode de croissance tri-dimensionnel, lorsque le matériau déposé ne mouille pas la surface.
Le terme auto-assemblage, appliqué à la croissance, décrit la manière dont la matière se structure de façon spontanée sur la surface homogène d'un solide. Elle ne permet ni la formation de nanostructures organisées en réseau, ni le contrôle total de la forme et la distribution de taille des nanostructures formées. Pour satisfaire ces exigences et, ainsi obtenir des nanostructures organisées, il est possible d'utiliser des surfaces structurées à l'échelle nanométrique pour guider la croissance.

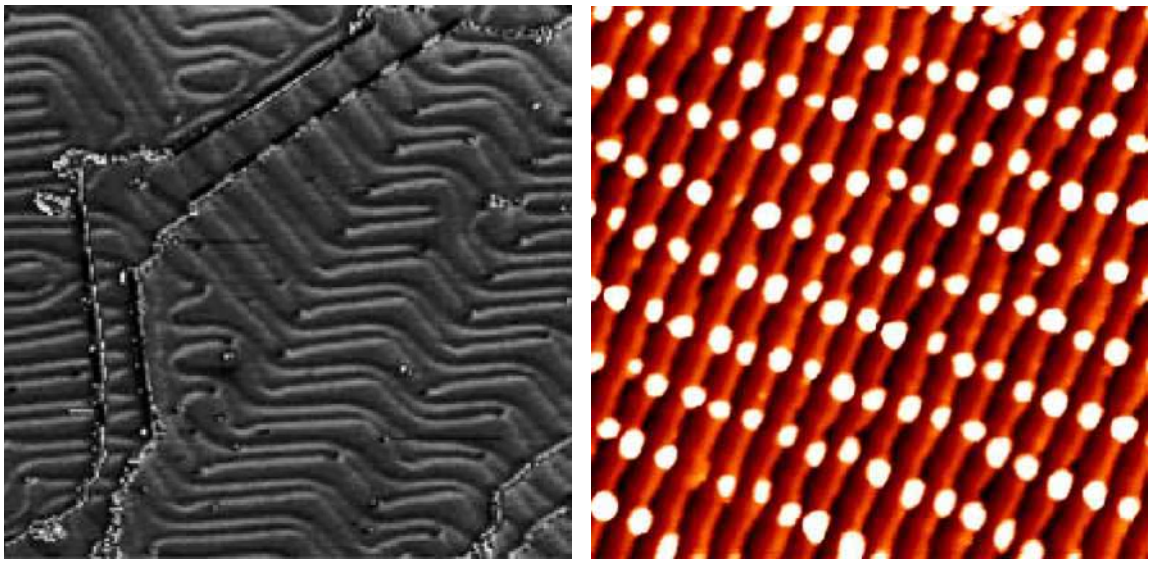
L'utilisation d'une surface qui n'est plus homogène mais structurée, offre des sites de nucléation et de croissance à des positions contrôlées, pouvant conduire à des nanostructures de taille maîtrisée (grâce à la nucléation simultanée) et régulièrement réparties sur le substrat. Lorsque la formation de telles nanostructures est spontanée, il s'agit du phénomène d'auto-organisation latérale[2].
Plusieurs solutions existent pour l'obtention de surfaces structurées : structuration naturelle et/ou artificielle. Chacune repose sur la création de réseaux de sites de nucléation à la surface du substrat. Ces sites de nucléation préférentielle d'îlots peuvent être formés par des variations de la morphologie de surface, des variations spatiales de contrainte et de déformation, ou des inclusions d'impuretés. La structuration de surface, qu'elle soit naturelle, artificielle ou les deux, permet d'ordonner au moins l'un de ces trois types de sites.
On passe ainsi de l'auto-assemblage à l'auto-organisation à grande échelle de nanostructures

[2]On peut distinguer deux types d'auto-organisation : lorsque les corrélations entre les objets sont verticales, c'est-à-dire le long de l'axe de croissance, et lorsque les corrélations se font dans le plan de croissance. Cette dernière correspond à l'auto-organisation latérale, la seule qui nous intéresse dans un premier temps.

3D, c'est-à-dire à la formation spontanée de nanostructures ordonnées sur toute la surface d'un échantillon. Il est alors intéressant de pouvoir agir sur la structuration de surface pour contrôler la densité de ces nanostructures. La croissance auto-organisée sur les surfaces cristallines devient ainsi une technique de nanofabrication simple et économique. La croissance auto-organisée à la surface des cristaux ouvre ainsi une nouvelle voie pour la fabrication en parallèle (voire simultanée) de nano-objets de taille régulière et périodiquement espacés.
Nous allons présenter quelques unes des méthodes de structuration naturelles et artificielles permettant de contrôler la position des sites de nucléation [24, 31–37]. Cette présentation ne se veut pas exhaustive, mais simplement représentative sinon de toutes les méthodes envisagées, tout au moins des idées qui leur sont sous-jacentes.

1.3.1 Structuration naturelle

Cette structuration utilise la reconstruction de surface, la vicinalité des surfaces et des surfaces auto-organisées à l'issue d'un dépôt.



(a) 100 x 100 nm (b) 60 x 60 nm

Fig. 1.7 – Images STM montrant (a) des terrasses d'une surface d'Au(111) reconstruites 22x$\sqrt{3}$ et séparées par des marches : les reconstructions entre 2 terrasses ne sont pas alignées (rupture de périodicité) [38] (b) l'organisation d'îlots de cobalt sur une surface d'or (788). [39, 40]

A. Reconstruction de surface

La reconstruction de surface résulte d'une organisation périodique des atomes de surface différente de celle qu'ils ont dans le matériau massif, afin de minimiser l'énergie de surface, par exemple, en réduisant le nombre de liaisons pendantes. Sur des surfaces reconstruites, certains types de sites peuvent être plus favorables que d'autre à la nucléation d'îlots et il en résulte donc une organisation périodique de ces derniers[3]. Les reconstructions de deux zones adjacentes de la

[3]Cette méthode suppose aussi que l'interaction entre l'îlot et la surface reconstruite ne détruit pas complètement la périodicité de surface.

surface séparées par une marche atomique peuvent parfois ne pas être corrélées entre elles, de sorte que la périodicité des reconstructions est rompue et qu'une organisation régulière à grande distance ne peut pas être réalisée. C'est le cas de la surface d'or (111) reconstruites en $22\text{x}\sqrt{3}$ (cf. figure 1.7(a)) [41, 42]. Pour pallier ce problème, une surface d'or (788), qui combine à la fois des reconstructions de surface et des marches périodiquement ordonnées à grande échelle, a été utilisée pour ordonner des îlots de cobalt (cf. figure 1.7(b)) [9, 43–45]. Néanmoins, il subsiste toujours deux inconvénients liés à l'organisation d'îlots grâce à des surfaces reconstruites. Dans les conditions de croissance usuelles, les atomes déposés ne sont pas forcément très sensibles à l'influence des reconstructions de surface. D'autre part, la périodicité de ces reconstructions est fixée par le substrat et ne peut pas être contrôlée. [9, 24, 34, 36, 43–45]

B. Surfaces vicinales

Les marches atomiques sont des sites de nucléation préférentielle pour les îlots auto-assemblés. En effet, le nombre de liaisons pendantes y est souvent plus important que sur les surfaces. Lorsque la surface est faiblement désorientée par rapport à une surface de faibles indices de Miller (elle est alors dite «vicinale»), des marches atomiques périodiques dont les bords sont orientés perpendiculairement à la plus grande pente de la surface se forment. Ces marches séparent des terrasses orientées selon le plan de faibles indices de Miller dont la largeur Λ est géométriquement imposée par la désorientation : $\Lambda = \text{h} \ / \ \tan\theta$, où h est la hauteur des marches et θ est l'angle de désorientation. Sur les bords de telles marches, théoriquement périodiques, il est alors possible d'organiser des îlots (cf. figure 1.8). D'autre part, il est possible de profiter du phénomène d'accumulation de marches («step bunching») pour imposer une barrière énergétique plus importante aux atomes déposés et favoriser encore plus une nucléation organisée des îlots. Cependant il est difficile de découper un substrat selon une direction cristallographique précise afin que ses marches soient bien rectilignes et régulièrement espacées sur toute la surface (et ce d'autant plus si celle-ci est grande)En outre, cette méthode ne permet généralement qu'une organisation 1D des îlots (cf. figure 1.8) : nucléation et croissance préférentielle sur le bord des paquets de marches. Certaines désorientations de surface peuvent donner lieu à des marches qui s'entrecroisent et forment ainsi un damier avec des sites potentiels de nucléation pour obtenir une auto-organisation 2D. Dans ce cas, il reste quand même le manque de contrôle de la périodicité. Les surfaces vicinales constituent néanmoins un système modèle de surface nanostructurée. Elles peuvent être utilisées pour étudier les phénomènes de diffusion lors de la croissance et optimiser des conditions de croissance future sur des surfaces nanostructurées artificiellement. C'est ainsi que nous avons déterminé les conditions de croissance d'îlots d'Au présentées en figure 1.8. [24, 34, 36]

C. Surfaces auto-organisées

Dans certains cas de dépôt sur une surface, une mise en ordre spontanée de motifs plus grands que le réseau cristallin (facettes, bandes), allant de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres, s'opère. Elle est régie par des interactions élastiques à longue portée. C'est, par exemple, le cas lors de l'adsorption d'oxygène sur une surface de cuivre avec l'apparition de bandes de cuivre-oxygène. [9, 24, 32, 34]

Malgré qu'elles soient très intéressantes (préparation de surface simple), ces méthodes de structurations naturelles ne peuvent pas s'appliquer à tous les matériaux. C'est pourquoi nous allons nous intéresser maintenant aux possibilités de structuration artificielle des surfaces. L'op-

timisation d'une de ces méthodes a représenté une partie importante de ce travail de thèse.

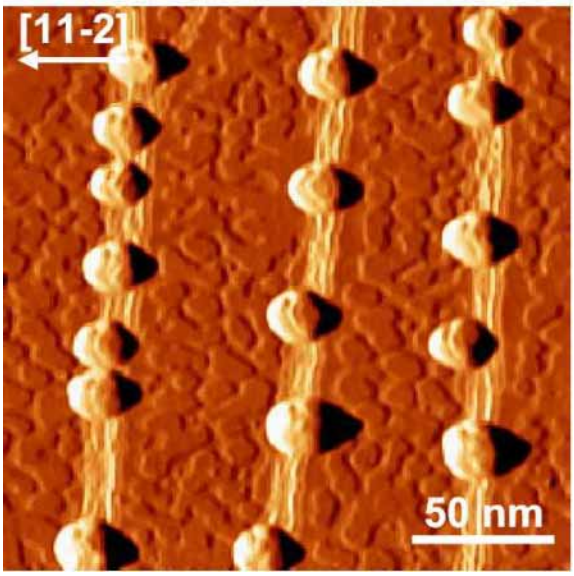


FIG. 1.8 – Image STM d'îlots d'Au s'alignant sur les bords de paquets de marches d'une surface vicinale de Si(111) désorientée de 2° vers la direction $[11\bar{2}]$.

1.3.2 Structuration artificielle

La structuration artificielle est obtenue en créant un motif périodique en surface pour permettre la définition de centres de nucléation préférentielle[4]. Elle est réalisée par l'intermédiaire de différents moyens comme :

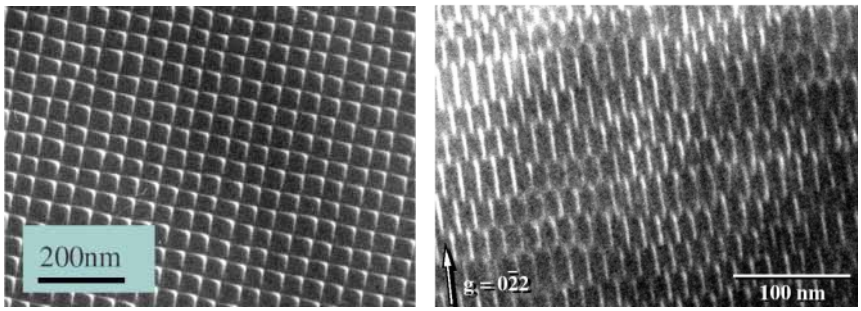
- la lithographie associée à la gravure, procédés utilisés dans l'approche *top-down*,
- des méthodes directes de modification de surface avec un faisceau d'ions focalisés (FIB) [46, 47], la pointe d'un microscope en champ proche [48] (cf. annexe A), une abrasion par bombardement d'ions...
- un réseau de dislocations enterrées, obtenu par collage moléculaire d'une couche mince sur un substrat de même matériau en incluant un angle de rotation entre les deux cristaux, qui module la contrainte élastique en surface du Si ou du GaAs (cf. figure 1.9). [24, 31, 32, 35, 36, 49–53]

Bien qu'ils soient applicables à presque tous les matériaux, les procédés utilisés pour la structuration de surface sont ceux de l'approche *top-down* qui présentent des limitations de résolution et, parfois, une certaine lenteur. Pour pallier ces inconvénients, il est possible d'envisager de coupler un de ces procédés de structuration artificielle de surface avec une méthode naturelle. L'effet de cette dernière pouvant réduire les défauts de l'autre.

1.3.3 Structuration naturelle et artificielle

Elle consiste donc à coupler une méthode de structuration de surface naturelle avec une méthode de structuration artificielle.

[4]Les îlots peuvent nucléer sur des inhomogénéités de contrainte et de déformation localisées en surface, où l'énergie de déformation élastique emmagasinée dans les îlots est minimisée.



(a) (b)

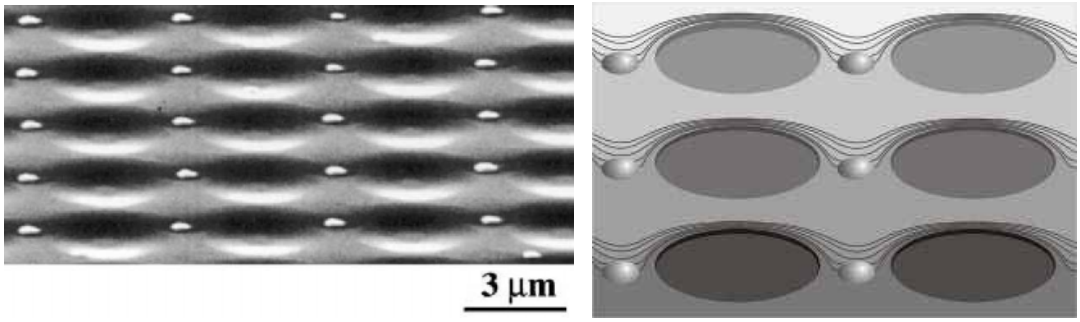
Fig. 1.9 – Images TEM de réseau de dislocations enterrées après une étape de collage d'une couche sur un substrat de (a) Si [54], (b) GaAs (seules des dislocations vis sont visibles) [36].

Une méthode, particulièrement intéressante, est celle mise au point par l'équipe de T. Ogino du NTT au Japon.
Elle s'applique aux surfaces de Si, très étudiées étant donnée l'importance de leur utilisation dans l'industrie microélectronique[5], et vient concurrencer d'autres méthodes de structuration purement artificielle, comme l'emploi d'un FIB, d'un réseau de dislocations enterrées, essentiellement utilisées pour la croissance auto-organisée de boîtes quantiques. Dans ce cas, la structuration de la surface de Si est obtenue par la structuration naturelle d'une surface vicinale de Si(111) couplée avec la structuration artificielle obtenue par litho-gravure.
Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe dédié aux surfaces vicinales, les marches atomiques sont des sites de nucléation préférentielle du fait que le nombre de liaisons pendantes y est supérieur à celui sur les terrasses. Néanmoins, il est difficile d'obtenir des marches qui soient bien rectilignes et régulièrement espacées après la découpe du substrat, et cette structuration ne permet qu'une organisation 1D des îlots. La définition de réseaux de trous par litho-gravure (ou de piliers de Si) sur de telles surfaces de Si, associée à un recuit thermique sous ultravide, va justement permettre d'ordonner les marches à la surface et, ainsi, de contrôler la position de sites de nucléation préférentielle [55–57]. En effet, sous l'effet du recuit, la surface subit une réorganisation due aux phénomènes de diffusion atomique superficielle : il y a un effet d'accumulation de marches autour des trous (interaction entre les marches et les trous). Il en résulte une surface présentant un relief périodique propice au phénomène de croissance auto-organisée. La périodicité entre les zones d'accumulations de marches est imposée par le motif gravé et ne dépend plus uniquement des propriétés intrinsèques de la surface vicinale du substrat.
A la suite d'un dépôt de 2 mono-couches d'Au sur de telles surfaces à 400°C et d'un recuit à 560°C, l'équipe d'Ogino est parvenu à obtenir une assemblée de gouttelettes d'eutectique Au-Si organisée en réseau (cf. figure 1.10) [55, 56]. Il est important de préciser que les auteurs n'ont pas utilisé dans leurs travaux le phénomène d'auto-organisation, puisque les gouttelettes ne se sont pas spontanément organisées. A l'issue du dépôt, elles se répartissent de manière aléatoire sur la surface structurée, puis, sous l'effet du recuit, s'opère un réarrangement (une partie importante d'entre elles se réévapore) qui donne lieu à une disposition régulière des gouttelettes sur la surface.

[5]En prévision de l'intégration de nanostructures dans des dispositifs de la microélectronique, les substrats métalliques structurés ne sont pas appropriés. D'où la volonté de réaliser des nanostructures sur des surfaces de Si, matériau phare de la microélectronique et déjà beaucoup étudié.

Les surfaces de Si et les phénomènes intervenant durant le recuit sont décrit dans le chapitre 4.

La préparation de tels substrats structurés est maintenant bien maîtrisée à l'échelle du micron, notamment par l'équipe de M. Hanbücken du CRMCN à Marseille, qui a une grande connaissance et expérience des surfaces de Si, et avec qui nous avons une collaboration. L'objectif de ce travail de thèse est alors d'étendre cette structuration de surface à l'échelle nanométrique pour y obtenir une croissance auto-organisée de nanostructures d'Au, i.e. pour y provoquer la formation spontanée de nanostructures organisées par une bonne maîtrise des processus de diffusion de l'Au sur la surface.



(a) (b)

Fig. 1.10 – (a) Image MEB de gouttelettes d'eutectique Au-Si disposées en réseau sur une surface vicinale de Si(111) structurée par litho-gravure, à la suite d'un recuit. Le pas du réseau est 3 micromètres. [55,56] (b) Schématisation du résultat obtenu sur la photo (a) : les gouttelettes sont devant les avancées de macromarches et entre les motifs litho-gravés ayant résisté au recuit (ellipses grises).

1.4 Structuration des surfaces de Si pour la croissance auto-organisée de nanostructures d'Au

La structuration de surface guide la croissance spontanée des nanostructures. Elle joue le rôle d'un gabarit, *template*, en conditionnant la position des nanostructures. L'avantage de la méthode de structuration que nous avons retenue est qu'elle permet d'agir sur les futures caractéristiques du réseau de nanostructures (espacement...). La réduction de l'échelle de structuration des surfaces de Si par rapport aux travaux d'Ogino (passage du micrométrique au nanométrique) va ainsi permettre de produire des réseaux de nanostructures auto-organisées denses.

La figure 1.11 indique les différentes étapes de réalisation des nanostructures que nous avons choisies. On y distingue 2 parties principales : la structuration de surface suivie de la croissance auto-organisée des nanostructures. La préparation de surface consiste à réaliser des réseaux de trous par litho-gravure dans une surface vicinale de Si, puis à recuire cette surface pour la réorganiser. A ce stade, le substrat présente une structuration nanométrique sur laquelle la matière déposée peut s'organiser.

Le manuscrit de thèse présente deux parties qui diffèrent un peu de celles que nous venons de décrire. La première partie concerne la lithographie associée à la gravure réalisées en salle

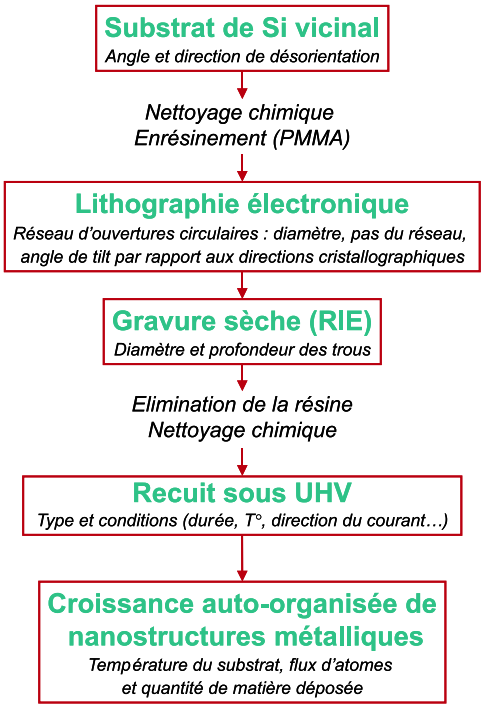


FIG. 1.11 – Différentes étapes de la structuration des surfaces de Si pour la croissance auto-organisée de nanostructures d'Au. Dans le cadre de chaque étape, sont indiqués les principaux critères pouvant influencer la structuration.

blanche (approche *top down*). La deuxième partie traite du recuit et de la croissance effectués dans une enceinte ultravide (approche *bottom up*). Les recuits des surfaces sous ultravide nécessitent qu'elles soient extrêmement propres, situation pas nécessairement évidente à atteindre avec les technologies de la microélectronique.

Ce travail de thèse débute ce projet de structurer les surfaces de Si pour provoquer la croissance auto-organisée de nanostructures d'Au. L'aboutissement de ce projet nécessite une maîtrise de chaque étape de réalisation. C'est pour cette raison que nous leur avons consacré un chapitre à chacune.

Après ce chapitre introductif, censé situer l'étude et en présenter les grandes lignes, les chapitres 2 et 3 concernent la première partie «structuration de surface par litho-gravure».
Le chapitre 2 et l'annexe A justifie le choix de la lithographie électronique. Le matériel à notre disposition ayant été récemment installé au début de ce travail, nous nous sommes heurtés à un certain nombre de difficultés (problèmes de disfonctionnement, manque d'expériences vis à vis de ce matériel au sein du laboratoire...). Afin de résoudre ces difficultés mais aussi pour parvenir à optimiser le procédé (atteindre les dimensions requises), le principe de lithographie électronique est étudié en profondeur dans ce chapitre. L'étape de lithographie électronique permet de définir dans une couche de résine des réseaux de trous (ouvertures circulaires) qui permettront de structurer la surface. Pour cela il est important de maîtriser la taille, la position des trous et leur espacement. Les optimisations et les réalisations que nous avons effectuées sont aussi présentées dans le chapitre 2.
Le chapitre 3 concerne l'étape de gravure. Il explique le choix de la gravure RIE ainsi que son

fonctionnement. Comme le Si est gravé au travers des ouvertures définies par la lithographie dans la couche de résine, il est important que les conditions de gravure respectent cette couche et gravent correctement le Si pour obtenir des trous plus profonds que larges, entre autres. Ces objectifs sont expliqués dans le chapitre 3 ainsi que les moyens d'y parvenir. Après des optimisations infructueuses, nous avons mis en place un plan d'expériences. Ce dernier a permis en un minimum d'expériences de comprendre le fonctionnement du procédé, notamment en mettant en évidence l'existence d'interactions entre certains paramètres. Les résultats obtenus figurent dans ce chapitre.

La deuxième partie, «recuit et croissance sous ultravide», contient les chapitres 4 et 5.
Le chapitre 4 présente les caractéristiques des surfaces de Si utilisées, avec ou sans structuration, et explique leur transformation par le recuit. Le nettoyage des surfaces avant leur introduction dans le bâti sous ultravide est discuté ainsi que la résistance au recuit de la structuration par litho-gravure.
Le chapitre 5 montre l'étude et l'optimisation des conditions de croissance de l'Au sur des surfaces vicinales de Si, réarrangées par le recuit et sans structuration par litho-gravure. Le but est de définir les conditions d'obtention d'un phénomène d'auto-organisation sur les futures surfaces structurées par litho-gravure et recuit. En effet, l'optimisation et l'obtention des surfaces structurées ayant été longues et laborieuses, les surfaces vicinales de Si(111) désorientées de 2° vers la direction $[11\overline{2}]$ ont été utilisées comme surfaces «modèles» (terrasses régulièrement disposées sur la surface) pour approcher les conditions de croissance recherchées.

Les annexes sont nombreuses. L'annexe A fournit une explication des principales méthodes de lithographie afin de pouvoir les comparer et juger celles répondant le mieux aux exigences de ce projet. Cette annexe donne les éléments pour choisir dans le futur la méthode de lithographie la plus appropriée pour l'exploitation industrielle de la croissance auto-organisée sur surfaces structurées. L'annexe B traite du fonctionnement du microscope électronique à balayage, outil utilisé à la fois pour les lithographies[6] et les observations. L'annexe C concerne les 2 grandes méthodes de microscopie par champ proche, utilisées pour observer les surfaces à l'échelle atomique dans l'enceinte sous ultravide. Ces observations ainsi que les recuits et les croissances s'effectuent dans un bâti sous ultravide, décrit dans l'annexe D. L'annexe E donne les recettes que nous avons utilisées pour le nettoyage des surfaces de Si à différents stades de la structuration.

Il ne me reste plus qu'à vous souhaiter un agréable voyage dans l'univers de la nanotructuration de surface pour la croissance auto-organisée...

[6] Les caractéristiques de l'instrument et ses réglages influencent grandement la résolution accessible par lithographie.

Bibliographie

[1] Weller : Prospects and challenges of FePt self organized magnetic array media for magnetic data storage. Self Organized Nanostructures - Cargèse, France, July 2005.

[2] Maunoury : *Les empilements Ferromagnétique/Alumine/Ferromagnétique à base de cobalt et de permalloy : élaboration par pulvérisation ionique et étude de leurs propriétés.* Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, *Orsay*, 2003.

[3] Devolder : *Structuration et nanostructuration de couches magnétiques Co/Pt par irradiation ionique.* Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, *Orsay*, 2000.

[4] Moritz : *Enregistrement ultra-haute densité sur réseau de plots magnétiques à aimantation perpendiculaire au plan.* Thèse de doctorat, Universite Joseph Fourier de Grenoble, 2003.

[5] Schweitzer : Le stockage des données. *Etats-Unis Sciences Physiques*, 7: 20, 2003.

[6] Walsh : Nanostructuring magnetic thin films using interference lithography. Mémoire de D.E.A., Massachusetts Institute of Technology, 2000.

[7] Ross, Smith, Savas, Schattenburg, Farhoud, Hwang, Walsh, Abraham et Ram : Fabrication of patterned media for high density magnetic storage. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 17: 3168, 1999.

[8] Weller et Moser : Thermal Effect Limits in Ultrahigh Density Magnetic Recording. *IEEE Trans. Magn.*, 35: 4423, 1999.

[9] Rohart : *Croissance et magnétisme de nanostructures organisées sur surfaces cristallines.* Thèse de doctorat, Université Denis Diderot (Paris VII), 2005.

[10] Martin, Noguès, Liu, Vicent et Schuller : Ordered magnetic nanostructures : fabrication and properties. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 256: 449–501, 2003.

[11] Fruchart et Thiaville : Magnetism in reduced dimensions. *C. R. Physique*, 6: 921–933, 2005.

[12] Prejbeanu : *Configurations de l'aimantation dans des objets magnetiques a dimensionalite reduite. relation entre magnetisme et transport.* Thèse de doctorat, Universite Louis Pasteur de Strasbourg, 2001.

[13] Néel : *J. Phys. Rad.*, 15: 376, 1954.

[14] Bruno : Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Phys. Rev.*, B 39: 865, 1989.

[15] Shinjo : Interface magnetism. *Surf. Sci. Rep.*, 12: 51, 1991.

[16] Hehn, Ounadjela, Bucher, Rousseaux, Decanini, Bartenlian et Chappert : Nanoscale Magnetic Domains in Mesoscopic Magnets. *Science*, 272: 1782, 1996.

[17] Rousseaux, Decanini, Cambril, Ravet, Chappert, Bardou, Bartenlian et Veillet : Study of large area high density magnetic dots arrays fabricated using synchrotron radiation based on x-ray lithography. *J.Vac.Sci.Technol.*, B 13: 2787, 1995.

[18] Charap, Lu et He : *IEEE Trans. Magn.*, 33: 978, 1997.

[19] Cowburn : Superparamagnetism and the future of magnetic random access memory. *J. Appl. Phys.*, 93: 9310, 2003.

[20] Skomski : Nanomagnetics. *Journal of Physics*, 15: 841–896, 2003.

[21] Fruchart : Epitaxial self-organization : from surfaces to magnetic materials. *C. R. Physique*, 6: 61–73, 2005.

[22] Chou, Krauss, Zhang, Guo et Zhuang : Sub-10 nm imprint lithography and applications. *J. Vac. Technol.*, B15: 2897–2904, 1997.

[23] Zhang, van Ek et Diebold : Spatial self-organization of a nanoscale structure on the Pt(111) surface. *Phys. Rev.*, B 59: 5837, 1999.

[24] Rosei : Nanostructured surfaces : challenges and frontiers in nanotechnology. *J. Phys. : Condens. Matter*, 16: 1373–1436, 2004.

[25] Fromen : *Etude expérimentale et modélisation de la structure de nanoparticules magnétiques : des particules isolées aux assemblages.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2003.

[26] Yam : *Croissance épitaxiale et propriétés optiques d'îlots quantiques auto-assemblées Ge/Si(001).* Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, *Orsay*, 2001.

[27] Sun, Murray, Weller, Folks et Moser : Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science*, 287: 1989, 2000.

[28] Samuelson : Growth and assembly of semiconductor nanowires : new materials for physics and applications. EMRS, Mai 2004.

[29] Björk, Ohlsson, Persson, Thelander, Magnusson, Deppert, Wallenberg et Samuelson : One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers. *Appl. Phys. Lett.*, 80: 1058, 2002.

[30] Fruchart : What are self-assembly and self-organization ? http ://lab-neel.grenoble.cnrs.fr/tutorials/selfassembly.html, 2003.

[31] Eymery, Biasol, Kapon et Ogino : Nanometric artificial structuring of semiconductor surfaces for crystalline growth. *C. R. Physique*, 6: 105–116, 2005.

[32] Teichert : Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy. *Phys. Rep.*, 365: 335–432, 2002.

[33] Tersoff : Self-organized epitaxial growth of low-dimensional structures. *Physica E*, 3: 89–91, 1998.

[34] Shchukin et Bimberg : Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Rev. of Mod. Phys.*, 4: 1125–1171, 1999.

[35] Fournel : *Réalisation par adhésion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et controlée du dépôt de nanostructures.* Thèse de doctorat, Université Grenoble I, 2001.

[36] Coelho : *Organisation à longue distance par un réseau de dislocations faiblement enterré de nanostructures de semiconducteurs III-V auto-assemblées sur substrat de GaAs.* Thèse de doctorat, Universite Paris XI Orsay, 2004.

[37] Fruchart : Self-assembly and self-organization : an overview - application to magnetic materials. *In 3rd ASI*, 2004.

[38] Rousset, Repain, Baudot, Ellmer, Garreau, Etgens, Berroir, Croset, Sotto, Zeppenfeld, Ferré, Jamet, Chappert et Lecoeur : Self-ordering on crystal surfaces : fundamentals and applications. *Materials Science and Engineering*, 2002: 169–177, B96.

[39] Repain, Baudot, Ellmer et Rousset : Ordered growth of cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal surface : nucleation mechanisms and temperature behavior. *Materials Science and Engineering*, B96: 187, 2002.

[40] Rousset, Repain, Baudot, Garreau et Lecoeur : Self-ordering of Au(111) vicinal surfaces and application to nanostructure organized growth. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15: 3363, 2003.

[41] Chambliss, Wilson et Chiang : Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by subsurface-lattice dislocations. *Phys. Rev. Lett.*, 66: 1721, 1991.

[42] Meyer, Baikie, Kopatzki et Behm : Preferential island nucleation at elbows of Au(111) herringbone reconstruction through place exchange. *Surf. Sci.*, 1996: 647, 365.

[43] Repain, Baudot, Ellmer et Rousset : Two-dimensional long-range-ordered growth of uniform cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal template. *Europhys. Lett.*, 58: 730, 2002.

[44] Repain : *Auto-organisation sur les surfaces cristallines et applications à la croissance de nanostructures.* Thèse de doctorat, Université Paris VII, 2001.

[45] Baudot : *Nano-structures magnétiques auto-organisées : le cas du cobalt sur les surfaces vicinales de l'or (111).* Thèse de doctorat, Université Paris VII, 2003.

[46] Kapsa : *Nanostructuration de surfaces pour la localisation et l'organisation d'îlots quantiques InAs/InP(001).* Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2003.

[47] Karmous, Cuenat, Ronda, Berbezier, Atha et Hull : Si substrate nanopatterned and Ge QDS self-assembling Ge dots organization on FIB patterned substrates. *In EMRS*, 2004.

[48] Baski : *Advanced semiconductor and organic nano-techniques : fabrication of nanoscale structures using STM and AFM*, chapitre 3. Academic press, 2002.

[49] Leroy, Eymery, Gentile et Fournel : Controlled surface nanopatterning with buried dislocation arrays. *Surf. Sci.*, 545: 211, 2003.

[50] Leroy, Eymery, Gentile et Fournel : Ordering of Ge quantum dots with buried Si dislocation networks. *Appl. Phys. Lett.*, 80: 3078, 2002.

[51] Leroy : *Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrées.* Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2003.

[52] Brune, Giovannini, Bromann et Kern : Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns. *Nature*, 394: 451, 1998.

[53] Bourret : How to control the self-organization of nanoparticles by bonded thin layers. *Surf. Sci.*, 432: 37–53, 1999.

[54] Rousseau : *Etude géométrique, structurale et chimique par microscopie électronique en transmission de joints de grains de surface de Si.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2002.

[55] Hommaand Aizawa : Electric-current-induced step bunching on Si(111). *Phys. Rev.*, 62: 8323–8329, 2000.

[56] Ogino, Homma, Kobayashi, Hibino, Prabhakaran, Sumitomo, Omi, Suzuki, Yamashita, Bottomley, Ling et Kaneko : Design of Si surfaces for self-assembled nanoarchitecture. *Surf. Sci.*, 514: 1–9, 2002.

[57] Homma, Hibino, Kunii et Ogino : Transformation of surface structures on vicinal Si(111) during heating. *Surf. Sci.*, 445: 327–334, 2000.

Première partie

Structuration de surface par litho-gravure

Chapitre 2

Lithographie électronique

Ce procédé technologique utilise un faisceau focalisé d'électrons pour reproduire un motif programmé dans une couche de résine déposée sur un substrat.

Sommaire

2.1 Principe de la lithographie 30
2.1.1 Dépôt de la résine 31
2.1.2 Reproduction du motif dans la résine 32
2.1.3 Le développement 32
2.1.4 Le transfert du motif 33
2.2 Les principales méthodes de lithographie : comparatif 34
2.3 Choix de la lithographie électronique 37
2.3.1 Génération du faisceau d'électrons 38
2.3.2 Exposition du motif 39
2.3.3 Interaction électrons-résine : exposition de la résine 50
2.3.4 Résine et développement 69
2.4 Réalisation et optimisation 89
2.4.1 Réglages du MEB pour les lithographies 90
2.4.2 Taille de champ et problème de Moiré 92
2.4.3 Dessin de motifs circulaires 93
2.4.4 Motifs circulaires : surfaces circulaires, *circle* 94
2.4.5 Motifs circulaires : série de cercles concentriques, *SPL circle* 94
2.4.6 Motifs circulaires : point d'insolation, *dot* 96
2.5 Conclusion 104

Le terme lithographie (du grec «litho» et «graphie» qui signifient respectivement «pierre» et «écrire») désigne, d'une façon générale, toutes les techniques d'impression utilisées pour la reproduction d'un motif, dessin ou texte sur un support.
En microélectronique, la lithographie représente une étape spécifique du procédé de fabrication des circuits intégrés. Ceux-ci sont obtenus par une série d'étapes, alternant la lithographie, qui délimite les zones à traiter sur la plaquette, et l'élaboration de la structure désirée par dépôt, gravure, oxydation ou implantation [1]. La lithographie est donc l'étape au cours de laquelle le motif du circuit intégré est « imprimé » à la surface des substrats semi-conducteurs (plaquettes) à plusieurs milliers d'exemplaires. Dans ce contexte, les termes microlithographie ou nanolithographie deviennent plus appropriés en raison des dimensions micrométriques et même sub-micrométriques des circuits intégrés. Afin d'alléger la suite du document, le terme lithographie sera utilisé en faisant référence à la microlithographie et à la nanolithographie.

Le développement des techniques de lithographie a commencé au début des années 70 et l'évolution se poursuit encore aujourd'hui de façon très active afin de suivre les exigences d'intégration, donc dimensionnelles, imposées par la loi de MOORE[1]. En effet, tous les procédés de fabrication en microélectronique requièrent au minimum un transfert d'image par une technique de lithographie, afin de définir et de reproduire le circuit intégré sur une tranche de matériau semi-conducteur, le plus souvent du silicium. Il s'ensuit qu'il existe diverses techniques de lithographie et que certaines sont plus appropriées que d'autres pour un type d'application désiré. À cet effet, la lithographie optique ou photolithographie, par exemple, demeure la technique par excellence pour la fabrication à grande échelle de circuits intégrés en raison de sa productivité élevée. À l'inverse, la lithographie par faisceau d'électrons se révèle beaucoup plus appropriée pour la réalisation de dispositifs nanométriques ou la fabrication de masques, nécessaires à la lithographie par rayons X et à la lithographie optique, en raison de sa résolution élevée. Dans les années à venir, il semble que la lithographie optique ne pourra plus répondre aux exigences de la « roadmap » de la microélectronique [2] en raison des problèmes de diffraction (liés à la longueur d'onde) qui limitent sa résolution, et la lithographie par faisceau d'électrons ne peut fournir un assez bon taux de production pour prendre le relais. C'est pourquoi de nouvelles techniques de lithographie sont à l'étude pour succéder à la lithographie optique, ce sont les lithographies de prochaine génération, les « Next Generation Lithographies » (NGL).

Après une description de ces différentes techniques (principe, limites...), nous les comparerons pour déterminer lesquelles sont les plus appropriées à notre objectif de pré-structurer la surface de silicium par des réseaux de nano-trous. Parmi elles, la lithographie électronique nous conviendra le mieux pour sa résolution, sa versatilité. Nous détaillerons alors le procédé que nous avons établi et les résultats qu'il nous a permis d'obtenir.

2.1 Principe de la lithographie

Quelle que soit la technique utilisée, le principe général d'une étape de lithographie demeure sensiblement le même. La lithographie, qui consiste à reproduire un motif sur un substrat par l'intermédiaire d'une résine, se décompose essentiellement en trois étapes (cf. schéma 2.1) :

- le dépôt de la résine
- la reproduction du motif dans cette dernière, par irradiation le plus souvent

[1] En 1965, Gordon MOORE, fondateur de INTEL, prédit que le nombre de transistors placés sur les puces doublera tous les 18 à 24 mois. Cette loi empirique s'est depuis vérifiée (la dimension des grilles des transistors a diminué en moyenne de 30% tous les 2 ans : 90 nm sur les dernières puces commercialisées) et fixe les objectifs d'intégration que doivent atteindre les constructeurs sous la forme d'une « roadmap ». La dernière édition montre un ralentissement, avec l'introduction de nouvelles générations de circuits tous les 30 à 36 mois.

– le développement, qui révèle le motif enregistré dans l'épaisseur de la couche de résine.

A la suite de la lithographie, le motif défini dans la résine est transféré dans le substrat ou dans un autre matériau pour former la structure souhaitée. Par souci de reproductibilité et pour éviter toute contamination par des poussières, le procédé lithographique est mené partiellement ou intégralement en salle blanche (taux de poussières contrôlé).

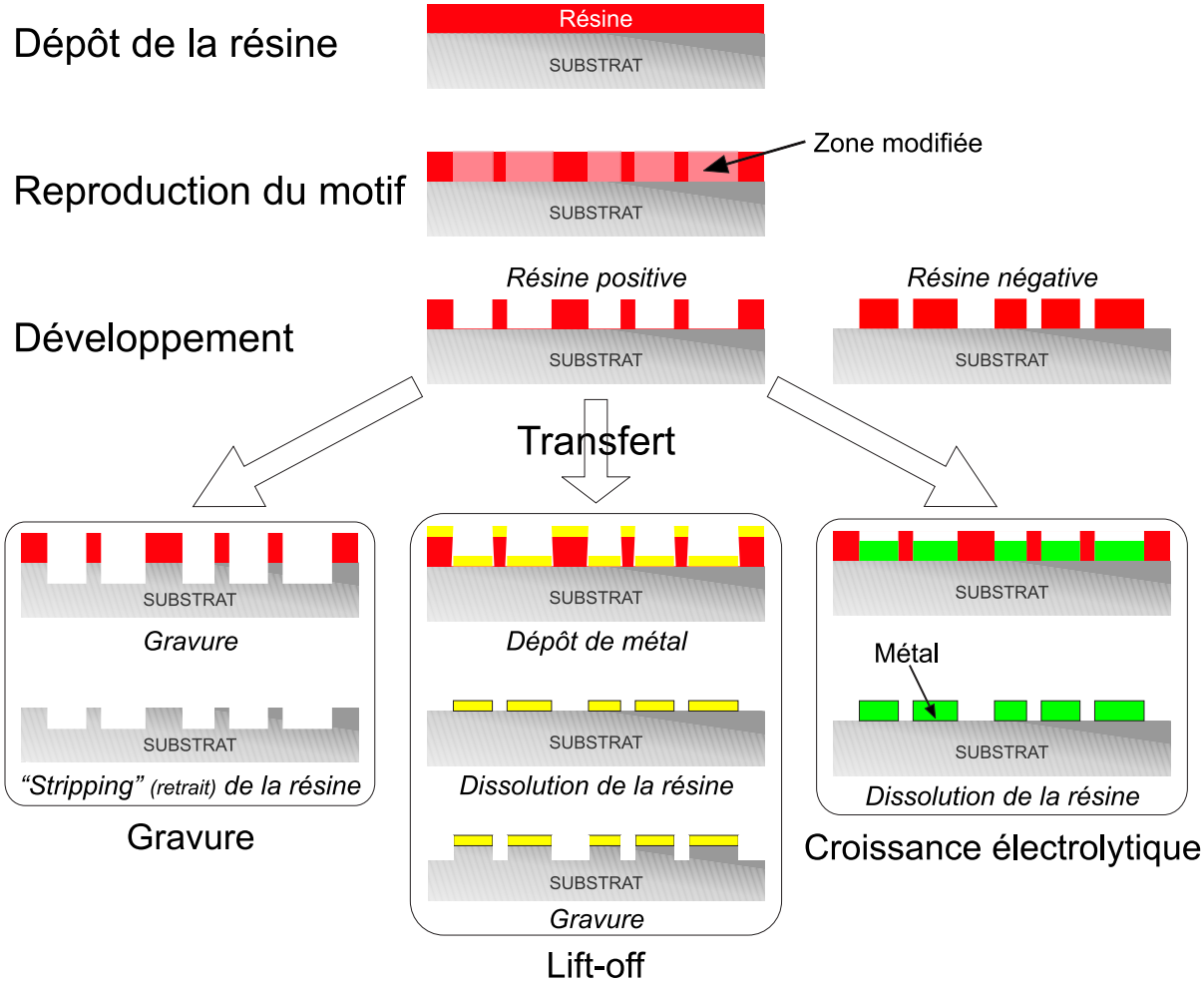


FIG. 2.1 – Différentes étapes du procédé lithographique et différentes méthodes de transfert.

2.1.1 Dépôt de la résine

Lors de la première étape, l'étape de dépôt, le substrat est d'abord revêtu d'une mince couche de résine adaptée à la méthode de lithographie choisie. Pour la lithographie optique (par transmission), elle doit être sensible à une radiation précise : ultraviolets (UV), rayons X... Dans le cas des résines organiques (polymères), une tournette permet d'étaler uniformément la résine (enduction) tout en maintenant la plaquette en place par un système d'aspiration. La vitesse de rotation, l'accélération et le temps sont réglés pour obtenir une couche fine et d'épaisseur constante sur toute la surface [3]. Il existe aussi des résines inorganiques. Afin de déposer ce type de résine sur le substrat, les techniques de dépôts conventionnelles sont utilisées : dépôt par

évaporation, pulvérisation, ablation laser [1]... Dans d'autres cas, la lithographie peut s'effectuer sans résine, cette étape devient alors facultative (exemple : lithographie par faisceau d'ions focalisé, la lithographie par champ proche ou la lithographie par ablation laser).

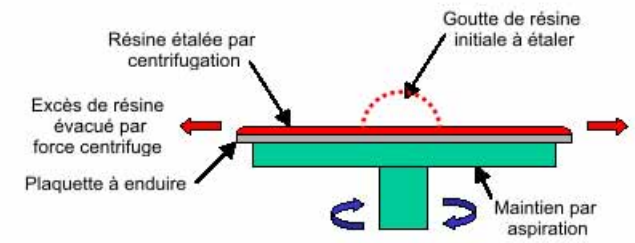


FIG. 2.2 – La résine organique est étalée par centrifugation (*spin-coating*, en anglais).

2.1.2 Reproduction du motif dans la résine

La seconde étape, clé de la lithographie, consiste à dupliquer le motif dans la couche de résine en la modifiant chimiquement ou physiquement. Les différentes façons d'y procéder sont détaillées dans la section suivante (section 2.2).

Simultanément au fait de reproduire le motif, il est parfois impératif de contrôler sa position sur le substrat par :

- une étape d'alignement sur les niveaux de lithographies antérieures. L'alignement doit être rapide et précis (avec, si possible, une précision équivalente à la résolution de la technique). En effet, la réalisation d'un dispositif nécessite souvent plusieurs étapes de lithographie. Ces niveaux successifs doivent être correctement superposés, alignés les uns par rapport autres.
- un procédé de raccord de champs (exposition de champs adjacents). Suivant la technique utilisée, la lithographie d'une grande surface s'effectue en juxtaposant plusieurs champs (de surface plus petites), larges de quelques dizaines de micromètres. Ces derniers doivent être alignés les uns par rapport aux autres, de telle sorte qu'une ligne qui traverse toute la surface ne soit pas interrompue.

2.1.3 Le développement

Les régions de la résine dans lesquelles le motif a été enregistré ont subi des transformations chimiques ou physiques. Le but du développement est de révéler sélectivement ces zones modifiées dans l'épaisseur de la couche afin de former une structure de résine en 3 dimensions. Ceci peut s'effectuer par voie humide (immersion dans un solvant adéquat ou pulvérisation de ce dernier) ou par voie sèche (plasma adapté) [3, 4].
Dans le cas des résines organiques, l'exposition engendre des réactions chimiques (scission de longues chaînes de polymère en petits fragments) permettant de rendre soluble ou insoluble les régions exposées dans un certain solvant ou agent de développement. Lorsque les régions exposées deviennent solubles, on parle de résine positive (cf. figure 2.1). À l'opposé, lorsque les régions exposées deviennent insolubles, on parle de résine négative. Ce principe général du développement, consistant à isoler de manière sélective les parties sensibilisées ou non par le procédé lithographique, s'étend aussi bien à d'autres types de résines qu'à d'autres techniques lithographiques.

En fonction de la méthode de lithographie utilisée, notamment pour celle ne nécessitant pas de résine, cette étape n'est pas toujours indispensable.
L'étape de développement conclut l'opération de lithographie, capitale en nanofabrication. Néanmoins, la résine n'est généralement pas le matériau dans lequel on souhaite élaborer le dispositif. Elle constitue simplement une couche sensible intermédiaire. Il devient alors nécessaire de dupliquer le motif de résine dans un matériau adapté.

2.1.4 Le transfert du motif

A l'issue du développement, certaines zones du substrat sont protégées par la résine tandis que d'autres ne le sont plus. La résine forme ainsi un masque qui va permettre de reproduire, de transférer le motif soit dans le substrat, soit dans un autre matériau afin de former la structure voulue. C'est l'étape de transfert. Tout aussi cruciale que l'étape de lithographie, elle exige de reproduire avec fidélité les motifs de résine : conservation de leur taille et de leur forme initiales. Cette étape utilise des procédés de microfabrication tels que le dopage (implantation ionique, ...), l'oxydation, le dépôt de couches minces (pour lift-off, par exemple) et la gravure. On distingue deux catégories de transfert expliquées dans le tableau 2.1.

Transfert	*Principe*	*Procédés de microfabrication concernés*
Soustractif	transfert du motif dans le substrat ou dans une couche sous-jacente via les ouvertures dans la résine	gravure, oxydation, dopage...
Additif	apport d'un nouveau matériau à la surface de l'échantillon via les ouvertures dans la résine	lift-off, croissance électrolytique, ...

Tab. 2.1 – Récapitulatif des 2 catégories de transfert.

Le procédé de lift-off, décrit par la figure 2.1, est considéré comme la meilleure méthode de transfert de motifs pour accéder à une très haute résolution et à un facteur de forme raisonnable [5]. Il consiste à déposer sur l'échantillon une couche mince métallique par évaporation sous vide (méthode de dépôt directionnelle) dans des conditions tolérables pour la résine. La couche de matériau se dépose tant sur la résine restant après le développement que sur la surface du substrat (ouverture dans la résine). Par contre, à l'issue de la dissolution de la résine dans un solvant approprié, seul les parties métalliques directement en contact avec le substrat subsistent et forment les structures : obtention d'un négatif du masque de résine métallique, pouvant être utilisé comme masque de gravure. Pour une réalisation correcte du lift-off, il faut que :

- les flancs de résine soient inclinés de telle sorte que le métal ne s'y dépose pas. En effet, si le métal sur les flancs forme une couche continue avec le métal en contact avec le substrat, les structures peuvent être endommagées au moment de la dissolution. Pour éviter cela, les flancs doivent former un angle supérieur ou égal à 90° avec le substrat, en passant dans la résine : profil vertical ou *undercut*.
- l'épaisseur de métal déposé doit être inférieure à un tiers de la hauteur de résine ou inférieure à la largeur des motifs pour les nano-motifs.

La gravure qui consiste à retirer la matière des zones non recouvertes de résine est généralement plus contraignante et plus délicate à optimiser : plus agressive envers le masque que le lift-off, gravure pas toujours directionnelle... De ce fait, la détérioration de résolution pendant le

transfert des motifs est plus fréquente. De plus, ce type de transfert nécessite assez souvent une épaisseur de résine initiale plus importante pour compenser sa consommation au cours du procédé et permettre une gravure suffisamment profonde. Ceci peut limiter la résolution de certaines techniques de lithographie.

La plupart des résines sont conçues pour résister aux rudes conditions auxquelles elles sont exposées pendant l'étape de transfert (plasma, milieu chimique, ...). Toutes ne présentant pas les mêmes caractéristiques, le choix de la résine est en partie conditionné par la méthode de transfert envisagée. De manière générale, l'étape de transfert conditionne l'étape de lithographie. Elles sont indissociables.

Lors d'une étape de lithographie, on cherche donc à maîtriser les dimensions du motif reproduit et à contrôler la position des niveaux et des champs les uns par rapport aux autres, tout cela en utilisant des résines adaptées au transfert.

2.2 Les principales méthodes de lithographie : comparatif

L'étape clé de la lithographie consiste à dupliquer le motif dans la couche de résine. Il existe plusieurs façons de reproduire le motif dans la résine ou dans le substrat (suivant le type de lithographie). Ceci peut s'accomplir principalement par exposition de la résine à un rayonnement ou à un faisceau de particules chargées, par impression et par champ proche. Le principe de chaque technique est décrit en annexe A dans le but d'évaluer son champ d'application suivant des critères qui nous semblent pertinents et de déterminer celles qui conviennent à notre objectif.

A l'issue des explications des différentes techniques de lithographie données en annexe A, les figures (tableau 2.2 et graphique 2.3) ci-dessous dressent un bilan de leurs principales caractéristiques pour faciliter leur comparaison.

Afin de structurer la surface par des réseaux de trous nanométriques, nous recherchons une technique de lithographie accessible permettant :

- **une bonne résolution (50 nm ou moins)**
- **une surface d'exposition suffisante (au moins quelques mm^2)**
- **une souplesse dans le motif** : pas de masque ni de moule pendant la phase d'optimisation.

En se basant sur les données du tableau (repérées en gras), les techniques répondant à ces exigences sont :

- la lithographie par faisceau d'électrons focalisé (*Electron Beam Lithography* EBL)
- la lithographie par faisceau d'ions focalisé (*Focus Ion beam* FIB), utilisée en mode gravure
- la lithographie par interférences
- la lithographie par nano-impression, une fois le procédé optimisé.

Remarque : la lithographie par champ proche (SPM pour Scanning Probe Microscopy*) permet une bonne résolution mais pas une vitesse d'écriture suffisante pour le moment. Le prototype du «millipède» de IBM améliore cette caractéristique en utilisant un réseau de pointes (cf. p 256).*

La lithographie électronique nous offre le meilleur compromis entre la résolution, le champ d'écriture possible, la souplesse d'utilisation et l'accessibilité. C'est pourquoi nous avons choisi cette technique pour nanostructurer les surfaces de Si. De plus, une fois le motif optimisé, la lithographie électronique peut permettre de réaliser le moule pour la nano-impression. Elle peut aussi s'avérer utile pour connecter les nanostructures obtenues entre elles ou à de plus grandes structures.

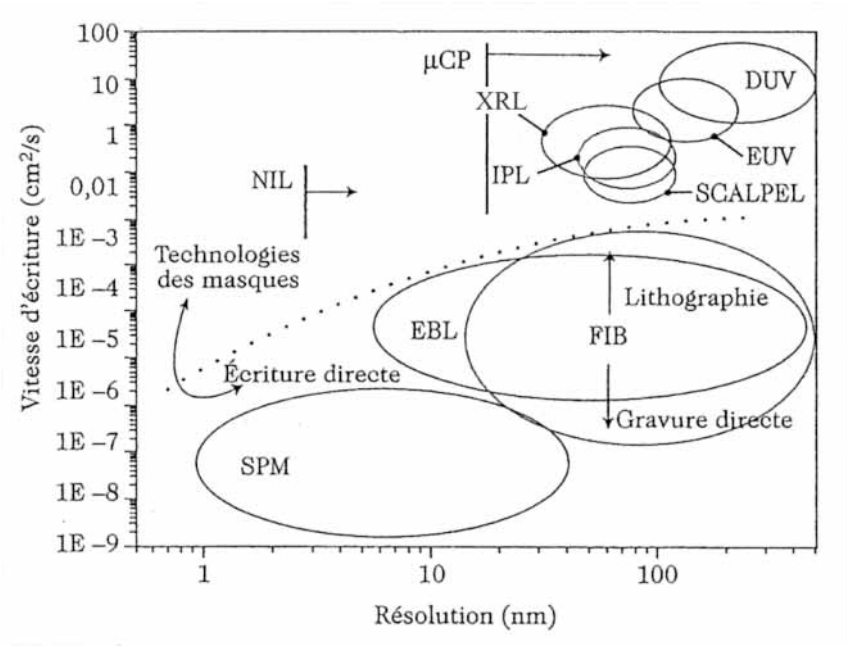


FIG. 2.3 – Comparaison entre les différentes techniques de lithographie les plus connues : vitesse d'écriture en fonction de la résolution [6]

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'avenir industriel de certaines de ces techniques (EUVL, EPL, nano-impression...) est prévu par la roadmap (cf. figure A.2). Il est intéressant de constater qu'elles sont compatibles avec nos exigences de résolution et de surface exposée. Ce qui signifie qu'une fois la validité de notre approche démontrée, des perspectives industrielles sont envisageables.

Lithographie	Méthode	Utilisation			Résolution (Critical Dimension (CD))			Vitesse d'insolation Champ possible
		L	R	I	(a) pratique	(b) ultime	Principale limite	
Optique	**avec masque**						Diffraction :	
UV (350-450 nm)	.par contact	X			0,7 μm [7]		∘ de Fresnel	
DUV (220-310 nm)	.par contact	X			0,3 μm [7]		(relation A.1)	
157 nm	.par contact	X			150 nm [7]			
157 nm	.en proximité				1-2 μm [7]		(relation A.2)	$\geq$ **cm^2/s**
—	—				—	—	—	
193 nm	.par projection			X	73 nm [8]	*65 nm* [8]	∘ de Fraunhofer	
193 nm	.par projection$_{(immersion)}$		X			*45 nm* [8]	(relation A.3)	
157 nm	.par projection		X		60 nm [8]	*45 nm* [8]		
par rayons X (XRL)	**avec masque** .en proximité (1 : 1)	X	X		**< 30 nm** [9]	15 nm [9]	Diffraction de Fresnel (relation A.5)	**~ cm^2/s** 5x5 mm^2 [17]
par extrêmes UV (EUVL)	**avec masque** .par projection (1/4)		X		**38 nm** [8]	*32 nm* [8]	Diffraction de Fraunhofer	**~ cm^2/s**
électronique en projection (EPL)	**avec masque** .par projection (1/4)		X		80 nm [10]	***35 nm*** [10]	Répulsion particule-particule	**~ 0,5 cm^2/s** [10]
ionique en projection (IPL)	**avec masque** (stencil) .par projection (double exposition)		X		50 nm [11]	***< 50 nm*** [10]	Répulsion particule-particule et double exposition	**~ 0,5 cm^2/s**
par faisceau d'électrons focalisé (EBL)	**par balayage**	**X**	X	X	**5-7 nm** [12]	3-5 nm [13]	Interaction électrons-résine	**~ 10^{-5} cm^2/s** 10x10 mm^2 [14]
par faisceau d'ions focalisé (FIBL)	**par balayage** . dans résine . dans substrat (nano-usinage)	**X**	X	X	**10-20 nm** [15] **8 nm** [15]		Taille de sonde	**~ 10^{-5} cm^2/s**
par interférences (IL)	**par figure d'interférences**	**X**			**30 nm** [16]		Longueur d'onde et sensibilité de résine	**qq mm^2/min** [17] 200x200 mm^2 [18]
par nano-impression (NIL)	**avec moule**	**X**			**7-10 nm** [19]		Résolution du moule Rayon de giration du polymère	**~ 0,2 cm^2/s** [20]
par μContact Printing (μCP)	**avec tampon et SAM**	X			60 nm [21]		Résolution du tampon et SAM (diffusion, rayon de giration...)	**~ 5 cm^2/s** [21]
par champ proche (SPM)	**par balayage** Manipulation atomique Modification de surfaces	**X**	X		atome ou molécule **3 nm** [22, 23]		Qualité de pointe	< 10^{-4} cm^2/s [10] 0,1x0,1 mm^2 [24]

Les caractéristiques en gras signifient que la méthode correspondante est compatible avec notre objectif. (**X**→accessibilité)
Les données en italique correspondent à des prévisions. L→Laboratoires R→Recherche et développement I→Industrie

Tab. 2.2: Récapitulatif des principales caractéristiques pour différentes techniques de lithographie.

2.3 Choix de la lithographie électronique

En lithographie électronique, il est important de distinguer 2 approches (cf. figure 2.4) :
- la lithographie électronique par projection (cf.A.1.4)
- la lithographie par balayage d'un faisceau d'électrons (cf.A.2.2).

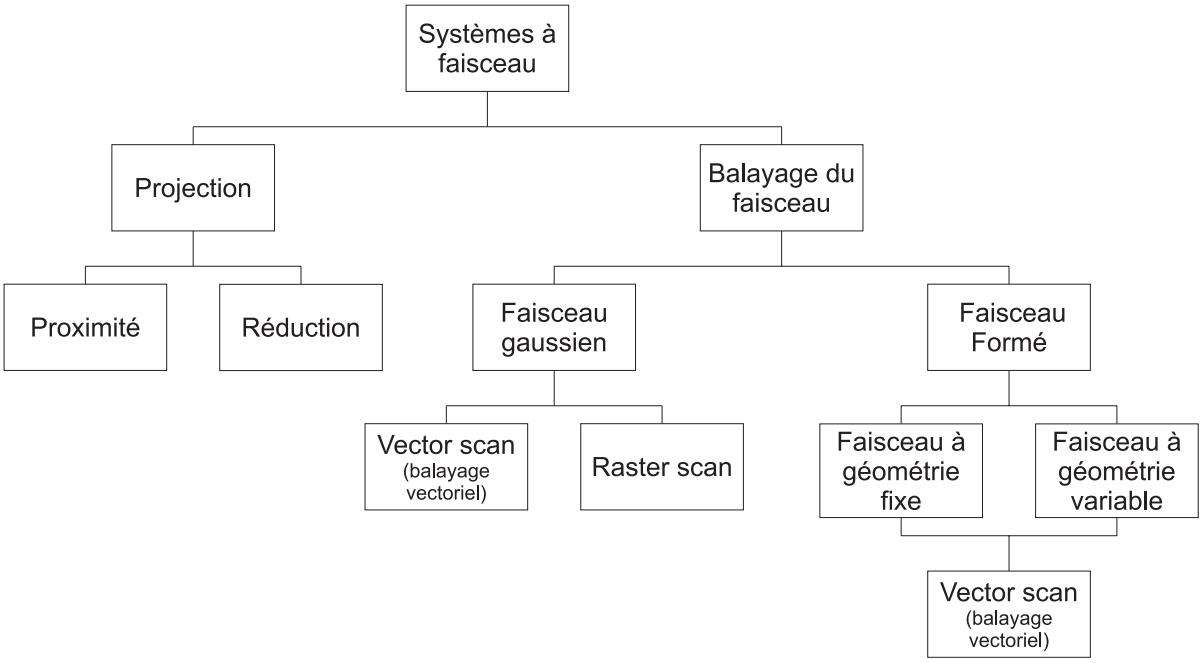


Fig. 2.4 – Différentes manières de procéder à une lithographie électronique. [25]

D'après leur description respective dans l'annexe A (sous-sections A.1.4 et A.2.2), nous pouvons conclure que seule la dernière approche correspond à nos objectifs (résolution...) à ce stade de l'étude.
Rappelons tout de même rapidement son principe. Un faisceau d'électrons est piloté par le système de lithographie pour reproduire le motif programmé dans la couche de résine sensible aux électrons. Bien que lente (procédé séquentiel, sans masque), la lithographie électronique offre une versatilité dans le dessin des motifs et une très bonne résolution.
Pour réaliser des réseaux de structures nanométriques par lithographie électronique, nous avons besoin de comprendre cette méthode dans son ensemble et d'appréhender ses limites. Dans ce but, nous allons nous intéresser à :

- la génération du faisceau d'électrons, notre moyen d'écriture
- l'exposition du motif : système de pilotage du faisceau pour procéder à l'exposition des motifs...
- l'interaction du faisceau gaussien avec la résine
- au choix de la résine

2.3.1 Génération du faisceau d'électrons

Le faisceau d'électrons étant le moyen d'écriture des motifs dans la résine, ses propriétés ont une influence sur le résultat de la lithographie. C'est ce que nous allons présenter dans cette partie. Après une brève description des deux types de faisceaux d'électrons employés en lithographie, nous donnerons les caractéristiques de notre système.

A. Généralités

On distingue deux grandes catégories de systèmes de lithographie électronique :

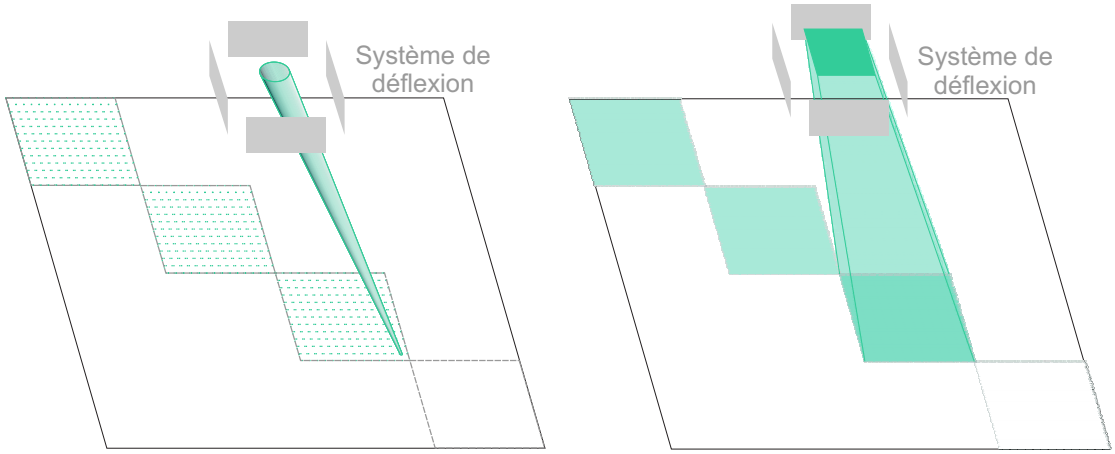
- les systèmes exclusivement dédiés à la lithographie : le faisceau d'électrons est généré et piloté intégralement par le masqueur
- les systèmes, dits hybrides, utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) ou à transmission (TEM) conventionnel associé à un système annexe de lithographie : le faisceau d'électrons est généré par le microscope et son balayage est géré soit par le microscope pour les observations, soit par le système annexe pour la lithographie.

Dans les deux cas, le faisceau d'électrons est généré à partir d'une source. Il est ensuite mis en forme à l'aide d'un système optique constitué de lentilles et de diaphragmes puis balayé pour reproduire le motif sur l'échantillon [26, 27]. Plusieurs formes de faisceaux sont réalisables en fonction de l'application, de la résolution et du rendement recherchés :

- **le faisceau cylindrique gaussien** (*gaussian round beam*) : le faisceau est focalisé sur la surface (cf. figure 2.5(a)). La sonde qui en résulte :
  - est une image réduite de la source
  - a un petit diamètre
  - présente un profil gaussien : distribution gaussienne de la densité de courant (centrée sur le faisceau)

  C'est le type de faisceau couramment employé dans les microscopes électroniques (cf. annexe B). En lithographie, ce faisceau est commandé pour reproduire le motif par insolation de points successifs (explication dans la suite de cette section). Il s'agit de la lithographie par faisceau d'électrons focalisé. Bien que lente, elle est la plus utilisée dans le domaine de la recherche puisqu'elle permet d'atteindre une très bonne résolution. Elle offre aussi beaucoup de liberté dans la géométrie des motifs. [25, 28–31]
- **le faisceau formé** (*shaped beam*) : un système de diaphragmes dans la colonne électronique met en forme le faisceau. Le faisceau obtenu peut avoir une géométrie fixe ou variable. Une seule insolation suffit alors pour définir un motif de forme égale à la section de la sonde dans la résine (cf. figure 2.5(b)), ce qui signifie un gain de temps par rapport à l'insolation d'un même motif par points successifs (faisceau gaussien). Une juxtaposition de plusieurs insolations du faisceau permet de dessiner le motif final : c'est une combinaison de la projection (exposition parallèle) et de l'écriture directe (exposition séquentielle). Bien qu'elle augmente la vitesse d'écriture, cette technique présente certaines limitations : une résolution diminuée ($\sim$ 200 nm), une compatibilité restreinte de la géométrie des motifs avec la forme de la sonde... Ce type de faisceau est surtout utilisé dans l'industrie pour la fabrication des masques ... [25, 28–37]

Compte tenu de nos objectifs (motifs nanométriques), l'utilisation d'un faisceau gaussien s'impose. Précisément, notre système de lithographie, hybride, est composé d'un MEB utilisant ce type de faisceau.



(a) faisceau gaussien (b) faisceau formé

FIG. 2.5 – Deux types de faisceau d'électrons : (a) Exposition point par point avec le faisceau gaussien et (b) Exposition en juxtaposant les zones insolées par le faisceau formé.

B. Sonde gaussienne petite et stable

Les dimensions de la sonde permettant de définir le motif dans la résine conditionnent la résolution accessible. Or, la taille et la stabilité de la sonde dépendent essentiellement du type de source et de la qualité des optiques. En effet, la sonde sera d'autant plus petite et stable que la source d'électrons possède une forte intensité (brillance), une bonne uniformité, une petite taille, une bonne stabilité ainsi qu'une longue durée de vie, et que les optiques sont stables et introduisent peu d'aberrations.
D'après la section de l'annexe B.2 et le tableau B.1 détaillant les performances des différents types de sources, la source à émission de champ assistée thermiquement ou à émission Schottky (*Thermal Field Emission Gun, TFEG, ou Schottky Field Emission Gun, SFEG, en anglais*), en place dans notre système (cf. paragraphe suivant), présente les caractéristiques les plus adaptées aux exigences de la nanolithographie. Finalement, les caractéristiques de la source conjointement aux aberrations introduites par le système optique déterminent la taille de sonde, comme indiqué à la section B.3 de l'annexe.

C. Notre système

Pour réaliser les lithographies ou effectuer les observations de haute résolution, nous utilisons le microscope électronique à balayage FEI FEG XL30S. Le tableau 2.3 récapitule ses principales caractéristiques et performances.

2.3.2 Exposition du motif

Pour effectuer la lithographie, le faisceau d'électrons focalisé doit être piloté de manière à reproduire le motif dans la résine. Dans cette partie nous décrivons les différentes parties de notre système qui participent à l'étape d'exposition du motif dans la résine : les bobines de déflexion, le *beam blanker*, la platine porte-échantillon, et le balayage du faisceau. Nous détaillerons ensuite le fonctionnement du système d'exposition.

Principales caractéristiques du microscope FEI FEG XL30S

Source	Emission de champ thermique (Schottky)
Tension d'accélération	0.2 à 30kV
Courant de sonde	1 pA à plus de 25 nA
Résolution	1 nm à 30 kV et à 20 pA
Détecteurs	électrons secondaires, TLD B.5
Caméra	IR
Grandissement	20× à 800 000 ×
Déplacement	X 50 mm, Y 50 mm, Z 25 mm précision ± 1 μm
Tilt	-15° à 75°
Distance de travail	5 mm à 39 mm
Taille des échantillons	jusqu'à un diamètre de 5 cm

Tab. 2.3 – Principales caractéristiques du microscope FEI FEG XL30S

A. Les bobines de déflexion

Dans un MEB, le balayage du faisceau est assuré suivant les axes x et y par 2 paires de bobines de déflexion, aussi appelées déflecteurs [30]. En fonction de l'application du système hybride (microscopie ou lithographie), celles-ci sont commandées :

- soit par le MEB : balayage régulier de toute la zone afin de former une image [2]
- soit par une tension analogique gérée par le système annexe de lithographie : déplacement précis du faisceau pour dessiner le motif.

Lors de la lithographie, les bobines de déflexion ne sont pas le seul élément du MEB commandé par le système de contrôle de l'exposition.

B. Le *beam blanker*

Lors des lithographies, comme la source émet des électrons de manière continue, il est parfois nécessaire de dévier le faisceau pour éviter qu'il n'expose l'échantillon. Pour cela, on utilise un interrupteur ou intercepteur de faisceau, communément appelé *beam blanker* [30, 31]. Composé de deux plaques pour permettre une déviation électrostatique, il est situé dans la colonne électronique et est connecté à un amplificateur d'interception avec un temps de réponse très rapide, lui-même relié au système de contrôle de l'exposition. Lorsque le *beam blanker* est actif, le faisceau est alors «coupé» et n'atteint pas la surface.

C. La platine porte-échantillon

L'exposition d'une très grande surface ne peut se faire sans dévier le faisceau au-delà des limites introduisant des erreurs intolérables, au détriment de la qualité des motifs.
Pour réaliser des motifs de bonne qualité, il faut donc réduire la surface exposée, appelée champ d'exposition[3], de telle sorte que la variation de la taille de sonde, la déformation du motif exposé, et la stabilité de positionnement du faisceau restent inférieures à un dixième de la taille minimum du motif dans toute la zone d'exposition [25]. Pour cela, la taille du champ d'exposition ne doit pas excéder quelques millimètres. L'exposition de surfaces plus grandes s'effectue alors par la

[2] Mode permettant d'effectuer la mise au point du faisceau avant la lithographie.
[3] Par définition, le champ d'exposition est la zone maximale balayée par la déflexion électronique du faisceau.

juxtaposition de plusieurs champs d'exposition. Ce qui nécessite de bouger le substrat avec la platine porte-échantillon, si possible motorisée, entre l'exposition de chaque champ. Cette procédure correspond au mode «step-and-scan» :

- Le champ d'exposition est insolé par la seule déflexion du faisceau d'électrons alors que la platine porte-échantillon reste fixe.
- Pendant que le *beam blanker* «coupe» le faisceau, l'échantillon est alors déplacé pour permettre l'exposition du champ adjacent.
- L'opération est ainsi renouvelée jusqu'à ce que tout le substrat soit exposé.

Si chaque champ possède un motif indépendant des autres champs, la précision du déplacement n'a pas de répercussions. Par contre, lorsque les champs juxtaposés forment un motif global, il est impératif que le déplacement de l'échantillon soit précis et permette le raccord entre les différents champs (*field stitching*) : une ligne traversant plusieurs champs ne doit pas être interrompue. L'opération de raccord de champ nécessite alors :

- une platine utilisant un système d'interférométrie laser pour ajuster avec précision la position ($\sim$ 50 nm)
- une calibration des champs utilisés
- d'éventuelles marques d'alignement.

La platine porte-échantillon en place dans notre MEB n'utilise pas ce système et la précision de déplacement disponible, autour de 1 μm, ne permet pas le raccord entre champs. Les différents champs exposés en surface seront donc décalés les uns par rapport aux autres.

D. Balayage du faisceau

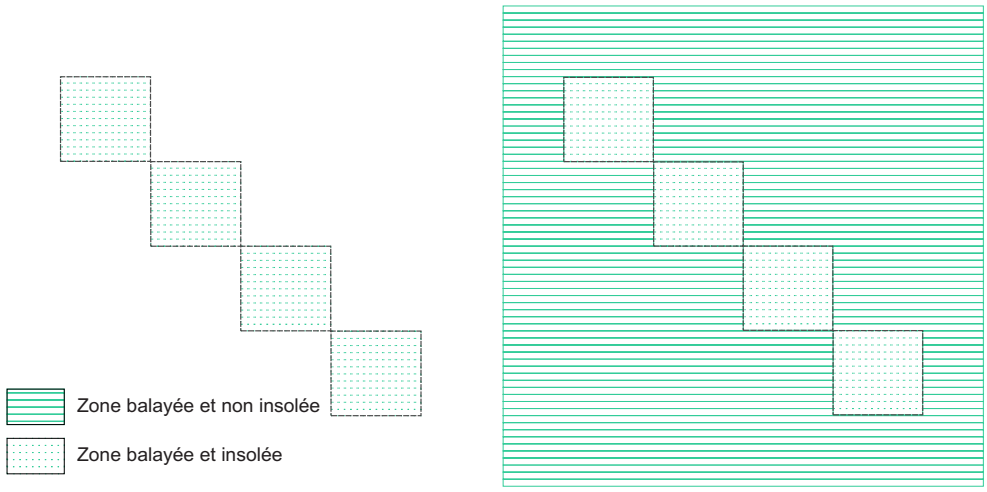
D'après la figure 2.4, l'exposition du champ par le faisceau gaussien peut s'effectuer suivant 2 types de balayage, illustrés par la figure 2.6. Dans le mode « raster scanning », toute la surface du champ est balayée par le système : le temps d'insolation est indépendant du motif. Lorsque le faisceau balaye une zone ne devant pas être exposée, il est escamoté par le *beam blanker*. Sinon, il insole l'échantillon afin d'y définir le motif. Le mode « vector scanning » [26] ne balaie que les régions à insoler, le faisceau étant dévié par le *beam blanker* lors du déplacement d'un motif à l'autre pour ne pas insoler la zone intermédiaire. Ce dernier mode est plus rapide que le premier. Pour nos insolations, nous disposons exclusivement de ce dernier type de balayage.

E. Fonctionnement du système d'exposition

Notre système annexe de lithographie est composé d'un ordinateur muni du logiciel Elphy Quantum 3.0 de RAITH et d'un système de communication avec le MEB.
Ce dernier permet la conversion des données numériques de l'ordinateur en informations analogiques exploitables par le MEB et inversement. Le système de communication utilise donc :

- deux convertisseurs numérique-analogique (CNA ou DAC, *digital analogic converter*) de 16 bits avec une fréquence maximale de 300 kHz pour contrôler le déplacement du faisceau dans le repère (x,y). Le temps minimum d'exposition d'un même point ne peut alors qu'être supérieur à 3 μs. Ce temps correspond au *dwell time*[4] minimum de notre système. La fréquence maximale des CNA limite donc la vitesse d'écriture des motifs.
- un convertisseur numérique-analogique pour importer le signal vidéo du MEB et réaliser ainsi des alignements (lithographie à plusieurs niveaux)

[4]Défini par la suite, le *dwell time* intervient dans le calcul de la dose. En programmant un *dwell time* inférieur à 3 μs, il y aura une différence entre la dose réelle et la dose programmée.



(a) *vector scan* (b) *raster scan*

FIG. 2.6 – Différents types de balayage utilisés avec un faisceau gaussien [25,38] (a) Seule la zone correspondant au motif est balayée pour l'exposition. (b) Même si le système est programmé pour balayer tout le champ, le *beam blanker* laisse le faisceau atteindre la surface seulement si la zone balayée correspond à celle du motif à insoler.

- une interface TTL (tout ou rien) pour commander le *beam blanker* et pour basculer ou pas en pilotage externe au MEB du faisceau. Durant les expositions, le signal de commande du *beam blanker*, automatiquement généré, est synchronisé avec une extrême précision de telle sorte qu'aucun parasite ne soit décelable même à fréquence de commande élevée.
- un accès direct pour la calibration des champs d'exposition dans le repère (x,y) : correction de l'offset, de l'échelle et de la rotation afin de réussir les lithographies utilisant plusieurs niveaux.
- une commande numérique de la platine porte-échantillon du MEB. [39]

Le logiciel constitue l'interface avec l'utilisateur, et sert à préparer les motifs et l'exposition, ainsi qu'à exécuter l'exposition. Nous détaillons dans la suite ces trois points.

1. ***Préparation des motifs***
   La préparation des motifs s'effectue en trois étapes : le dessin des motifs, la correction des effets de proximité, et la transformation du dessin des motifs pour la lithographie en trois dimensions.

   (a) **Dessin des motifs** : la partie CAO (conception assistée par ordinateur) du logiciel permet la conception des motifs à exposer (format GDSII). Un seul dessin permet de définir le champ d'écriture, la forme et le facteur de dose des motifs pour les différents niveaux de lithographie, ...

   (b) **Correction des effets de proximité** : à partir des dessins et des doses précédemment définis, le logiciel peut corriger les effets de proximités[5]. Pour cela, il ajuste

[5]Ce phénomène est expliqué dans la section 2.3.3 traitant de l'interaction électrons-résine. Les électrons pénétrant dans la résine subissent différents types de diffusion. Ce qui contribue à élargir la zone d'interaction au point d'exposer involontairement des zones de résine à quelques microns du point d'impact du faisceau. Lorsque

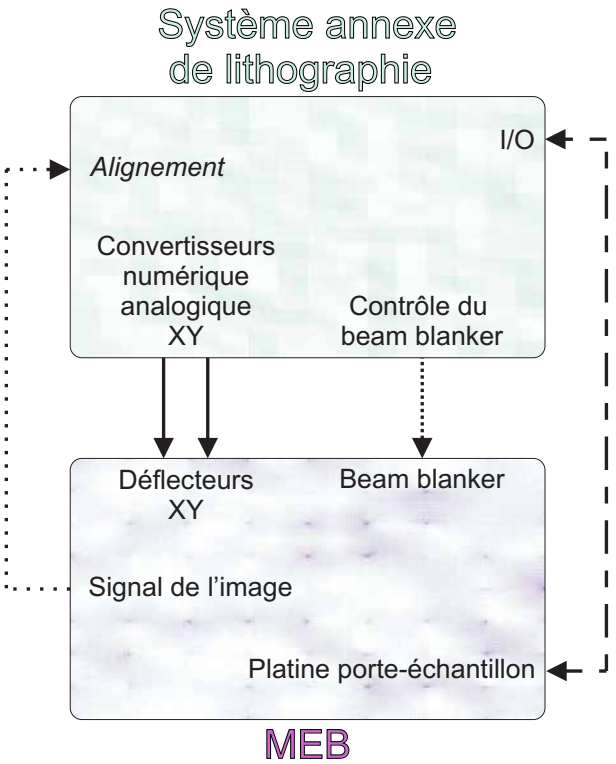


FIG. 2.7 – Descriptif du système de lithographie hybride [40, 41].

graduellement la dose programmée dans les motifs en tenant compte des motifs adjacents afin de diminuer les effets de proximité. Cette correction est aussi réalisable avec le module de lithographie en 3 dimensions.

(c) **Transformation du dessin d'un motif pour la lithographie en 3 dimensions** : un module du logiciel permet de générer à partir d'un dessin de motif GDSII ou d'une quelconque image au format TIF, un motif exploitable par Elphy quantum afin de réaliser une lithographie en trois dimensions ou en niveaux de gris.
En effet, la courbe de contraste d'une résine dans un certain développeur (cf. figure 2.28) montre que l'épaisseur de résine restant après le développement varie en fonction de la dose reçue. Elle s'échelonne entre 0 et la hauteur de résine initialement déposée. C'est le contraste[6] de la résine qui détermine si cette variation s'opère sur une plus ou moins grande plage de dose. La lithographie 3D exploite ce phénomène.
Afin d'améliorer le traitement, le dessin du motif est subdivisé en un certain nombre de pixels (choisi par l'utilisateur). En tenant compte du contraste[6], de la sensibilité[6] de la résine et des paramètres du modèle de la double gaussienne (cf. équation 2.4 p 58), le logiciel calcule l'intégralité des doses des différents pixels en fonction de leur dose initiale et de leur environnement complet (pixel de dose nulle et non nulle). Par un calcul des doses plus global et approfondi, ce module permet une meilleure correction

des motifs sont suffisamment proches, l'exposition du premier a des répercussions sur celle du second, et vice-versa : les motifs reçoivent alors une dose supérieure à celle programmée pouvant entraîner des modifications de taille... D'où la nécessité de compenser ces effets dits de proximité en ajustant la dose dans le motif en fonction de son environnement.

[6]Propriété définie dans la sous-section 2.3.4

des effets de proximité que l'option précédente.

2. ***Préparation de l'exposition***
La préparation de l'exposition se fait en ajustant la position initiale de la platine porte-échantillon, en s'alignant éventuellement sur les marques d'alignement d'une lithographie précédente, en s'assurant de la planéité de l'échantillon. A cela s'ajoutent la calibration du champ d'exposition en fonction du grossissement choisi, la définition de la dose du motif, le choix du mode d'exposition, et enfin la définition de la « positionlist ».

   (a) **Position initiale de la platine porte-échantillon** : celle où aura lieu la première exposition.

   (b) **Alignement sur le niveau précédent** : l'acquisition via le MEB d'une image de la zone à insoler permet de procéder à l'alignement du motif à exposer sur les repères (marques d'alignement ou niveaux antérieurs).

   (c) **Planéité du substrat** : lorsqu'un substrat est grand, il est difficile d'assurer une bonne focalisation du faisceau sur toute la surface. En procédant à une bonne mise au point (avec point de contamination) en 3 points éloignés de l'échantillon, le logiciel évalue l'inclinaison de la surface et peut ainsi corriger la focalisation du faisceau en fonction la zone lithographiée.

   (d) **Grossissement du MEB** : il influence la résolution de la lithographie ainsi que les dimensions du champ d'exposition. A faible grossissement, le positionnement du faisceau d'électrons devient moins précis, rendant le travail de haute résolution impossible. Cependant, à fort grossissement, le champ d'exposition devient plus petit, rendant impossible l'exposition de motifs de grandes dimensions. Le grossissement fait donc l'objet d'un compromis entre la résolution et la grandeur des motifs exposés.
   Avant d'effectuer une lithographie utilisant un certain champ (pouvant varier de 10 μm à 2 mm selon la distance de travail avec notre système), il faut procéder à une calibration de ce champ d'exposition à l'aide d'une grille de calibration en fonction des réglages du MEB (grossissement, distance de travail, tension d'accélération...). Elle permet de corriger le zoom, le décalage et la rotation causés par le MEB pour que le champ exposé possède les bonnes dimensions et ne soit ni déformé, ni décalé ou ni incliné. Ceci permet d'obtenir des motifs aux formes et dimensions programmées de manière reproductible.

   (e) **Dose du motif** : le dessin du motif doit être numérisé pour être transmis au MEB via les CNA. Pour cela, on « superpose » au champ d'écriture du motif une grille qui permet sa décomposition en pixels : le champ d'écriture du motif devient ainsi une matrice de pixels. Le nombre de pixels dépend de la résolution (nombre de bits) des CNA. Dans notre cas, le champ d'écriture contient environ $2^{16}\times2^{16}$ pixels (certains bits pouvant être attribués à la gestion d'autres paramètres).

   Dans le champ d'écriture, seuls les pixels formant le motif sont affectés d'un facteur de dose. Cependant, lors de l'exposition, tous ces pixels ne seront pas insolés : temps d'insolation par pixel trop court pour être réalisable, zone d'interaction du faisceau avec la résine peut être plus large qu'un ou plusieurs pixels... La stratégie d'insolation consiste donc à exposer un pixel tous les x pixels du motif : le faisceau reste un certain temps sur le même pixel puis se déplace d'une distance égale à un nombre entier de pixels pour insoler pendant la même durée un autre pixel du motif, et ainsi de suite jusqu'à l'écriture complète du motif. Le temps DT pendant lequel chaque pixel est

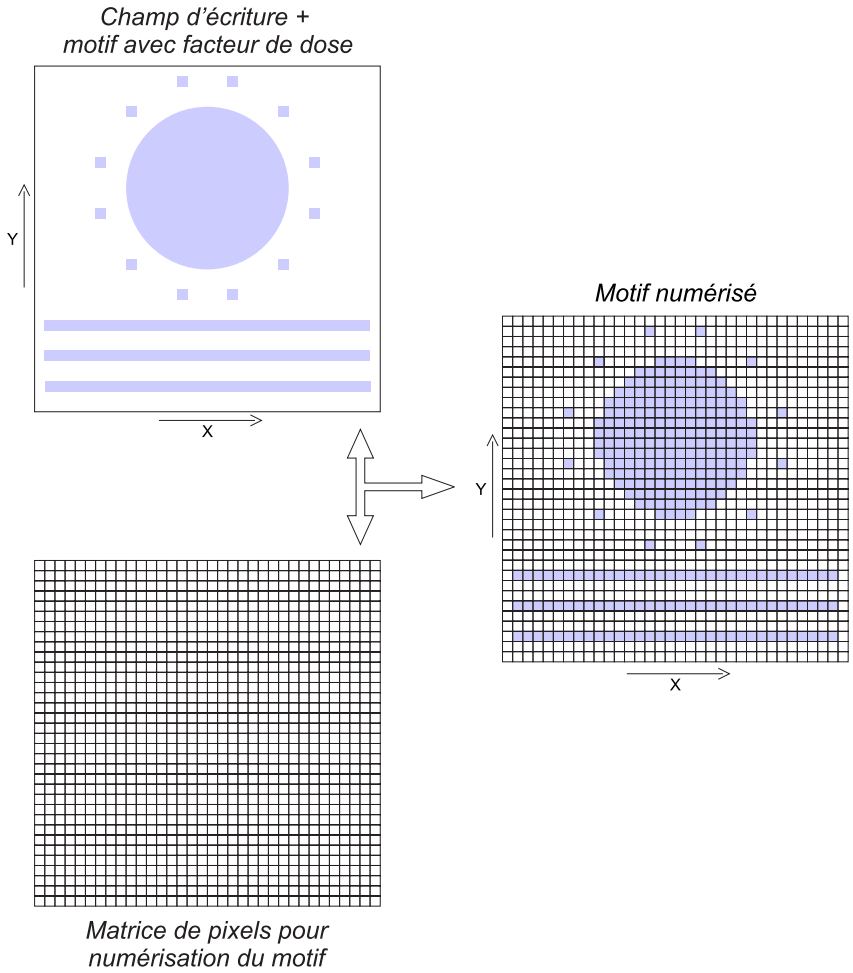


FIG. 2.8 – Explication de la numérisation des motifs

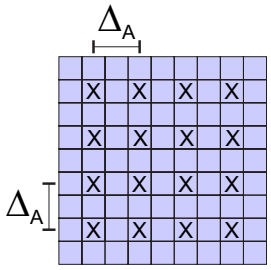
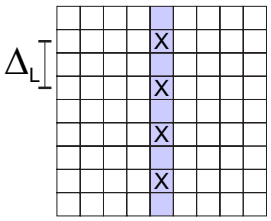
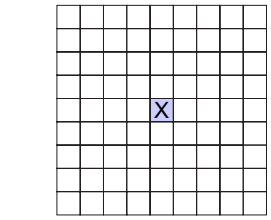
insolé s'appelle le *dwell time* et la distance Δ entre 2 pixels exposés, égale à un nombre entier de pixels, se nomme le *step size*, distance centre-à-centre ou interligne... Ces deux paramètres déterminent en partie la dose que recevra la résine. Suivant la forme du motif (aire, ligne ou point), la dose est définie différemment :

- la dose surfacique D_A (*area dose*) : les pixels constituant le motif forment une surface (2D). Le *step size* est souvent le même suivant les axes x et y.
- la dose linéique D_{SPL}(*single pixel line dose*) : le motif est composé d'une ligne de pixels (1D) (ligne large d'un pixel, *single pixel line*).
- la dose ponctuelle D_D (dot dose) : un seul pixel (0D) forme le motif.

Ces différentes doses sont détaillées dans le tableau 2.4.

Connaissant le courant de la sonde (mesuré avec une cage de Faraday) et la sensibilité[7] de la résine, l'utilisateur programme finalement la dose en réglant judicieusement le *dwell time* et le *step size* adéquats. Puisque tous les pixels ne sont pas insolés, le *dwell time* et le *step size* doivent être choisis de manière à assurer une exposition homogène et précise du motif : recouvrement partiel des zones d'interaction du faisceau d'électrons avec la résine (cf. explications section suivante). Le choix du *step size* ne

[7]dose suffisante pour provoquer l'exposition de la résine.

Dose	Illustration	Expression	Paramètres
Surfacique D_A		$D_A = \frac{I \times DT_A}{\Delta_A{}^2} \times 100$ (2.1)	· D_A (μC/cm^2) · I (nA)→ courant de sonde · DT_A (ms)→ *area dwell time* · Δ_A (μm)→ *area step size*
Linéique D_{SPL}		$D_{SPL} = \frac{I \times DT_{SPL}}{\Delta_{SPL}} \times 10^4$ (2.2)	· D_{SPL} (pC/cm) · I (nA)→ courant de sonde · DT_{SPL} (ms)→ *SPL dwell time* · Δ_{SPL} (μm)→ *SPL step size*
Ponctuelle D_D		$D_D = I \times DT_D$ (2.3)	· D_D (fC) · I (nA)→ courant de sonde · DT_D (ms)→ *dot dwell time*

Tab. 2.4 – Descriptif des différents types de dose avec leur expression. Les parties colorées délimitent le motif et **X** correspond au point d'insolation.

détermine donc pas seulement la dose. Il a son influence sur
- le temps d'exposition : pour diminuer le temps d'exposition de certains gros motifs, un *step size* plus grand est parfois utilisé.
- l'uniformité des formes exposées : si le *step size* est trop grand, il n'y pas «coalescence» entre les zones d'interactions induites par les points d'insolation : le motif obtenu n'est pas uniformément exposé (ex : *single pixel line* discontinue).
- la résolution du motif lors de son exposition : de grands *step size* augmentent la vitesse d'écriture alors que des *step size* plus petits réduisent la rugosité de bord et améliorent le contrôle de la taille des structures : *plus le step size est petit, meilleures seront la résolution et la définition du motif.*

Notons toutefois que des *step size* plus petits que nécessaire augmentent le temps d'exposition très significativement. Lors d'une exposition dont l'étendue dans le temps est trop grande, certains paramètres peuvent changer, comme la température du substrat et le courant du faisceau d'électrons. Des anomalies (sur-exposition ou sous exposition de certaines régions) dans les motifs peuvent s'en suivre. L'ajustement du *step size* se fait donc en fonction d'un compromis entre la résolution du motif lors de l'exposition et le temps d'exposition. On cherche surtout le *step size* qui donne une distribution de densité de courant dans la résine la plus uniforme [31]. Un bon compromis est d'utiliser un *step size* égal à la moitié de la taille de sonde, notamment pour l'exposition de *single pixel line* [25, 28].

Si le facteur de dose du pixel, défini lors du dessin, est x, la dose exposée sera x fois celle programmée.

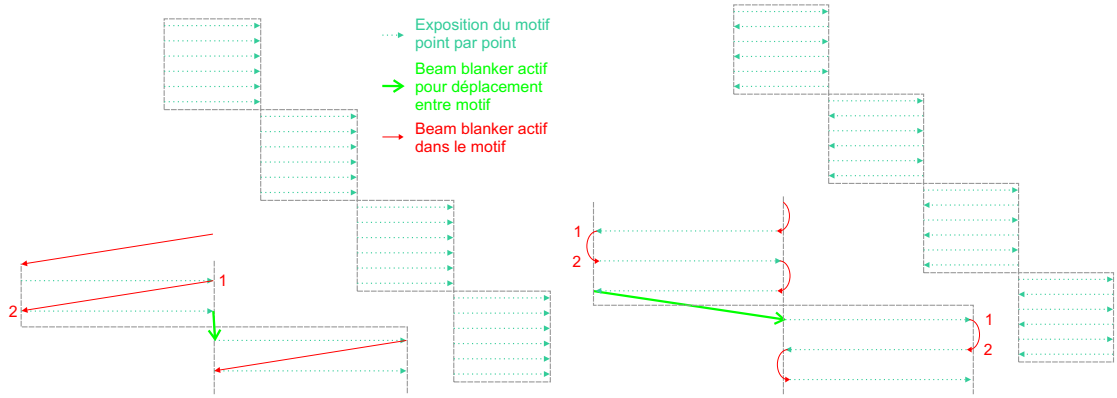
La numérisation des dessins de motif impose certaines contraintes :
- le *dwell time* programmé doit être supérieur ou égal à 3 μs à cause de la fréquence maximale des CNA. Ce qui limite la vitesse d'écriture du faisceau lors de la lithographie.

La résolution (nombre de bits) des CNA détermine la largeur des pixels qui subdivisent le champ d'écriture. En effet, connaissant le nombre de pixels (2^{16}) et la largeur envisagée du champ d'écriture (a μm), on peut prévoir la largeur d'un pixel ($a/2^{16}$).
- les motifs doivent être composés et espacés d'un nombre entier de pixels pour ne pas générer d'erreur de conversion. Pour cela, il est nécessaire que les motifs soient dessinés avec des dimensions multiples de la largeur de pixel.
- la résolution accessible dépend de la résolution des CNA. Le pixel étant le plus petit élément adressable du champ d'écriture, sa taille fixe une limite de résolution (position, dimension) dans le dessin du motif. La numérisation du motif est d'autant plus fidèle, résolue et précise que la taille de pixel est petite. Cela dit, au moment de l'exposition, le *step size* (nombre entier de pixels) sera la plus petite distance programmable et limitera la résolution de définition des structures d'un point de vue logiciel.

(f) **Mode d'exposition** : comme déjà évoqué, le balayage vectoriel (*vector scan*) est utilisé pour définir les motifs : le faisceau ne balaie que les zones à exposer et est «coupé» par le *beam blanker* lors d'un déplacement d'une zone à l'autre. Pour exposer des motifs de forme complexe, le logiciel les décompose automatiquement en polygones qu'il expose suivant leur plus grande longueur. Parmi les modes d'exposition de surface possibles, on en distingue 2, illustrés par la figure 2.9 :
- le *meander mode* : il est plutôt utilisé pour définir de grandes structures et introduit généralement une forte rugosité de bord.

– le *line mode* : son balayage plus précis permet d'obtenir des structures mieux définies de dimensions plus petites et avec une faible rugosité de bord. Néanmoins, il nécessite un bon réglage du temps d'attente[8] entre les points 1 et 2 pour ne pas avoir un côté du motif plus exposé[9].

Le choix du mode d'exposition dépend donc du type de motifs et des objectifs recherchés.



(a) *line mode* (b) *meander mode*

FIG. 2.9 – Deux modes d'exposition : (a) *line mode* et (b) *meander mode*

(g) **«Positionlist»** : la *positionlist* permet de programmer une séquence entière de lithographie pour qu'elle se déroule de manière automatique, autonome. Pour chaque motif à insoler, on indique le fichier du dessin, la dose correspondante et la position de l'échantillon. A l'issue de l'insolation d'un motif, la platine porte-échantillon se positionne aux nouvelles coordonnées programmées et le motif suivant est exposé, et ainsi de suite.

3. ***Exécution de l'exposition***

L'étape d'exécution de l'exposition comprend la gestion de l'exposition du motif et la commande du déplacement de la platine porte-échantillon.

(a) **Gestion de l'exposition d'un motif** : contrôle du *beam blanker* et de la déflexion du faisceau.

L'exposition permet de transférer le motif programmé dans la résine et d'accomplir ainsi la lithographie. Pour cela, le système de gestion de l'exposition pilote la déflexion du faisceau et commande le *beam blanker*.

Le contrôle précis de la position du faisceau est géré par le logiciel Elphy quantum qui interprète les motifs dessinés pour les exposer point par point, comme précédemment expliqué et illustré par la figure 2.10. Chaque point d'insolation, correspondant à un pixel du dessin devant être exposé, sensibilise une certaine portion de résine. Séparées d'une distance égale au *step size*, ces zones de résine exposées doivent se chevaucher pour que la répartition en dose soit uniforme.

[8]temps d'attente entre 1 et 2 =*settling time*×*flyback factor*.

[9]En effet, le beam blanker laissant toujours passer un pourcentage infime d'électrons, un settling time trop grand suffit pour surinsoler un côté du motif.

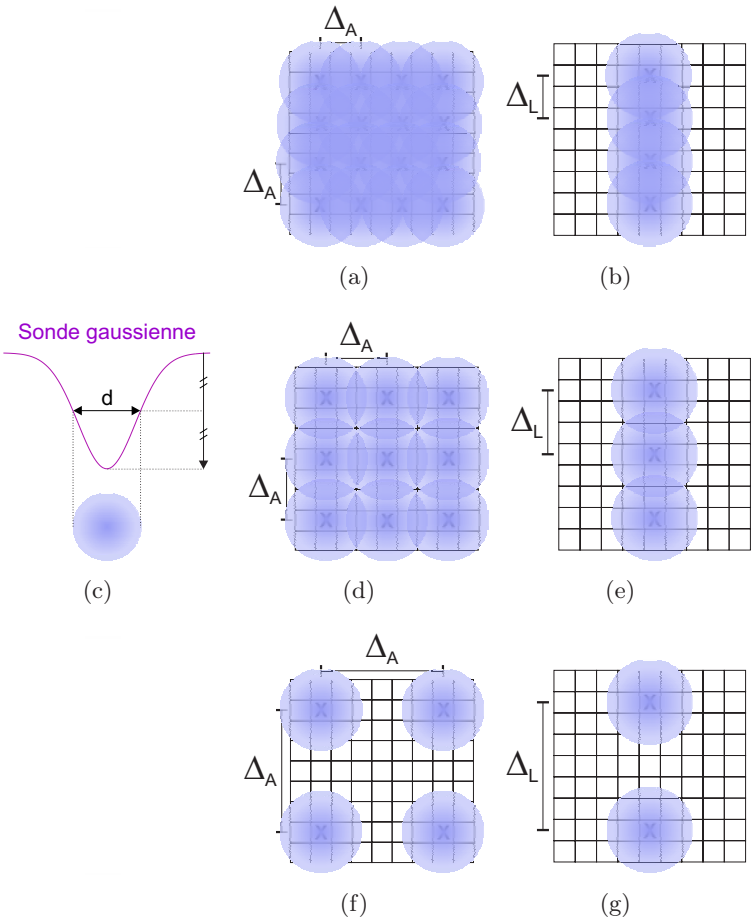


FIG. 2.10 – Exposition point d'impact par point d'impact du motif pour l'obtention d'une dose uniformément répartie (c) Sonde avec un profil d'intensité gaussien et sa section qui correspond schématiquement à la surface d'insolation par point. (a) et (b) Le *step size* est égale à la moitié du diamètre de la sonde. La dose d'exposition est uniformément répartie. (d) et (e) Le *step size* permet le chevauchement des surfaces d'exposition et assure la continuité et l'homogénéité de l'insolation. (f) et (g) Le *step size* et trop grand pour assurer la définition du motif. *Le step size ne peut pas être supérieur au diamètre de la sonde sous peine de produire un trait en pointillés.*

Simultanément au pilotage du faisceau, le logiciel Elphy quantum gère aussi l'intervention du *beam blanker* via un amplificateur d'interception avec un temps de réponse très rapide [30]. Suivant le mode de balayage et d'exposition (un grand déplacement du faisceau ou de l'échantillon...), le faisceau, émis de manière continue dans un MEB, est dévié par le *beam blanker* pour empêcher les électrons d'atteindre une zone de résine ne devant pas être exposée.

(b) **Commande du déplacement de la platine porte-échantillon du MEB** : comme déjà expliqué, pour conserver une bonne qualité de sonde, l'exposition de grandes surfaces s'effectue par l'agencement de petits champs d'exposition. Pendant l'insolation d'un champ, la platine reste immobile et seul le faisceau d'électrons bouge. Entre l'insolation de deux champs successifs, le logiciel commande le déplacement de la platine

pour positionner une zone non exposée de l'échantillon sous le faisceau. La précision du déplacement de la platine porte-échantillon dépend de son système de motorisation et devient un paramètre critique dans la réalisation de raccord de champs (*field stitching*).

Les principales fonctions de notre système de lithographie par faisceau d'électrons utilisant le logiciel Elphy quantum ont été présentées. Les spécificités d'autres systèmes de lithographie électronique sont décrites et comparées dans [28].
Il est maintenant nécessaire de s'intéresser à l'interaction entre le faisceau et la résine afin de connaître les facteurs limitant la résolution de la lithographie par faisceau d'électrons.

2.3.3 Interaction électrons-résine : exposition de la résine

Comme la longueur d'onde associée aux électrons accélérés est inférieure à l'angström (cf. tableau B.2), la diffraction affecte peu la résolution de la lithographie électronique (cf. équation A.3). Celle-ci se trouve surtout limitée par les phénomènes liés aux interactions entre l'électron et la matière. L'interaction électrons-matière est expliquée de manière générale dans l'annexe B (cf. B.4). Dans cette section, nous allons nous intéresser plus précisément à l'interaction entre le faisceau d'électrons gaussien et la résine.

A. Résines sensibles aux électrons

Il existe deux catégories de résines sensibles aux électrons (cf. sous-section 2.3.4) :
– les résines organiques sensibles aux électrons de faible énergie ($\simeq$ 5-10 eV)
– les résines inorganiques essentiellement sensibles aux électrons d'énergie élevée ($>$ 50 eV)
Selon sa nature, l'énergie nécessaire pour modifier la résine (par création ou rupture de liaison) diffère. Une résine inorganique sera ainsi directement transformée par le faisceau d'électrons primaires, alors qu'une *résine organique sera essentiellement modifiée par des électrons primaires ayant perdu de l'énergie, les électrons secondaires*. Dans notre étude, seules les résines organiques peuvent être utilisées (cf. sous-section 2.3.4). Pour comprendre comment une résine organique est insolée, il faut s'intéresser aux processus de perte d'énergie des électrons primaires dans cette résine et suivre la trajectoire d'un électron jusqu'aux très faibles énergies. Pour cela, comme il n'existe pas de formule analytique exprimant les pertes d'énergie des électrons dans la matière, des simulations numériques du type Monte Carlo sont utilisées.

B. Impact du faisceau gaussien

Le faisceau d'électrons focalisé forme une sonde fine avec un profil d'intensité gaussien à la surface. Comme indiqué dans l'annexe B, la taille de sonde correspond à la largeur de la gaussienne à mi-hauteur. Elle définit la zone d'impact du faisceau dans la résine. Les électrons primaires pénètrent alors dans la résine avec une énergie cinétique, fonction de la tension d'accélération[10], et avec une certaine trajectoire. Le courant de la sonde et le temps d'impact du faisceau (*dot dwell time*) déterminent la dose ponctuelle (définie précédemment), c'est-à-dire le nombre d'électrons primaires qui s'introduisent dans la résine via cette zone pendant l'impact. Ces électrons vont alors subir trois types de collision ou diffusion :

aucune : l'électron passe à travers la mince couche de résine sans être dévié et sans subir de perte d'énergie. Il arrive ainsi jusqu'au substrat où il va être sujet à des collisions élastiques et inélastiques.

[10]Pour une tension d'accélération de x kV, l'énergie des électrons du faisceau s'élève à x keV.

élastique : l'électron ne perd pas d'énergie, seul sa trajectoire est modifiée suivant un angle, relativement grand, qui dépend de la tension d'accélération et du numéro atomique du matériau (résine ou substrat). Il devient alors un électron rétrodiffusé et possède une énergie élevée (> 50 eV).

inélastique : l'électron transfert une portion de son énergie aux atomes du matériau (résine ou substrat) et provoque la production de diverses particules secondaires (électrons secondaires, ...). La modification de trajectoire de l'électron, habituellement autour de 0,1°, dépend de la quantité d'énergie perdue [27].
Le transfert énergétique d'un électron (primaire, rétrodiffusé ou secondaire) à un électron de valence d'un atome provoque l'éjection d'un électron secondaire : phénomène d'ionisation. Celui-ci subit à son tour, le long de son parcours, des collisions successives (avec perte d'énergie et modification de trajectoire) lui permettant d'engendrer d'autres électrons secondaires. C'est pour cette raison que beaucoup d'électrons secondaires sont générés lors de ce type d'interaction. Un électron secondaire possède, par définition, une énergie inférieure à 50 eV.

A l'issue de cette brève description des différents types de diffusion électronique, on peut constater que

1. une portion des électrons primaires du faisceau ne connaît pas de collisions inélastiques (perte d'énergie) en traversant la résine et ne contribue donc pas à son exposition.
2. pour les autres électrons primaires, les collisions inélastiques rencontrées dans la résine consomment progressivement leur énergie cinétique (ralentissement) et modifient leur trajectoire au fur et à mesure de leur pénétration dans la résine (dispersion).
3. à mesure que le faisceau pénètre dans la résine, la zone d'interaction a donc tendance à s'élargir : cascade d'événements inélastiques provoquant une dispersion des électrons primaires avec une multiplication des électrons secondaires.
4. l'énergie des électrons secondaires (< 50 eV) correspond à la gamme d'énergie nécessaire pour modifier les résines organiques. Les électrons secondaires sont pour l'essentiel responsables de leur exposition.
5. les électrons rétrodiffusés, surtout ceux en provenance du substrat, peuvent générer des électrons secondaires dans la résine et provoquer ainsi son exposition.

Etudions en détail les points 3 et 5 pour comprendre leur influence sur l'exposition de la résine et la résolution accessible.

C. La dispersion des électrons primaires dans la résine (*forward scattering*)

Lorsque le faisceau entre en interaction avec la résine, les électrons primaires possèdent une énergie fonction de la tension d'accélération et une certaine trajectoire. Au fur et à mesure qu'ils progressent dans la résine, les électrons subissent une multitude de collisions qui diminue leur énergie et modifie leur trajectoire. Du fait des collisions inélastiques, les électrons, initialement concentrés dans une zone équivalente à la sonde, se dispersent le long de leur parcours dans la résine et génèrent des électrons secondaires, ce qui engendre un élargissement de la zone d'interaction : phénomène de *forward scattering*. Etant donnée la succession de collisions, cet élargissement devient de plus en plus significatif à mesure que les électrons pénètrent dans la résine, et ce, jusqu'à l'interface entre la résine et le substrat.

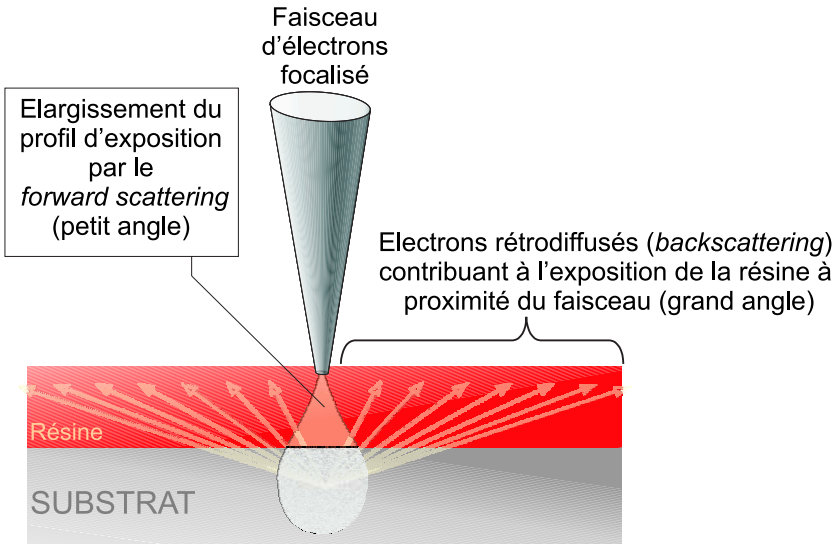


FIG. 2.11 – Exposition de la résine lors d'une lithographie électronique. Les électrons se dispersent lorsqu'ils pénètrent dans la résine : *forward scattering*. Les électrons rétrodiffusés par le substrat reviennent dans la résine : *backscattering*. Ces 2 phénomènes contribuent à exposer la résine en y engendrant des électrons secondaires.

Les simulations de Monte Carlo (cf. annexe B) permettent d'étudier les interactions entre les électrons primaires et la matière en simulant leur trajectoire [11]. Elles sont alors utiles pour prédire avec précision l'élargissement du profil d'exposition dans la résine. Les paramètres nécessaires au démarrage des simulations de Monte Carlo sont le nombre d'électrons (dose ponctuelle), l'énergie des électrons, le type de résine utilisée et son épaisseur, la taille de sonde du faisceau d'électrons de même que la densité du substrat utilisé [25, 31, 42]. Nous avons utilisé le logiciel CASINO [43], basé sur des simulations de Monte Carlo, pour observer l'effet d'élargissement du profil des électrons dans la résine pour une même dose ponctuelle. La figure 2.12 présente le résultat des simulations Monte Carlo pour une même exposition faite sur un même substrat de silicium. Les figures du haut correspondent respectivement à une énergie de 10 keV et 30 keV avec une épaisseur de résine PMMA de 1 μm alors que les figures du bas ont la même exposition mais pour une épaisseur de résine PMMA de 400 nm.

A l'issue de ces simulations avec un même nombre d'électrons incidents, nous remarquons que

1. Plus l'énergie du faisceau est élevée, plus la dispersion des électrons dans la résine est faible.
2. Le phénomène d'élargissement du profil des électrons diminue lorsque l'épaisseur de résine est réduite.

Ces observations se justifient de la manière suivante :

1. Généralement, plus la tension d'accélération augmente, plus la taille de sonde diminue. Comme le point d'impact initial est réduit, la dispersion l'est aussi. Ce n'est toutefois pas l'argument le plus pertinent.
   Comme indiqué en annexe B, la section efficace de diffusion inélastique, mesurant sa probabilité de réalisation, est proportionnelle à Z/E_0^2 [44](avec Z, numéro atomique du matériau,

[11] Cependant, elles ne montrent pas les particules secondaires générées au cours du trajet des électrons primaires.

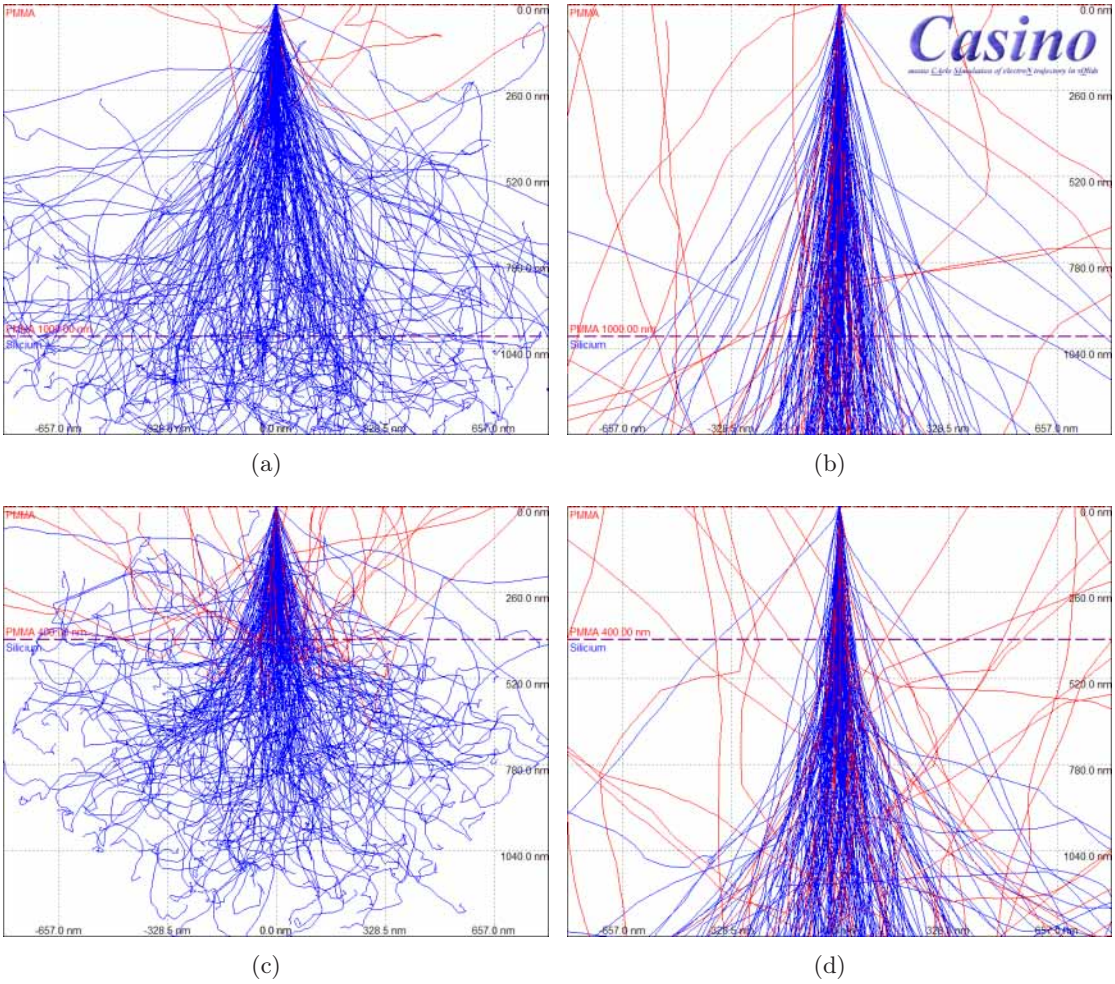


FIG. 2.12 – Simulation des trajectoires de 200 électrons primaires dans la résine avec le logiciel CASINO [43] (a) Simulation avec une énergie de 10 keV dans une épaisseur de PMMA de 1 μm. (b) Simulation avec une énergie de 30 keV dans une épaisseur de PMMA de 1 μm. (c) Simulation avec une énergie de 10 keV dans une épaisseur de PMMA de 400 nm. (d) Simulation avec une énergie de 30 keV dans une épaisseur de PMMA de 400 nm.

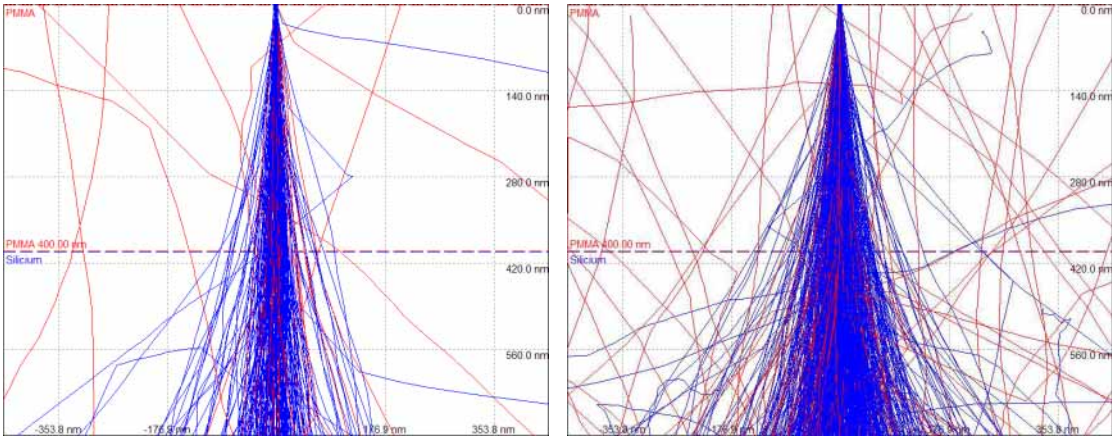
et E_0, tension d'accélération du faisceau). Cela signifie que plus E_0 augmente plus la probabilité de collisions avec un changement de trajectoire et la génération d'électrons secondaires diminue. Si moins de collisions se produisent, les électrons se dispersent moins. C'est pour cette raison que l'augmentation de l'énergie des électrons favorise un profil de dispersion plus étroit.

Il est important de remarquer que le choix de E_0 détermine aussi la sensibilité de la résine, c'est-à-dire l'efficacité avec laquelle elle se modifie sous l'effet du faisceau d'électrons. Pour un certain nombre d'électrons incidents (dose ponctuelle), seule une portion (celle subissant des collisions inélastiques) génère les électrons secondaires qui vont modifier la résine. D'après l'expression de la section efficace de diffusion inélastique, cette portion augmente lorsque E_0 diminue. Dans ce cas, moins d'électrons incidents (dose ponctuelle plus faible) sont nécessaires pour provoquer une modification de résine : la résine devient plus sensible.

2. Plus le trajet de l'électron dans la résine est long, plus le nombre de collisions qu'il subit augmente. Chaque collision accentuant la dispersion de l'électron, moins il en subit moins il se disperse. C'est pourquoi, plus la couche de résine est mince, plus l'élargissement du faisceau est faible à l'interface résine-substrat.

Afin de diminuer la dispersion des électrons dans la résine, il est donc préférable d'utiliser un faisceau d'électrons très énergétique conjointement à une faible épaisseur de résine. Ceci permettra normalement une amélioration de la résolution par l'obtention de flancs de résine plus verticaux après développement[12].
Toutefois, l'augmentation de l'énergie du faisceau d'électrons a tendance à augmenter l'effet des électrons rétrodiffusés (cf. prochain paragraphe). De plus, la diminution de l'épaisseur de résine peut engendrer des problèmes pour l'étape de transfert (gravure). Il faut donc faire un compromis entre l'épaisseur de résine et la tension d'accélération des électrons pour satisfaire la résolution et les besoins des étapes suivantes du procédé de fabrication.

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré un nombre d'électrons incidents constant afin d'observer les différents facteurs influençant le *forward scattering*. Pour étudier l'effet de la dose ponctuelle sur ce phénomène, nous avons effectué des simulations Monte Carlo (cf. figure 2.13). Nous constatons que la dispersion électronique vers l'avant (*forward scattering*) augmente avec la dose ponctuelle, c'est-à-dire, lorsque le nombre d'électrons primaires incidents augmente.



(a) 200 électrons primaires (b) 700 électrons primaires

FIG. 2.13 – Simulation de la dispersion d'électrons d'énergie 30 keV dans 400 nm de PMMA pour différentes doses ponctuelles (nombre d'électrons incidents pendant l'impact) avec le logiciel CASINO [43].

En effet, le nombre d'électrons susceptibles de subir des collisions dans la résine augmente avec le nombre d'électrons incidents. Sachant que les collisions inélastiques sont responsables de la dispersion électronique, plus il y a de collisions, plus le nombre d'électrons secondaires engendrés augmente et plus la dispersion est importante. Il s'ensuit un élargissement du volume de la zone d'interaction dans la résine et une intensification de l'exposition de la résine (accroissement de la dose reçue).

[12]Même s'il est préférable de s'affranchir de cet effet de *forward scattering*, il peut être parfois mis à profit pour contrôler l'inclinaison des flancs de résine en fonction du temps de développement, notamment pour obtenir un profil adapté au *lift-off* [28].

D. La rétrodiffusion des électrons dans la résine (*backscattering*)

Les électrons introduits par le faisceau traversent donc la résine en étant plus ou moins diffusés. Ils parviennent alors au substrat où ils sont susceptibles de subir à nouveau des collisions inélastiques ou élastiques. Dans ce dernier cas, tout en conservant son énergie, l'électron incident est dévié de sa direction avec un grand angle (de 0 à π) si bien qu'il peut retourner dans la résine. Il devient alors un électron rétrodiffusé. Cet électron revient dans la résine en s'éloignant largement de son point d'impact sur le substrat et contribue à exposer la résine (création d'électrons secondaires), dans des régions qui ne devraient pas être insolées. Cet effet est connu sous le nom de *backscattering*. En annexe, il est indiqué que la section efficace de collision élastique ainsi que l'angle de changement de trajectoire dépendent à la fois du numéro atomique Z et de la tension d'accélération du faisceau (ou énergie initiale des électrons). Le nombre d'électrons rétrodiffusés tout comme la distance sur laquelle ils sont susceptibles d'exposer la résine dépendent donc fortement des mêmes paramètres. Ceci est confirmé par les simulations Monte Carlo de la figure 2.14 où la trajectoire des électrons rétrodiffusés apparaît en rouge.

En effet, on remarque que :
- plus le numéro atomique du substrat augmente, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente. Ceci se confirme par la fraction η d'électrons incidents rétrodiffusés par l'Au plus élevée que celle par le Si.
- plus le numéro atomique du substrat augmente, moins les électrons rétrodiffusés se dispersent sur une grande distance.
- plus la tension d'accélération augmente plus les électrons rétrodiffusés semblent nombreux et s'étendent sur une large distance.

  Plus le faisceau d'électrons est énergétique, plus la quantité d'électrons du faisceau atteignant le substrat est importante et plus elle pénètre loin dans le substrat (cf. figures 2.15(c) et 2.15(d)). Ce dernier étant généralement beaucoup plus dense que les émulsions organiques, une proportion non négligeable d'électrons, évaluée par la fraction η, est rétrodiffusée vers la résine. Cette fraction η d'électrons incidents rétrodiffusés par le substrat dépend de la tension d'accélération des électrons comme le montre les simulations Monte Carlo. Par définition, ces électrons rétrodiffusés conservent une énergie proche de celle des électrons incidents sur le substrat. D'après l'expression de la section efficace d'événement inélastique (proportionnelle à Z/E_0^2 [44]), plus cette énergie est élevée moins les électrons rétrodiffusés rencontreront de collisions engendrant des électrons secondaires dans la résine. Bien que l'augmentation de la tension d'accélération augmente le nombre d'électrons rétrodiffusés d'après la simulation, ceux-ci ne contribuent donc pas forcément à exposer la résine. L'exposition occasionnée par les électrons rétrodiffusés est donc peu dépendante de la tension d'accélération [45]. Cette dernière influence essentiellement l'étendue de la dispersion des électrons rétrodiffusés : plus ces électrons sont énergétiques, plus ils pénètrent loin dans le substrat et plus grande est la surface sur laquelle ils se dispersent (cf. figures 2.15(a) et 2.15(b))[13]. Il y a donc une dilution de leurs effets, lorsque l'on augmente l'énergie du faisceau.

Comme pour le *forward scattering*, l'étude des paramètres influençant la rétrodiffusion a été

[13]Sachant que, quelle que soit cette profondeur de génération, les modifications de trajectoire induites par la rétrodiffusion sont similaires, on comprend pourquoi l'étendue des électrons rétrodiffusés dans la résine est d'autant plus grande que la tension d'accélération est élevée (cf. figure 2.18).

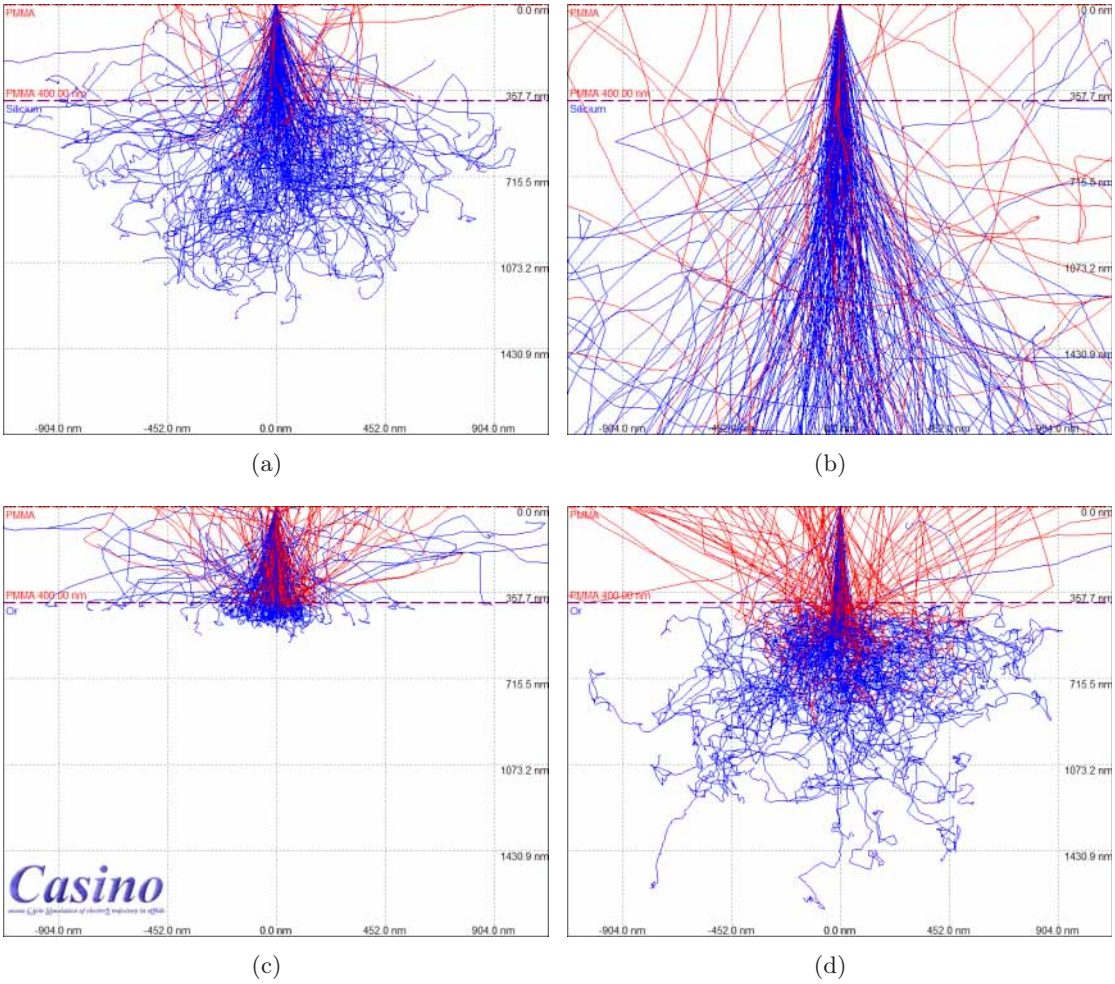
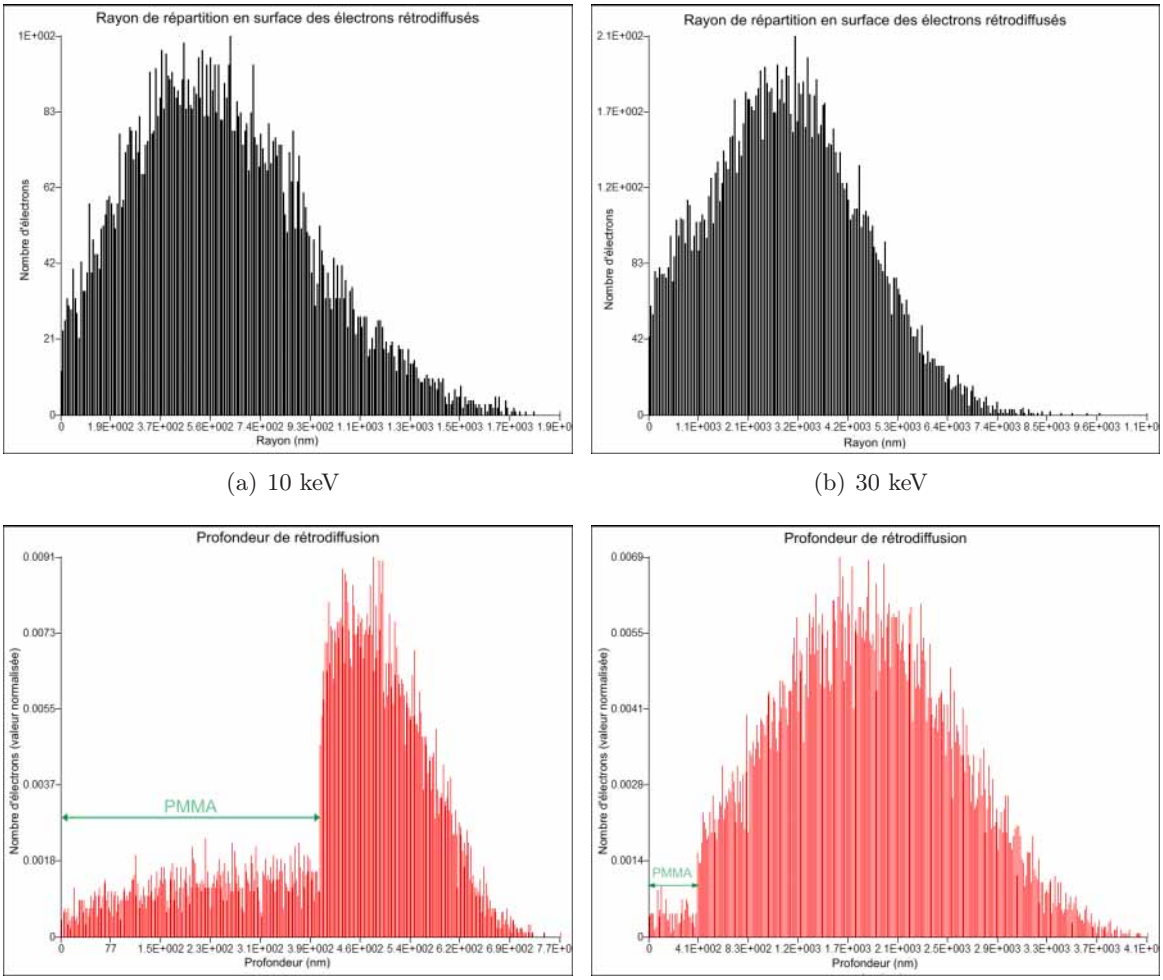


FIG. 2.14 – Simulation de la rétrodiffusion de 200 électrons primaires dans 400 nm de PMMA avec le logiciel CASINO [43] (a) Simulation avec une énergie de 10 keV avec substrat de Si (Z=14) : $\eta \approx 0,11$. (b) Simulation avec une énergie de 30 keV avec substrat de Si (Z=14) : $\eta \approx 0,17$ (confirmé par [28]). (c) Simulation avec une énergie de 10 keV avec substrat de Au (Z=79) : $\eta \approx 0,3$. (d) Simulation avec une énergie de 30 keV avec substrat de Au (Z=79) : $\eta \approx 0,5$ (confirmé par [28]). η correspond à la fraction d'électrons incidents subissant une rétrodiffusion (collision élastique) dans le substrat. Les valeurs de η sont le résultat de simulations avec 100000 électrons. En effet, le résultat de la simulation (distribution énergétique) est d'autant plus précis que le nombre d'électrons impliqués est grand [28].

menée, dans un premier temps, avec une dose ponctuelle constante. Pour connaître la répercussion de cette dose sur la rétrodiffusion, nous avons effectué des simulations Monte Carlo (cf. figure 2.16). L'étendue de la rétrodiffusion semble peu affectée par le changement de dose. Par contre, le nombre d'électrons rétrodiffusés augmentent avec la dose ponctuelle. Pour un nombre donné d'électrons parvenant au substrat, seule une fraction η est rétrodiffusée. De ce fait, pour un même substrat, le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente proportionnellement avec le nombre d'électrons atteignant le substrat.



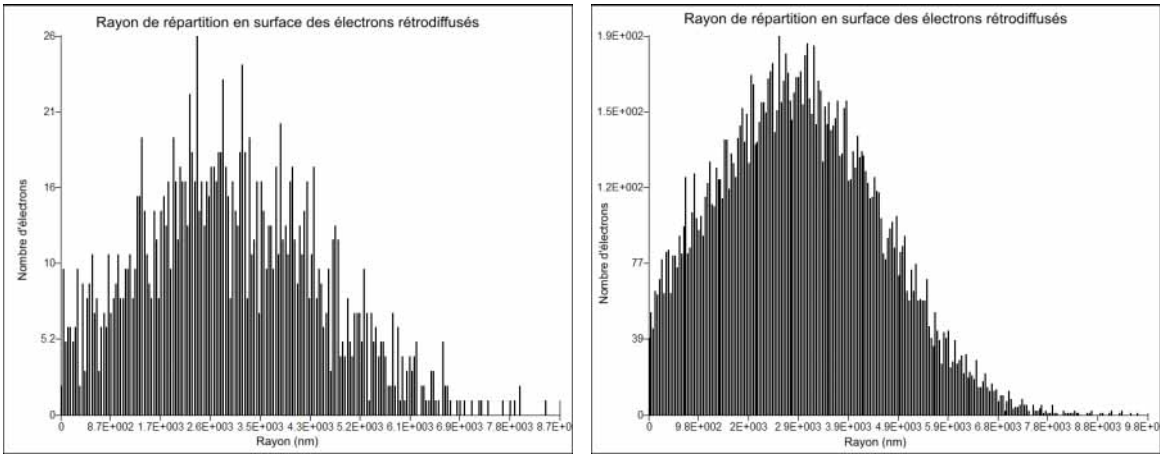
(a) 10 keV (b) 30 keV

(c) 10 keV (d) 30 keV

Fig. 2.15 – Simulation de l'effet et de la profondeur de rétrodiffusion d'électrons d'énergie 10 et 30 keV dans 400 nm de PMMA avec le logiciel CASINO [43] pour 100000 électrons primaires. Les électrons rétrodiffusés sont susceptibles d'insoler la résine dans un rayon de plusieurs micron autour du point d'impact. Ces simulations montrent notamment que le nombre d'électrons primaires subissant une collision élastique dans la résine est négligeable.

E. Les effets de proximité

Bien que le faisceau d'électrons focalisé forme une sonde très fine à la surface, la zone d'interaction qui en résulte s'élargit à mesure que les électrons progressent dans la résine et y subissent des collisions, modifiant leur direction et consommant leur énergie (*forward scattering*). Les électrons secondaires provenant de ces collisions provoquent l'exposition de la résine dans le volume où ils sont générés, la zone d'interaction.
Lorsque les électrons parviennent au substrat, certains d'entre eux subissent des collisions à fort angle qui les renvoient dans la résine (*backscattering*) tout en les éloignant de leur point d'impact sur le substrat. Lors de leur passage dans la résine, ces électrons rétrodiffusés, dont l'énergie est relativement élevée, sont susceptibles d'engendrer des électrons secondaires à la suite d'événements inélastiques. Ils provoquent ainsi l'insolation de la résine, loin de l'endroit désiré.



(a) 10000 électrons primaires (b) 100000 électrons primaires

Fig. 2.16 – Simulation de la rétrodiffusion d'électrons d'énergie 30 keV dans 400 nm de PMMA pour différentes doses ponctuelles (nombre d'électrons incidents pendant l'impact) avec le logiciel CASINO [43]

Par conséquent, ces deux phénomènes de dispersion électronique contribuent à l'exposition de la résine, avec une intensité et une répartition spatiale autour du point d'insolation qui leur est propre.
Pour une certaine dose ponctuelle[14], le profil d'exposition globale de la résine, *I(r)*, qui en résulte est alors décrit par la somme de deux gaussiennes (cf. figures 2.17 et 2.18) :

$$I(r) = k\ \{\exp\left[-(r/\sigma_f)^2\right] + \eta_E(\sigma_f/\sigma_b)^2 \exp\left[-(r/\sigma_r)^2\right]\} \tag{2.4}$$

où r est la distance depuis le centre du profil d'exposition, η_E correspond au rapport entre les électrons rétrodiffusés ayant insolé la résine et les électrons incidents, et k est une constante de normalisation.

Caractérisée par son intensité et son écart-type σ, chaque gaussienne représente la répartition d'énergie dissipée dans la résine, provoquée par un des phénomènes de dispersion électronique :

- la gaussienne étroite, possédant un écart-type de σ_f et une forte intensité, est le résultat de la distribution énergétique de la sonde combinée à celle de la diffusion électronique vers l'avant, *forward scattering*. En se basant sur des calculs Monte Carlo, σ_f (en μm) est exprimé approximativement par

$$\sigma_f = (\frac{9.64z}{E_0})^{1,75} \qquad [47, 48] \tag{2.5}$$

  avec E_0, la tension d'accélération en kV, et z, l'épaisseur de la résine en μm [49].
- la gaussienne plus large, présentant un écart-type σ_r, supérieur à σ_f, et une intensité beaucoup plus faible, provient de la rétrodiffusion, *back scattering*.

[14]La dose ponctuelle correspond au nombre d'électrons primaires pénétrant dans la résine via le faisceau pendant l'impact. Elle dépend du courant de la sonde et de la durée de l'insolation (*dot dwell time*).

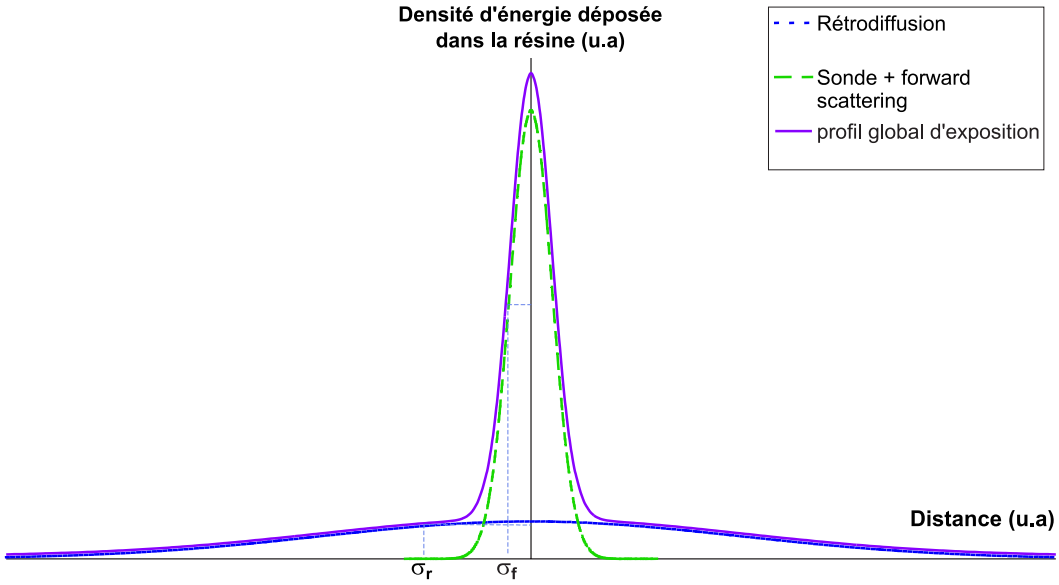
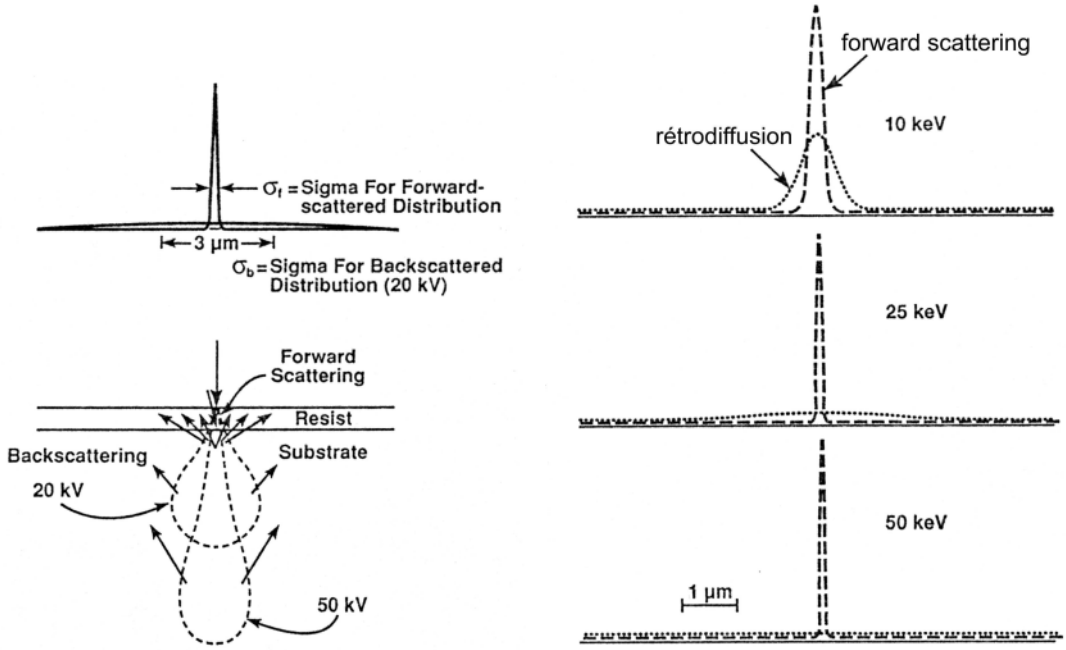


FIG. 2.17 – Modèle de la double gaussienne



(a) sur l'étendue des électrons rétrodiffusés (b) sur la forme et la dimension des 2 gaussiennes

FIG. 2.18 – Modèle de la double gaussienne : effet de la tension d'accélération. [25, 45]

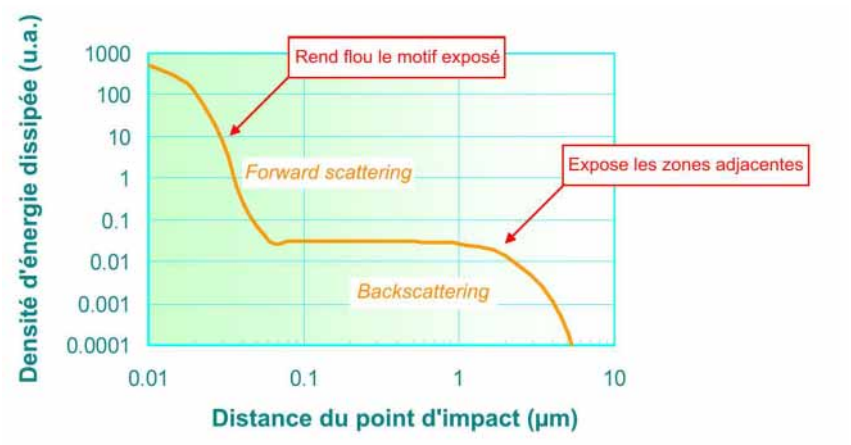


FIG. 2.19 – Illustration des effets de proximité schématisés par la double gaussienne. [46]

Ces paramètres sont déterminés de manière empirique à partir de données expérimentales[15] ou de résultats de simulations de Monte Carlo. Leur valeur dépend des mêmes facteurs que les phénomènes qu'ils représentent [51] : épaisseur de résine, nature du substrat et tension d'accélération. L'approximation de la double gaussienne permet d'approcher d'une manière analytique simple le profil d'exposition[16], en tenant compte de la contribution des phénomènes de dispersion électronique. Ainsi, la dispersion vers l'avant (*forward scattering*) intervient dans un volume à proximité de la continuité du faisceau, tandis que la rétrodiffusion (*backscattering*) opère à plus grande échelle. La zone réellement exposée est donc plus large que la simple projection de la taille de sonde dans l'épaisseur de la résine, zone volontairement exposée.
Si chaque point d'insolation génère une telle distribution énergétique dans la résine pour un certain *dwell time*, l'exposition de deux points adjacents engendrera deux distributions similaires qui se chevaucheront partiellement. Chaque profil d'exposition, initialement défini, sera ainsi progressivement modifié (en intensité et/ou forme) par les profils d'insolation des points environnants, et réciproquement. Cette influence mutuelle entre deux ou plusieurs portions de résine exposée est à l'origine des effets de proximité : à cause de la dispersion électronique, l'exposition volontaire d'un point provoque une insolation «parasite» de la résine autour de ce point et influence les densités d'énergie environnantes déjà déposées ou définies par la suite. Selon leur échelle d'intervention, on définit deux sortes d'effet de proximité : intra-motif et inter-motifs.

[15]Plusieurs solutions sont possibles pour parvenir à extraire ces paramètres. L'une d'entre elles consiste à effectuer une même lithographie (conditions, résine...) sur un substrat et sur une membrane. Dans le premier cas, le profil obtenu est le résultat des 2 phénomènes de dispersion. Dans le dernier cas, le profil provient seulement du *forward scattering* et permet de déduire celui du *backscattering* à partir de la distribution globale d'exposition. Une autre approche se base sur la mesure de la distribution de l'intensité d'exposition obtenue en insolant une série de points à différentes doses. [31, 47, 48, 50]

[16]Le profil d'exposition correspond à la distribution spatiale de l'énergie dissipée dans la résine. Il traduit son intensité et montre sa répartition autour du point d'impact du faisceau. Ce profil ressemble à la répartition spatiale de la diffusion électronique puisque tous les électrons avec une énergie supérieure à quelques eV peuvent modifier la résine. Cette densité d'énergie est différente de la dose ponctuelle programmée (nombre d'électrons primaires par impact), bien qu'elle en dépende. En effet, comme nous l'avons vu, pour une certaine dose d'exposition programmée, tous les électrons primaires ne provoquent pas l'exposition de la résine. Bien qu'elle soit moins précise, la dose programmée est la grandeur couramment utilisée. (cf. page 73)

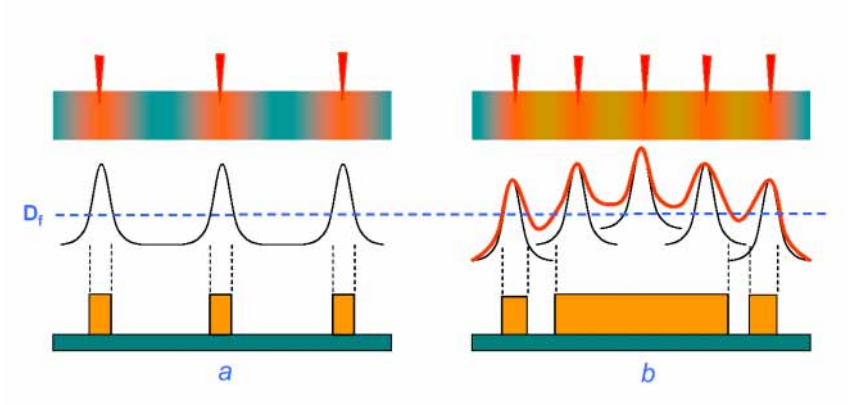
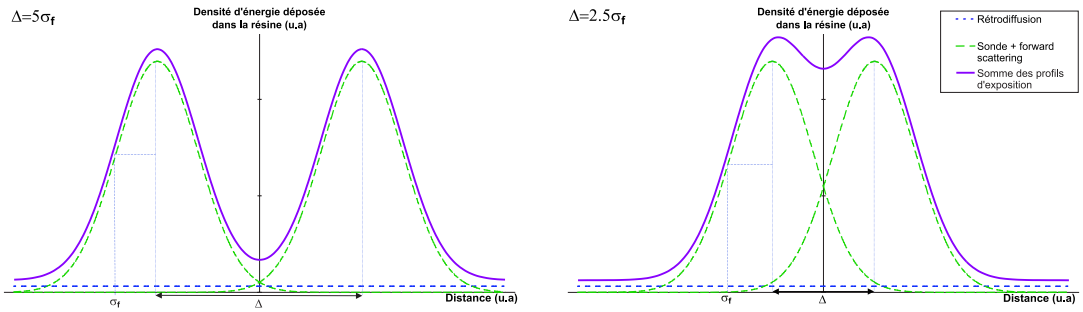


FIG. 2.20 – Illustration des effets de proximité. [46]

les effets de proximité entre points d'exposition ou intra-motif

Ces effets de proximité interviennent dans deux cas :

1. lors de la définition d'un motif par une succession de points d'insolation. L'objectif est d'obtenir une densité d'énergie absorbée uniforme dans l'ensemble de la structure sans distinguer les différents points à l'origine de l'exposition.
2. lors de la réalisation d'un réseau dense de points d'exposition. Contrairement au cas précédent, il est important de conserver la marque des points d'impact initiaux et de faire en sorte qu'ils restent physiquement séparés les uns des autres après le développement. Ce cas correspond à notre but : réaliser des ouvertures nanométriques dans la résine.



(a) $\Delta > 4\ \sigma_f$ (b) $\Delta < 4\ \sigma_f$

FIG. 2.21 – (a) et (b) Effets de proximité entre deux points d'insolation en fonction du *step size* Δ, (u.a) signifie unité arbitraire.

Dans les 2 cas, le profil d'exposition initial volontairement induit en chaque point est non intentionnellement modifié par celui des points d'insolation voisins. Réciproquement, l'exposition d'un point a des répercussions sur la répartition en densité d'énergie dissipée des points adjacents.
L'importance et la localisation des effets de proximité dépendent essentiellement de trois facteurs : le *step size*, le nombre de points avoisinant ou constituant le motif, et la dose seuil.

- **le *step size* Δ, distance séparant les points d'insolation de même dose ponctuelle**.

  Suivant Δ, la modification du profil énergétique est provoquée par des effets de proximité provenant d'un phénomène de dispersion électronique différent (cf. figure 2.21) :

  (a) Si $\Delta > 4\ \sigma_f$[17], les effets de proximité sont seulement dus à la rétrodiffusion : seules les gaussiennes relatives à la rétrodiffusion se superposent aux autres profils (cf. figure 2.21(b)). Les électrons secondaires générés par la rétrodiffusion s'additionnent à ceux déjà reçus dans les zones concernées et provoquent une augmentation uniforme de la densité d'énergie dissipée.

  (b) Si $\Delta < 4\ \sigma_f$ [17], les points d'insolations sont suffisamment proches pour que les effets de proximité soient aussi dus à la dispersion vers l'avant (cf. figure 2.21(a)) : les zones exposées par la sonde et par le *forward scattering* se recouvrent (zone de recouvrement des profils), tout comme celles sensibilisées par les électrons rétrodiffusés, phénomène déjà évoqué dans le cas précédent. Dans la zone de recouvrement des profils, les effets de proximité provenant de la dispersion vers l'avant se cumulent aux effets de proximité dus à la rétrodiffusion et provoquent une forte augmentation de la densité d'énergie absorbée. L'accroissement de la densité d'énergie dans cette zone est tel que la densité résultante peut devenir voisine, voire supérieure, à la densité d'énergie initiale des points d'impact, comme visible sur les figures 2.21(a) et 2.22(g). En dehors de cette zone, seuls les effets de proximité dus à la rétrodiffusion interviennent et provoquent une augmentation homogène de la densité d'énergie déposée.

  Suivant le *step size*, on remarque que les effets de proximité interviennent plus ou moins localement avec plus ou moins d'intensité.

- **le nombre de points d'insolation avoisinant ou constituant le motif** (cf. figure 2.22)

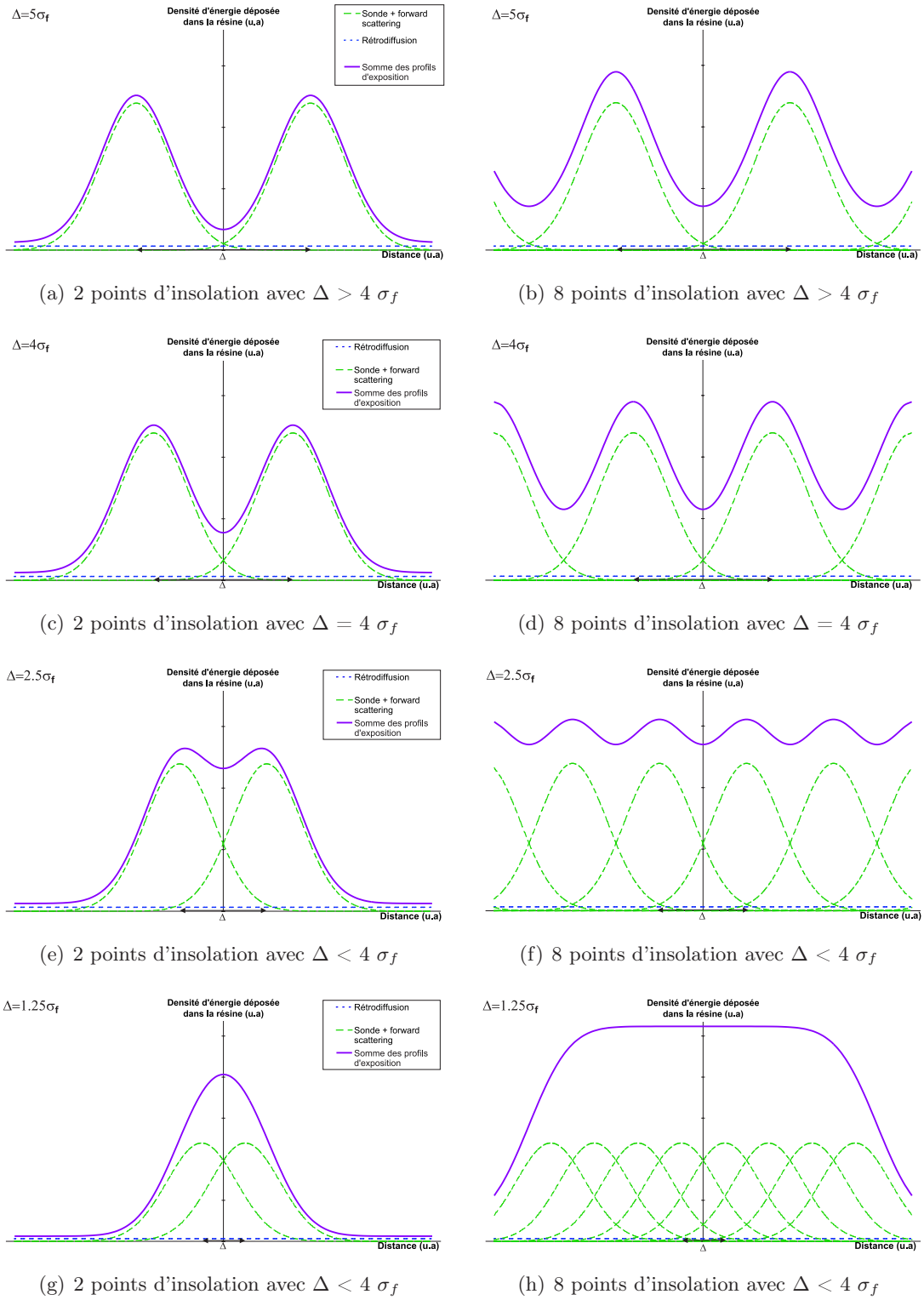
  Plus un point est entouré d'un nombre important de points d'insolation, plus il perçoit d'électrons secondaires issus des effets de proximité, et plus sa dose augmente. Les effets de proximité responsables de cette situation sont exclusivement liés au phénomène de rétrodiffusion, opérant sur une large distance (jusqu'à plusieurs microns). En fonction du nombre de points constituant un motif, la dose à programmer sera donc différente : les effets de proximité étant d'autant plus importants que le nombre de points d'insolation est grand, la définition de grands motifs (nombreux points) nécessitent une dose programmée plus faible que l'exposition de petites structures. De même, ces effets sont d'autant plus présents au centre d'un motif qu'à ses bords.

- **la dose seuil, $\mathbf{D_0}$** (cf. figure 2.23)

  En fait, les répercussions des effets de proximité dépendent surtout de la dose seuil, densité d'énergie reçue provoquant la dissolution totale de la résine (positive) lors du développement. Cette dose dépend de la résine et des conditions de développement (cf. sous-section 2.3.4). C'est la valeur de cette dose qui va déterminer le sort des zones de résine sensibilisées par les effets de proximité : dissolution ou non lors du développement. Le choix d'une résine et de conditions de développement adaptées peut aider à atténuer l'impact des effets de proximité.

Tant que les effets de proximité se manifestent dans les zones volontairement définies par le point d'insolation, équivalentes à la gaussienne d'écart-type σ_f, ils sont peu gênants et

[17] Par définition, 95% de l'énergie correspondant à cette gaussienne est comprise entre -2 σ_f et 2 σ_f.



(a) 2 points d'insolation avec $\Delta > 4\ \sigma_f$

(b) 8 points d'insolation avec $\Delta > 4\ \sigma_f$

(c) 2 points d'insolation avec $\Delta = 4\ \sigma_f$

(d) 8 points d'insolation avec $\Delta = 4\ \sigma_f$

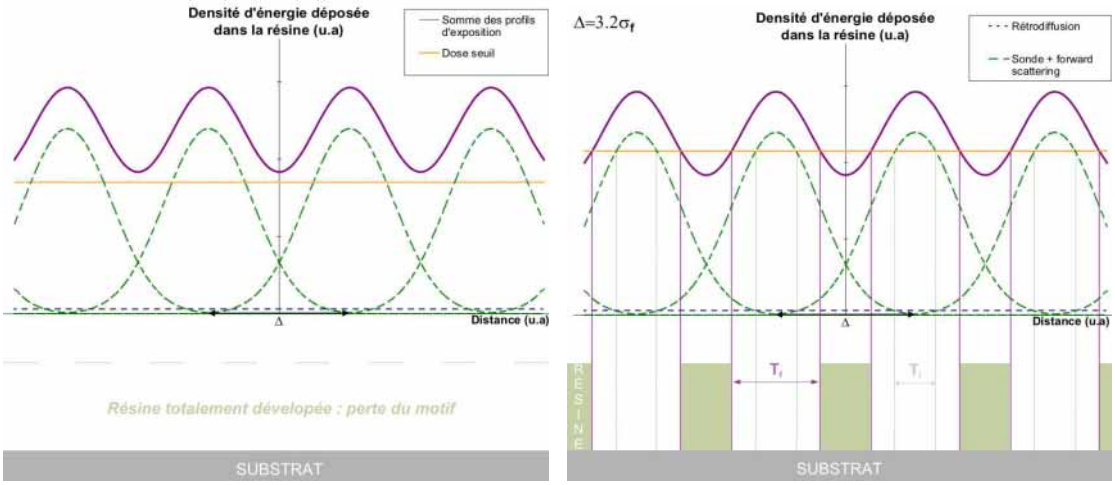
(e) 2 points d'insolation avec $\Delta < 4\ \sigma_f$

(f) 8 points d'insolation avec $\Delta < 4\ \sigma_f$

(g) 2 points d'insolation avec $\Delta < 4\ \sigma_f$

(h) 8 points d'insolation avec $\Delta < 4\ \sigma_f$

FIG. 2.22 – Effets de proximité entre plusieurs points d'insolation en fonction du nombre de points d'impact environnant : plus ce nombre augmente, plus la densité d'énergie absorbée résultante (courbe mauve) augmente. (u.a) signifie unité arbitraire.



(a) Dose seuil 1 (b) Dose seuil 2 > dose seuil 1

FIG. 2.23 – Motif obtenu dans la résine après développement en fonction de la valeur de la dose seuil, pour un même motif exposé (8 points d'insolation avec $\Delta = 3{,}2\ \sigma_f$) : motifs de résine totalement différents. En fonction de la dose seuil, les effets de proximité ont plus au moins de conséquences. (u.a) signifie unité arbitraire.

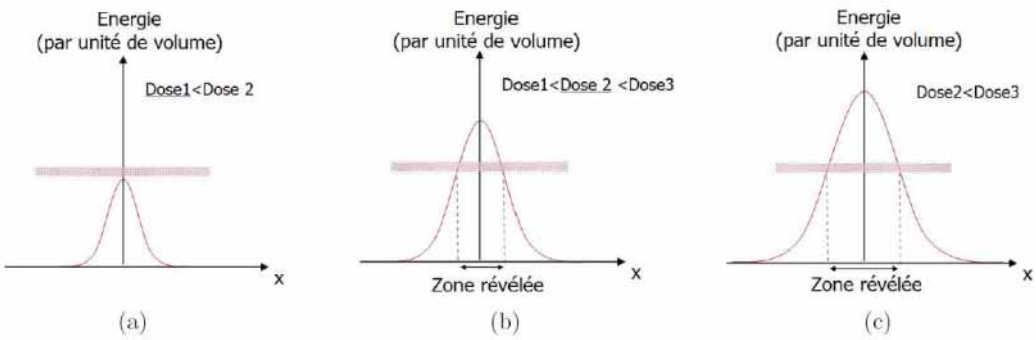


FIG. 2.24 – Illustration de la répartition de l'énergie dissipée dans la résine après insolation pour trois doses de valeurs croissantes. Les zones de la résine pour lesquelles l'énergie dépasse la valeur seuil seront révélées. Cas d'un motif sous dosé (a), correctement dosé (b), surdosé (c). [52]

entraînent peu de modification du motif. Ils peuvent surtout devenir néfastes lorsqu'ils provoquent une forte augmentation de la densité d'énergie entre ces zones : résine non volontairement exposée. L'accroissement de densité d'énergie absorbée peut alors y être suffisant pour provoquer le développement de cette zone au même titre que la résine exposée aux points d'impact : la forme du motif est modifiée (cf. figure 2.23(a)).
Les effets de proximité peuvent avoir de graves conséquences sur les motifs :

- modification de la forme initiale du motif : cf. figure 2.23(a) où, après développement, on obtient une surface au lieu des points d'insolation initiaux. Du fait des effets de proximité, les points d'impacts ont «coalescé».
- modification des dimensions du motif (élargissement) : cf. figure 2.23(b) où $T_f > T_i$.

Cet élargissement progressif des structures par les effets de proximité peut entraîner la «fusion» de 2 zones insolées et ainsi modifier la forme du motif (cf. cas précédent).

– diminution du contraste en épaisseur[18] entre les zones de résine restantes et les zones dissoutes. La courbe de variation relative de l'épaisseur de résine en fonction de la dose après développement (cf. figure 2.28) montre en fait 2 doses : la dose pour laquelle la résine commence à se dissoudre, D_1, et la dose pour laquelle elle est totalement dissoute lors du développement, la dose seuil D_0 (avec $D_0 > D_1$ dans le cas d'une résine positive). Si la dose minimum dans un motif est supérieure à D_1, alors la hauteur de résine dans les zones restantes sera inférieure à l'épaisseur initiale : le contraste en épaisseur entre les zones de résine et les zones sans résine étant diminué, des problèmes de sélectivité peuvent survenir au moment de l'étape de transfert. Cette diminution de contraste en épaisseur est d'autant moins marquée que le couple résine-développeur[19] possède un contraste lithographique[20] élevé (c'est-à-dire que les doses D_0 et D_1 sont proches).

Pour réussir sa lithographie (respect de la forme et des dimensions du motif), il est donc important de connaître et de mesurer les effets de proximité pour ensuite les utiliser (cas 1) ou s'en prévenir (cas 2) à l'aide des 3 facteurs précédents. (cf. tableau 2.5)

les effets de proximité inter-motifs (cf. figure 2.25)

Du fait des effets de proximité intra-motif (rétrodiffusion en chaque points d'insolation constituant le motif), la résine entourant un motif est sensibilisée. L'exposition d'un autre motif dans cette région va être affectée par cette pré-exposition et va influencer aussi d'autres motifs déjà définis. Quand deux motifs sont suffisamment proches, les électrons rétrodiffusés modifiant mutuellement leur densité d'énergie reçue, leur densité d'énergie globale est augmentée. En fonction de l'intensité des effets de proximité et de la dose seuil, les motifs peuvent voir leurs dimensions s'élargir au point de se rejoindre. Le risque des effets de proximité inter-motifs est donc la suppression de l'espace de séparation entre les motifs.

Ces effets de proximité inter-motifs permettent de justifier pourquoi les structures isolées nécessitent des doses programmées plus grandes que des structures très proches les unes des autres.

A l'issue de cette description des différents effets de proximité, on constate qu'ils sont essentiellement provoqués par la rétrodiffusion, excepté dans le cas précis où $\Delta < 4\ \sigma_f$. La densité d'énergie finalement dissipée dans la résine, D, dépend donc de la densité d'énergie déposée directement par l'exposition, E, mais également, de la densité d'énergie issue de la fraction d'électrons rétrodiffusés par le substrat, b :

$$D = E(1 + b) \qquad [31, 42] \tag{2.6}$$

b variant avec la taille du motif (effet de proximité intra-motif) et l'environnement du motif (effet de proximité inter-motifs).

Les effets de proximité peuvent modifier la dimension des structures jusqu'à entraîner la fusion de structures adjacentes et la détérioration du motif dans son ensemble. Ils diminuent aussi

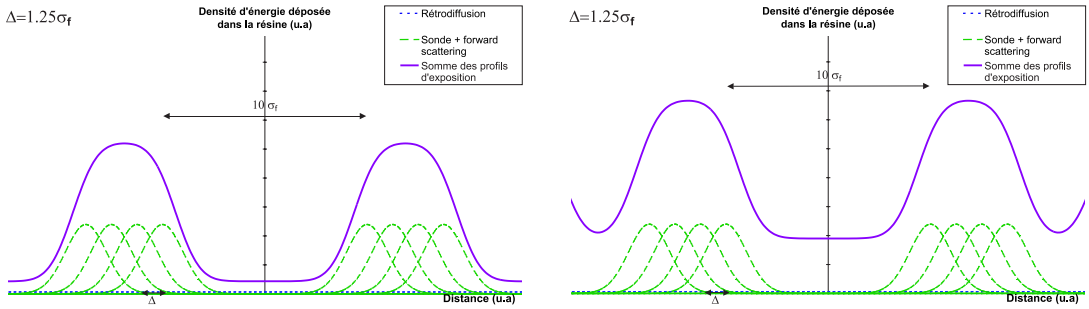
[18] Aptitude à distinguer les zones non-développées des zones développées.

[19] Solution de développement

[20] Par définition, pente de la courbe de variation relative de l'épaisseur de résine en fonction de la dose après développement (cf. sous section 2.3.4 p 78).

	Objectifs	Réalisation
Cas 1	Obtenir une densité d'énergie reçue uniforme dans l'ensemble de la structure sans distinguer les différents points à l'origine de l'exposition. *Illustration : figure 2.22(h) avec une dose seuil inférieure à la densité d'électrons secondaires du plateau de la courbe mauve.*	**Utilisation des effets de proximité** : – aucune restriction sur le *step size* Δ (excepté le temps d'exposition) – exploitation des effets de proximité induits par les nombreux points constituant le motif – ajustement de la dose seuil en fonction des 2 paramètres précédents
Cas 2	Conserver la marque des points d'impact initiaux et de faire en sorte qu'ils restent physiquement séparées les uns des autres après le développement. *Illustration : figure 2.22(b) avec une dose seuil entre les extremums de la courbe mauve.*	**Prévention des effets de proximité** : – avoir un *step size* Δ nécessairement supérieur à 4 σ_f. A ce propos, σ_f peut être réduit en augmentant la tension d'accélération. – diminution des effets de proximité induits par les points avoisinant en : · diminuant la dose ponctuelle initialement déposée, · choisissant, si possible, un substrat avec un numéro atomique Z faible, · utilisant une tension d'accélération élevée pour étendre l'effet des électrons rétrodiffusés et l'affaiblir localement. – ajustement de la dose seuil en fonction des 2 paramètres précédents par un choix pertinent de la résine et des conditions de développement.

Tab. 2.5 – Effets de proximité entre points d'exposition ou intra-motif : leur utilisation ou leur prévention suivant l'objectif recherché.



(a) 2 motifs isolés (b) 2 motifs dans un réseau de 8 motifs

FIG. 2.25 – Illustration des effets de proximité inter-motifs

le contraste en épaisseur entre les zones exposées et non-exposées lors du développement, ce qui peut poser problème lors de l'étape de transfert.
Les effets de proximité ne limitent donc pas la résolution ultime pour des motifs isolés. En revanche, ils vont restreindre la taille des structures dans un réseau dense ainsi que leur espacement minimum.
Pour réussir sa lithographie (respect de la forme et des dimensions du motif), il faut comprendre, prévoir et corriger ces distorsions induites au motif par les effets de proximité.

Limiter les effets de proximité

Les effets de proximité étant la conséquence de la dispersion électronique, plusieurs paramètres permettent d'agir directement sur eux : la tension d'accélération, la nature de la résine et son épaisseur, le substrat, la dose déposée et les conditions de développement. Le dessin des motifs a aussi son importance par les effets de proximité intra ou inter-motifs.

Comme montré dans le tableau 2.5, il est possible de limiter les effets de proximité intra-motif en :

- **utilisant une tension d'accélération élevée**. Ceci aura pour effet de diminuer le *forward scattering* et de «diluer» la rétrodiffusion. Le nombre d'électrons rétrodiffusés insolant la résine dépend essentiellement du numéro atomique Z du substrat, et leur étendue est aussi liée à la tension d'accélération. Selon la dose ponctuelle, une certaine quantité d'électrons sera générée. La tension d'accélération déterminera alors leur concentration : soit très élevée localement, soit diluée sur une plus grande distance.
- **choisissant un substrat de faible numéro atomique Z ou une membrane** en tant que substrat, si possible, pour limiter la rétrodiffusion,
- **ajustant précisément la dose déposée** en fonction de la nature de la résine et des conditions de développement. Le choix d'un couple résine-développeur à fort contraste peut aussi aider à minimiser les variations de dimension dues aux effets de proximité.
- **utilisant un film entre la résine et le substrat**, comme le Si_3N_4, qui réduit la contribution des électrons rétrodiffusés à l'exposition [48].

Quant aux effets de proximité inter-motifs, ils peuvent être corrigés en ajustant la dose en fonction de la géométrie et de l'environnement du motif, de la tension d'accélération des électrons et du substrat utilisé : modulation de dose. Toutefois, une correction exacte n'est pas toujours possible, car elle peut nécessiter des doses négatives en certains points du champ d'écriture. Cela

demande toujours des temps de calculs très longs ; quelques algorithmes existent sur le marché qui apporte une correction partielle, en ne prenant en compte qu'une zone limitée autour de chaque motif :

- **Sous le logiciel Elphy quantum** que nous utilisons, il est possible de réaliser une correction des effets de proximité suivant deux moyens (décrits dans la section 2.3.2) : **fonction de correction des effets de proximités et lithographie en 3D**. Cette dernière, bien qu'étant la plus performante, est limitée aussi en résolution, et ne peut pas s'appliquer à la correction des effets de proximité entre points d'exposition.
- **L'approximation de la double gaussienne** permet d'approcher d'une manière analytique simple le profil d'exposition et peut permettre une correction des effets de proximité. Pour les motifs de taille nanométrique, les besoins de correction deviennent plus rigoureux et nécessitent une compréhension plus précise de la distribution de la dose. Pour certains substrat (Si, GaAs, membrane de Si_3N_4), il est nécessaire d'inclure un autre terme en exponentielle (une autre gaussienne) pour obtenir un profil d'exposition plus ajusté à la réalité [25, 29] : transition entre les deux gaussiennes mal ajustée[21], distribution des électrons rétrodiffusés plus complexe qu'une simple gaussienne... [25, 28, 29, 31, 42, 45, 53, 54]

Outre cette modulation de dose en fonction de l'environnement du motif, ces effets de proximité inter-motifs peuvent être réduits en :

- **utilisant la technique GHOST** qui ne nécessite pas de lourds calculs. Son principe est illustré par la figure 2.26. Elle consiste à exposer au préalable les zones du champ sans motifs avec un faisceau défocalisé et atténué pour contrebalancer les effets de la rétrodiffusion dans les futures zones insolées. L'écriture des motifs produit alors une homogénéisation de la dose de «fond» et compense les effets de proximité dus à la rétrodiffusion inter-motifs. Cette technique est surtout efficace dans des situations où les effets de rétrodiffusion sont prépondérants, comme un réseau dense et homogène de structures. Néanmoins, elle ne peut s'appliquer qu'à des objets de dimension supérieure à 250 nm. En effet, pour des tailles inférieures, il est difficile de séparer la contribution du *forward* et du *back scattering* [54,55]. [28, 56, 57]

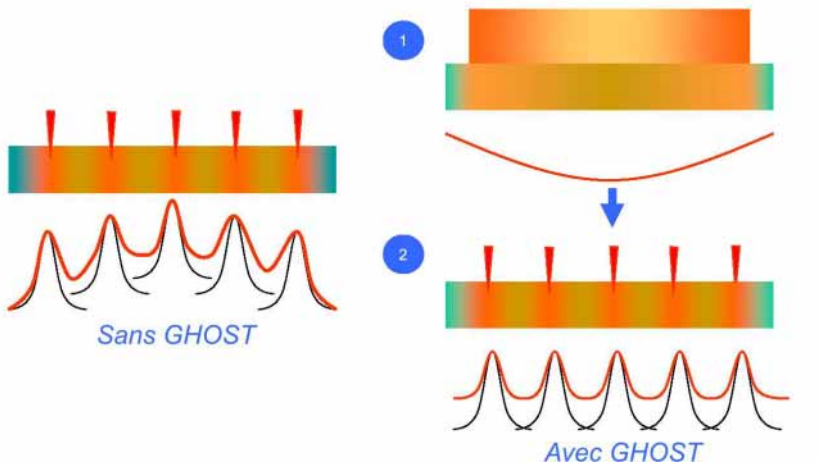


FIG. 2.26 – Technique GHOST de correction des effets de proximité [46].

[21] Une petite quantité d'électrons secondaires peut avoir une énergie importante, environ 1 keV. Ces électrons contribuent alors aux effets de proximité. Expérimentalement et théoriquement, la distribution de ces électrons peut être approchée par une troisième gaussienne dont la mi-largeur est comprise entre σ_f et σ_r [28].

- **diminuant la tension d'accélération $\mathbf{E}_0$**. Les effets de proximité s'appliquent alors plus localement et détériorent la résolution avec un *forward scattering* plus important. De plus, toutes les colonnes électroniques ne sont pas adaptées pour travailler dans ces conditions : sonde élargie, difficile à focaliser et pas stable. La profondeur de pénétration des électrons dans la résine étant réduite dans ce cas, cette option limite l'épaisseur de résine utilisable.
- **utilisant des substrats de faible épaisseur** (membranes...) associés à une haute tension d'accélération. Nous avons vu que plus le faisceau a une énergie élevée, plus les électrons rétrodiffusés sont générés en profondeur dans le substrat (cf. figures 2.15(c) et 2.15(d)). En utilisant la tension d'accélération adéquate, les électrons sortent de la membrane avant même de subir l'essentiel de la rétrodiffusion. Cette méthode n'est néanmoins pas toujours applicable.

Une autre possibilité consiste à utiliser une résine inorganique, sensible uniquement aux hautes énergies et donc non affectée par les effets de proximité. En effet, les particules responsables de ces effets ont une énergie généralement plus faible que les électrons du faisceau. [26, 28, 28, 31, 41, 45, 49, 51, 53, 56, 58, 59]

La structure obtenue à l'issue de la lithographie est de taille largement supérieure à la taille de sonde du fait de l'interaction du faisceau avec la matière. Le choix de la résine et son développement en sont aussi responsables. Voyons comment nous allons les choisir.

2.3.4 Résine et développement

Lors de la lithographie, le faisceau d'électrons interagit à la fois avec la résine et avec le substrat. Pour cette raison, leur choix est important.
La sélection du substrat de silicium a été justifiée au chapitre 1. Il nous reste donc à déterminer la résine sensible aux électrons et les conditions de développement que nous allons utiliser, compte tenu de ce que nous savons maintenant de la lithographie électronique. C'est l'objectif de cette partie. [3, 4, 25, 30, 31, 59]

A. Fonction de la résine

La résine, matériau déposé en couche mince sur le substrat, a plusieurs fonctions :
- enregistrer le motif défini par le faisceau d'électrons : être sensible au faisceau auquel elle est exposée, être capable de résoudre de fines structures...
- permettre sa fidèle restitution en relief lors du développement
- et permettre son éventuel transfert (duplication) dans un autre matériau.

La résine étant le «support» de la lithographie, elle introduit des limitations dans le procédé qu'il est important de comprendre pour choisir la résine sensible aux électrons et les conditions de développement en adéquation avec nos exigences : haute résolution et résistance à la gravure plasma. La figure 2.27 montre les différentes étapes du procédé lithographique qui vont affecter la résine. Le ou les paramètres introduits à chaque étape (cf. tableau récapitulatif dans la référence [3]) doivent être maîtrisés afin que la lithographie soit reproductible. Il est donc nécessaire de travailler dans une salle blanche où l'atmosphère est contrôlée (humidité, température, flux d'air sous les hottes...)
Il existe deux catégories de résine : inorganiques et organiques.

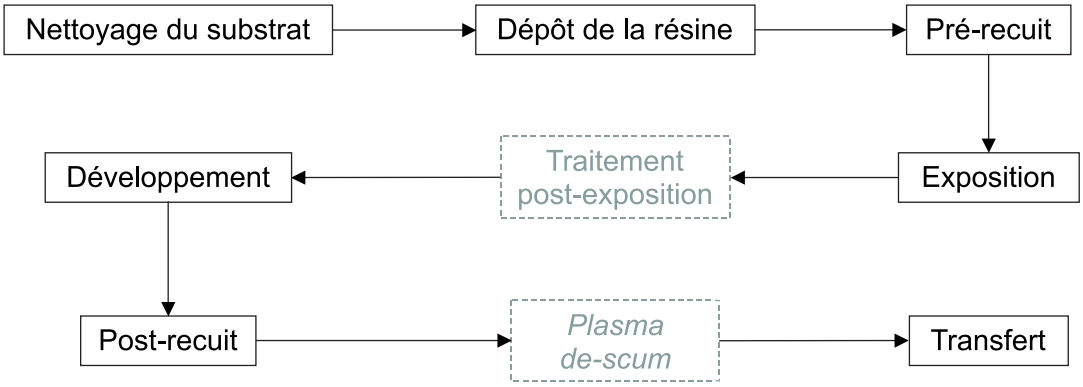


FIG. 2.27 – Succession d'étapes d'un procédé lithographique. Le *plasma de-scum* sert à retirer la fine couche de résine résiduelle après développement pour ne pas qu'elle gêne l'étape de transfert (lift-off).Chaque étape doit être optimisée pour profiter des meilleures performances de la résine et du système d'exposition. [3]

B. Résines inorganiques

La lithographie par faisceau d'électrons avec une résine organique souffre de plusieurs limitations : une limite de résolution imposée par la taille des molécules du polymère et la diffusion électronique (*forward* et *backscattering*) responsable de l'élargissement du volume d'interaction et des effets de proximité.
Ces problèmes sont normalement inexistants dans les résines inorganiques[22] puisque

- leur unité constitutive est l'atome
- elles sont, le plus souvent, sensibles aux électrons d'énergie élevée (primaires, rétrodiffusés...), et non aux électrons secondaires, de faible énergie, issus de la diffusion électronique.

Etant directement modifiées par le faisceau primaire d'électrons (mécanismes de radiolyse [60] ...) et non par les électrons secondaires (volume d'interaction plus large), ces résines permettent d'atteindre une meilleure résolution (cf. partie A.2.2). C'est avec ce type de résine que les motifs les plus fins ont été réalisés : trous de 1,5 nm de diamètre dans une couche de NaCl avec des électrons d'énergie 50 keV [27, 61]. Dans le but d'avoir une excellente résolution, il convient d'utiliser des films inorganiques de grande uniformité ayant de très petites tailles de grains [62]. L'obtention de tels films nécessite une optimisation des conditions de dépôt (évaporation par effet Joule...).
En contre partie, ces résines sont extrêmement peu sensibles et nécessitent de forte dose : la dose typique est de l'ordre du dixième de C/cm^2. D'autre part, ces résines ne sont pas adaptées aux techniques de transfert, très difficiles à mettre en place dans ce cas. Les flancs obtenus n'autorisent pas le lift-off, qui nécessite une forme de flancs de résine assez particulière (inversée). Etant donné que ces résines ne résistent généralement pas à la gravure sèche et que leur épaisseur est limitée pour que les temps d'insolation ne soient pas prohibitifs, le transfert du motif par gravure n'est pas évident. [27, 28, 58, 63, 64]
Voici quelques résines inorganiques : NaCl, AgF_2, Al_2O_3, AlF_3, SiO_2, Ni-Si... Sous certaines conditions, dites d'«auto-développement», l'exposition de composés fluorés ou chlorés provoque la sublimation des atomes de fluor ou de chlore et permet ainsi l'obtention directe de structures, le

[22] Ces composés inorganiques ne sont pas des résines à proprement parler. Toutefois ils en jouent le rôle dans le procédé lithographique. C'est pour cette raison qu'on les désigne ainsi.

plus souvent métalliques. Une autre technique consiste à utiliser une bi-couche métal[23]-silicium en tant que résine : procédé SiDWEL (*Silicide Direct Write Electron Beam Lithography*). Le passage du faisceau chauffe localement la bi-couche. Ce qui active le phénomène de diffusion et permet la formation d'un alliage entre le métal et le silicium, un siliciure, capable de résister à la gravure [41].
Nous pouvons remarquer que les éléments constituants ces résines sont des polluants potentiels (métaux...) pour notre surface de Si. Ils peuvent gêner, par la suite, la structuration de surface par recuit : blocage du mouvement des marches... C'est pourquoi nous nous intéresserons directement aux résines organiques.

C. Résines organiques

Les solutions de résine organique contiennent généralement le polymère constituant la résine, dissout dans un solvant. Outre leurs qualités lithographiques, les avantages des ces résines organiques résident dans leur simplicité d'utilisation, la facilité pour ajuster leur épaisseur, et le fait qu'elles soient largement répandues. Leurs inconvénients majeurs sont de n'être sensibles qu'aux électrons de faibles énergies (d'être donc victimes des effets de la diffusion électronique), et leur médiocre résistance mécanique. Cette dernière restreint l'utilisation de ces résines en tant que masque pour une éventuelle gravure.
Voyons maintenant comment le polymère de la résine et les conditions de développement influencent les qualités lithographiques.

D. Propriétés des résines organiques

Une résine organique est généralement composée d'un polymère dissout dans un solvant. Un polymère est un matériau constitué d'un ensemble de longues molécules, initialement obtenues par l'assemblage de monomères (molécule carbonée constitutive) formant une chaîne linéaire.
La masse molaire d'une macromolécule formée par x unités constitutives est : $\mathbf{M} = \boldsymbol{x} \cdot \mathbf{M}_i$ avec M_i, masse molaire de l'unité constitutive. Dans la majorité des cas, les macromolécules d'un échantillon de polymère n'ont pas toutes la même longueur : certaines des chaînes sont beaucoup plus longues que d'autres, d'autres sont beaucoup plus courtes. On a donc une distribution des masses molaires des macromolécules. Il faut donc parler de masse molaire moyenne des macromolécules, masse moléculaire moyenne ou poids moléculaire moyen. On en définit 2 types :

- la masse molaire moyenne en nombre, $\overline{M_{n_i}}$: masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisée par le nombre total de macromolécules de l'échantillon. C'est la masse moyenne d'une macromolécule.
- la masse molaire moyenne en masse, $\overline{M_{w_i}}$: moyenne des masses dans l'échantillon, rapportée à la masse totale des macromolécules de l'échantillon.

Même si ces deux grandeurs permettent de caractériser la résine, la dernière convient mieux aux modèles présentés par la suite. L'indice de dispersité, polydispersité ou polymoléculaire D permet de juger de l'hétérogénéité des masses molaires dans le polymère. Il s'exprime par : $\mathrm{D} = \overline{M_w}/\overline{M_n}$. Lorsqu'il vaut 1, on dit que le polymère est homogène. Le polymère est caractérisé par ces différentes grandeurs.
Les propriétés physiques et chimiques du polymère (sans solvant) dépendent des caractéristiques des macromolécules [31]. La nature des liaisons C-C du squelette de la chaîne détermine sa raideur rhéologique et affecte ses propriétés physiques (propriétés mécaniques et thermodynamiques)

[23] Ce métal doit être capable de s'allier avec le silicium pour former un siliciure dans les conditions d'échauffement induites par le faisceau : Ni, Pt....

alors que la nature des groupes latéraux de la macromolécule détermine ses propriétés chimiques (adhésion, résistance chimique).

Le solvant, dans lequel est dissout le polymère, est choisi en fonction de son interaction avec le polymère, son caractère volatile et sa toxicité, de manière à obtenir une résine formant un film mince, uniforme et reproductible à l'issue du dépôt par centrifugation[24] sur une surface propre. Ce solvant, souvent organique, est partiellement évacué de la couche pendant l'étape d'enduction, puis définitivement au moyen d'un recuit (*pre-* ou *soft bake*). Le recuit permet aussi de relaxer les contraintes accumulées dans le film, de diminuer la rugosité de la résine, et d'améliorer son adhésion au substrat. Pour stabiliser la couche, il est effectué à une température supérieure à la température de transition vitreuse T_g du polymère [25] dans une atmosphère propre (risque d'adhésion d'impuretés à la surface). Les conditions du recuit (temps, température) ont un impact sur la qualité des motifs, la vitesse de dissolution lors du développement, la résistance à la gravure du film de résine...
Au final, l'uniformité et l'épaisseur t du film de résine dépendent des propriétés du polymère (composition, masse molaire moyenne (évaluée par la viscosité intrinsèque η)), de la concentration de la résine C (en g par 100 mL de solution) et des conditions de dépôt par centrifugation (vitesse de rotation ω (tour/min), accélération) :

$$t = \frac{KC^{\beta}[\eta]^{\gamma}}{\omega^{\alpha}} \qquad \textit{Relation empirique} \tag{2.7}$$

avec K, α, β et γ, constantes déterminées expérimentalement. [3]
L'épaisseur de cette couche ayant une incidence sur l'interaction électrons-résine (*forward scattering*...), la résolution et l'étape de transfert, elle doit être reproductible et judicieusement choisie. Cette remarque s'applique à la résine au centre de l'échantillon. En effet, le dépôt de résine par centrifugation induit des effets de bords : la résine sur les bords du substrat n'est pas uniforme et forme généralement une sur-épaisseur.
A ce stade, la couche de résine est constituée d'un polymère d'une certaine masse molaire moyenne, formé de très longues macromolécules fortement enchevêtrées, prête à subir l'exposition. La lithographie devra impérativement être réalisée dans la zone centrale de l'échantillon où la résine a une épaisseur uniforme.

E. Transformation induite par le faisceau d'électrons dans la résine

Le faisceau d'électrons incident, piloté par le système lithographique, définit un motif dans la résine en la modifiant localement. Au fur et à mesure qu'ils progressent dans la résine, les électrons subissent une multitude de collisions qui diminuent leur énergie et modifient leur trajectoire. L'énergie dissipée dans la résine, par l'intermédiaire d'électrons secondaires majoritairement, va alors provoquer des transformations locales dans la résine (cf. tableau 2.6) :

- scission des liaisons carbone-carbone de la chaîne principale pour les résines positives : diminution de la masse molaire moyenne des macromolécules

[24] *Spin coating* : la force centrifuge étale la solution de résine et en éjecte le surplus de solvant.

[25] La température de transition vitreuse est une donnée importante pour les polymères. La cohésion des polymères est due à 2 types de liaisons : les liaisons covalentes, fortes, qui forment le squelette des longues chaînes carbonées, et les liaisons secondaires (du type Van der Waals) qui relient ces chaînes moléculaires entre elles. Pour $T<T_g$, les liaisons secondaires relient les molécules pour former un solide amorphe. Pour $T>T_g$, ces liaisons commencent à "fondre", ce qui permet aux molécules de se déplacer les unes par rapport aux autres : le polymère devient mou et peut alors être modelé. Un simple refroidissement en-dessous de T_g suffit pour conserver le relief conféré à chaud.

– formation de liaisons carbone-carbone entre les macromolécules (pontage) ou entre différentes parties d'une même macromolécule pour les résines négatives : augmentation de la masse molaire moyenne des macromolécules

Le paramètre fondamental mesurant le degré d'exposition de la résine est la densité d'énergie absorbée ϵ, exprimée en J.m^{-3}. En effet, cette grandeur est proportionnelle à la fraction de modifications induites par le faisceau dans la résine. En un point d'impact, la répartition spatiale de cette quantité d'énergie absorbée par la résine est équivalente à celle de la diffusion électronique. En effet, l'énergie nécessaire pour amorcer une modification dans les résines organiques étant généralement très faible, la diffusion électronique[27] (y compris les électrons secondaires qui en sont issus) expose la résine.
Même si cette densité d'énergie dissipée ϵ est difficilement accessible, elle dépend essentiellement de paramètres pouvant être maîtrisés : la densité de charges déposées Q (dose), l'énergie du faisceau et le coefficient de rétrodiffusion du substrat. Ces deux derniers facteurs étant fixés au début de la lithographie, la dose[28] Q est le paramètre qu'il reste à programmer en fonction de la résine (sensibilité), la taille et l'environnement du motif [29]. La dose programmée et les paramètres dont dépend la diffusion électronique permettent donc d'agir sur la densité d'énergie perdue dans la résine, ϵ : intensité et répartition.
Suivant sa composition, chaque résine va nécessiter une dose différente pour entraîner une modification significative. Cette dose seuil, qui dépend des conditions de développement et de l'énergie des électrons incidents, caractérise la *sensibilité* de la résine au faisceau d'électrons.

A ce stade, les modifications provoquées par l'exposition dans la résine ne sont pas visibles : le motif existe sous forme d'une image latente qui sera révélée lors du développement. Certaines résines, comme les résines amplifiées chimiquement, nécessitent un recuit après l'exposition (*post-exposure treatment*) pour accentuer les réactions amorcées par le faisceau avant le développement [3].

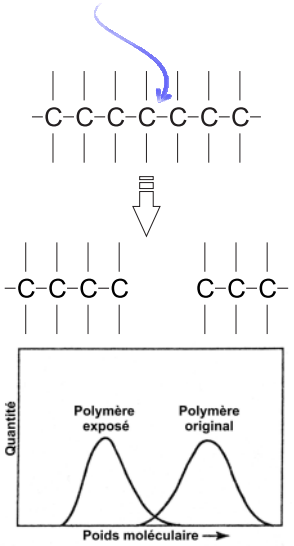
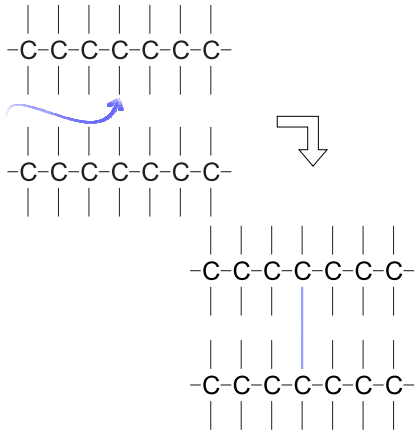
Remarques :
Les résines organiques sont des matériaux généralement isolants. Il faut donc veiller à ce que la charge déposée sur le film et le substrat durant l'exposition soit continuellement évacuée pour éviter que le faisceau ne soit dévié ou affecté par une accumulation de charges.
Dans l'environnement de vide poussé d'un système de lithographie, le film de résine peut subir une élévation de température jusqu'à une température maximum, Tmax, selon la dose et la tension d'accélération durant l'exposition. Il est important que la résine soit donc compatible avec ces conditions : les composants de la résine et les produits de la radiolyse ne doivent pas être volatiles à Tmax sous peine d'endommager l'instrument en contaminant sa source, ou de charger l'échantillon... La température de transition vitreuse et la température de début de décomposition du polymère doivent être largement supérieures à Tmax [65].

[26] G exprime la sensibilité à l'exposition. Il dépend uniquement de la nature chimique du squelette (chaîne carbonée) du polymère et non du poids moléculaire.

[27] Détaillée dans la sous-section précédente : la diffusion électronique a deux effets : une diminution de la résolution ultime par élargissement du faisceau, et une modification de la dose en des points éloignés du point d'impact du faisceau d'électrons, par des électrons rétrodiffusés. Ce sont les effets de proximité.

[28] Comme développé précédemment (cf. sous-section 2.3.2), il est possible de définir 3 types de doses en lithographie électronique : dose surfacique (C/cm^2), dose linéique (C/cm) et dose ponctuelle (fC). Globalement, ces doses expriment une densité de charges incidentes Q. Elles se calculent à partir du courant de la sonde électronique mesuré avec une cage de Faraday.

[29] Le passage de la dose Q, fixant l'intensité du bombardement, à la densité d'énergie déposée ϵ, évaluant l'effet de ce bombardement dans la résine, n'est pas immédiat. Il passe en général par le calcul des sections efficaces de collisions élastiques et inélastiques des électrons avec les atomes de la résine et le suivi des trajectoires des électrons lors de leur pénétration dans la couche de résine et le substrat. [52]

	Résine positive	Résine négative
Effet de l'exposition	Scission des liaisons carbone-carbone de la chaîne principale des macromolécules ⇒ *Fragmentation des macromolécules*	Formation de liaisons entre les macromolécules ⇒ *Pontage, assemblage des macromolécules*
Illustration		
Conséquences	Diminution localisée de la masse molaire moyenne des macromolécules	Augmentation localisée de la masse molaire moyenne des macromolécules
Expression de la masse molaire moyenne en poids $\overline{M_{w_f}}$	· des fragments issus de l'exposition d'une résine ayant une masse molaire moyenne en poids initiale de $\overline{M_{w_i}}$ [31, 49] $\overline{M_{w_f}} = \dfrac{\overline{M_{w_i}}}{1 + \dfrac{G\ \epsilon\ \overline{M_{w_i}}}{\rho\ N_a}}$ (2.8)	· de l'union de macromolécules provoquée par l'exposition d'une résine ayant une masse molaire moyenne en poids initiale de $\overline{M_{w_i}}$ [31] $\overline{M_{w_f}} = \dfrac{\overline{M_{w_i}}}{1 - \dfrac{G\ \epsilon\ \overline{M_{w_i}}}{\rho\ N_a}}$ (2.9)
avec	ϵ → densité d'énergie déposée ρ → masse volumique de la résine N_a → nombre d'Avogadro	G → nombre de scissions de chaîne ou de pontages entre chaînes provoqués par unité d'énergie dissipée dans la résine[26]
Expression générale de la masse molaire moyenne en poids $\overline{M_{w_f}}$ des zones d'une résine modifiées par l'exposition [31]	En réalité, les 2 phénomènes, scission et pontage, surviennent au sein des résines organiques. Suivant le type de résine, l'un d'entre eux est prépondérant. $\overline{M_{w_f}} = \dfrac{\overline{M_{w_i}}}{1 + \dfrac{\epsilon\ \overline{M_{w_i}}}{\rho\ N_a}[G_{cs} - G_{c1}]}$ (2.10)	
avec	G_{cs} → nombre de scissions de chaîne provoquées par unité d'énergie dissipée dans la résine	G_{c1} → nombre de pontages entre chaînes provoqués par unité d'énergie dissipée dans la résine

Tab. 2.6 – Phénomènes survenant dans la résine lors de l'exposition.

F. Développement de la résine exposée

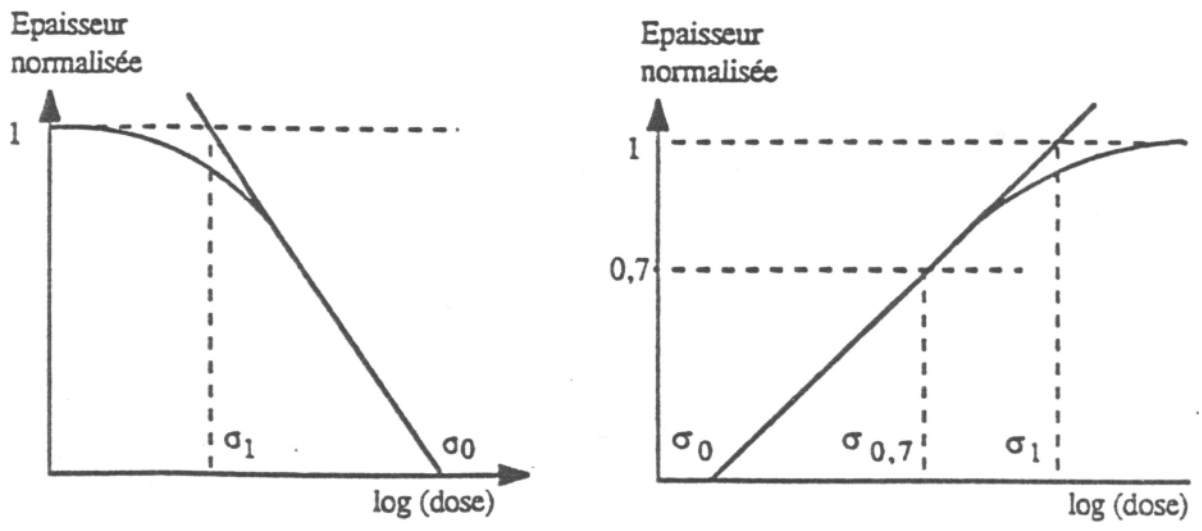
La masse molaire des macromolécules de la résine dépend de la densité d'énergie qui y a été déposée lors de l'exposition : cf. équations 2.8, 2.9 et 2.10. Le développement a pour but de révéler les variations de masse moléculaire du film de résine afin de différencier les zones exposées des zones non-exposées. Pour cela, il est basé sur le principe que la solubilité, c'est-à-dire la vitesse de dissolution, d'un polymère dans un solvant dépend de son poids moléculaire (polymère). En effet, les molécules du solvant devant s'infiltrer dans l'enchevêtrement de macromolécules pour dissoudre le polymère, leur action est d'autant plus facile que la longueur des macromolécules est petite : plus le poids moléculaire d'un polymère est faible plus sa vitesse de dissolution dans un solvant est rapide. Pour le PMMA, ce phénomène est illustré au moyen de l'équation empirique suivante, décrivant la vitesse de dissolution R [25] :

$$R = R_0 + \frac{\beta}{\overline{M_f}^{\alpha}} \tag{2.11}$$

avec R_0, vitesse de dissolution de la résine pour un poids moléculaire infini, α et β, constantes déduites expérimentalement en fonction des conditions de développement.
Cette différence de vitesse de dissolution du polymère dans le solvant en fonction de la masse molaire des macromolécules va se traduire par une variation de l'épaisseur du film de résine. Ceci est illustré par les courbes de la figure 2.28 qui montrent la variation de l'épaisseur du film de résine après développement par rapport à son épaisseur initiale, en fonction de la dose. Ainsi, durant le développement d'une résine positive, le solvant dissout progressivement les zones exposées (masse moléculaire plus faible) jusqu'à ce que leur épaisseur de résine soit nulle. Dans le cas d'une résine négative, ce sont les zones de résine non-exposées qui sont la cible du solvant.

Au final, les variations de poids moléculaires engendrées dans la résine lors de l'insolation se manifestent par une variation de la topographie de la surface. Le film de résine n'est plus continu : il définit un motif en relief. Il constitue alors un «masque» pour l'étape de transfert en protégeant certaines parties du substrat avec de la résine et d'autres non.
Afin que le motif du masque soit une juste reproduction du motif défini dans la résine, il est impératif que le développement soit sélectif. Les conditions de développement (solvant, temps, température, agitation . . .) doivent donc être choisies en fonction des conditions d'exposition pour qu'une faible différence d'exposition de la résine produise une grande variation dans la vitesse de dissolution. Cette aptitude correspond au *contraste* du procédé. Pour que le développement soit sélectif, il faut donc que le procédé lithographique présente un fort contraste. Cette caractéristique correspond à la pente des courbes de la figure 2.28. Durant le temps de développement, à l'issue duquel les zones de faible poids moléculaire seront totalement dissoutes, les autres zones de résine doivent alors avoir une très faible vitesse de dissolution et ne subir aucune modification par le solvant.

Les interactions entre le solvant et le polymère de la résine vont influencer la qualité des structures, le contraste et la résolution accessible au cours du développement.
Tout d'abord, décrivons brièvement le comportement d'une macromolécule dans un solvant. Un polymère mis en présence d'un solvant subit d'abord un gonflement : le liquide pénètre à l'intérieur de la masse solide et écarte les macromolécules. Ce gonflement peut s'accroître jusqu'à la dispersion complète des macromolécules au sein du solvant. Cependant, lorsque les macromolécules sont des polymères tri-dimensionnel (cas des résines négatives exposées), il ne peut pas y avoir de rupture de liaison, il n'y a alors que gonflement. Les facteurs influençant la solubilité des polymères sont les forces d'attraction secondaires du type Van Der Waals, la masse



(a) Résine positive (b) Résine négative

Fig. 2.28 – Courbes de contraste d'une résine positive et d'une résine négative. Ces courbes sont obtenues expérimentalement pour un procédé complet de lithographie qui inclut la nature de la résine, les conditions d'exposition, la solution et la température de développement. Elles montrent les variations de l'épaisseur normalisée de la résine après développement (rapport entre l'épaisseur de la résine après le développement e_f et son épaisseur initiale e_i) en fonction de la dose surfacique (échelle logarithmique). Il est alors possible de dégager deux critères caractérisant le couple résine-développeur dans les conditions expérimentales utilisées : la sensibilité σ (dose pour laquelle e_f/e_i=0,7) et le contraste γ (pente). D_0 définit la dose à partir de laquelle l'épaisseur du film de résine devient non mesurable et D_1 définit la dose à partir de laquelle l'épaisseur finale de résine est proche de l'épaisseur initialement déposée.

moléculaire, la régularité de la chaîne et la température qui favorise en général la solubilité des polymères.
Le rayon de giration caractérise l'extension de la chaîne dans l'espace (pelote macromoléculaire). Son ampleur dépend du poids moléculaire et de l'interaction solvant-polymère (qualité du solvant d'un point de vue thermodynamique). Dans les bons solvants les interactions macromolécules-solvant vont être prédominantes. Les chaînes de polymère vont avoir tendance à s'entourer de molécules de solvant, ce qui augmente leurs dimensions (rayon de giration). Dans les mauvais solvants, les contacts macromolécule-macromolécule vont être favorisés et la chaîne va avoir tendance à se replier sur elle-même en éloignant les molécules de solvant qui l'environnent. Plus la qualité du solvant est bonne, plus les macromolécules voient leur rayon de giration augmenter : elles gonflent. La résolution ultime du développement est donc déterminée par le rayon de giration. Elle est atteinte lorsque la taille des motifs devient comparable au rayon de giration. [66–68]
Lors du développement par immersion d'une résine négative, les molécules de solvant pénètrent dans le film et :

- dissolvent la résine non-exposée formée de chaînes linéaires
- font disparaître un certain nombre d'interaction polymère-polymère, ce qui se traduit par

une expansion du réseau constitué par la résine exposée. Le gonflement est limité puisque les chaînes sont liées entre elles par des liaisons de type covalent. Le gonflement augmente avec la qualité du solvant.

Ce gonflement est responsable du phénomène de *swelling* qui déforme les fines structures de résine. Une manifestation caractéristique de ce phénomène est l'obtention de lignes ondulées à l'issue du développement : le gonflement les décolle partiellement du substrat entre deux points d'accroche, provoque leur allongement et, au moment du séchage, les portions de ligne retombent à la surface toutes distordues. Les régions des résines positives non exposées peuvent aussi subir un phénomène de gonflement dû au fort poids moléculaire et non à la structure en réseau du polymère. Ce qui contribue à déformer les structures de résines restant après le développement et à limiter la résolution accessible. Le développement par spray (apport de solvant restreint) ou un développement assisté par ultrasons (résine positive) est un moyen de réduire significativement le *swelling*.

Une bonne solution de développement pour une résine positive doit

- avoir les propriétés thermodynamiques appropriées pour agir comme un mauvais solvant de la résine non exposée et minimiser le *swelling* des motifs de résine,
- être un bon solvant pour la résine positive exposée afin que les régions exposées soient complètement dissoutes durant le temps de développement.

La solution de développement doit donc être un solvant suffisamment bon pour dissoudre rapidement toute la résine de faible poids moléculaire (amélioration de la sensibilité), et suffisamment faible pour ne pas affecter les motifs de résine non exposée (déformation, diminution d'épaisseur) et, ainsi, ne détériorer ni la résolution ni le contraste. Pour répondre à ces exigences, la solution de développement peut être un mélange de solvants qui doit aussi être compatible avec le substrat. [31, 69]

Le développement conditionne donc la qualité, la forme et la taille des motifs générés dans la résine, donc la résolution du procédé lithographique. De lui dépend le succès ou l'échec de l'intégralité des étapes subies par la résine. Pour optimiser cette étape, il faut veiller à

- n'avoir aucune réduction de l'épaisseur du film initial
- ce que le temps de développement soit suffisamment court (pas trop pour pouvoir être reproductible)
- avoir un minimum de distorsion et de *swelling*
- obtenir une fidèle reproduction des dimensions

Le développement doit être uniforme sur l'ensemble du substrat. Pour cela, il est indispensable que la solution (mélange de solvants) soit homogène le temps du développement. Le développement étant un procédé cinétique, le contrôle en température est aussi important.

Après le développement, il est nécessaire de rincer et de sécher le substrat pour évacuer les résidus de développement et de rinçage. Le rinçage peut être suivi d'un recuit pour évacuer le solvant et améliorer l'adhésion. Comme l'exposition et le développement ont déjà eu lieu, ce recuit nécessite moins de précautions que le *pre-bake*. Toutefois, il existe une limitation essentielle. La température de ce recuit doit rester très inférieure à la température T_g entraînant le fluage ou la fonte du polymère pour éviter toutes déformations ou perte du motif (à moins que ce ne soit volontaire). Reste à transférer le motif, le plus fidèlement possible, dans un matériau «utile». Pour cela, le masque de résine ne doit subir aucune altération pendant le transfert. Ce qui est loin d'être évident si le procédé lithographique n'a pas été choisi en adéquation avec la méthode de transfert utilisée. Ensuite, le masque de résine n'ayant plus d'utilité, il est nécessaire de le retirer avec de l'acétone ou du trichloroéthylène : *resist stripping*. L'utilisation d'un plasma pendant l'étape de transfert entraîne parfois une polymérisation accrue de la résine au niveau des bords du masque. Dans ce cas, l'utilisation du mélange chimique H_2SO_4 : H_2O_2 peut s'avérer efficace.

G. Propriétés caractérisant la résine pour la lithographie

En résumé, les propriétés permettant d'évaluer les qualités et les performances de la résine au cours d'un procédé de lithographie sont la sensibilité de la résine, le contraste du couple résine-développeur, la résolution, la résistance aux dégradations par le plasma de gravure.

La sensibilité correspond à la facilité avec laquelle la résine se modifie sous l'effet du faisceau d'électrons. Concrètement, elle représente la dose (nombre d'électrons par unité de surface) provoquant une modification suffisante de la résine pour faire apparaître le motif lors du développement. Elle est déduite des courbes de contraste de la figure 2.28. Plus une résine est dite sensible, plus la dose pour provoquer sa transformation est faible. C'est donc la sensibilité de la résine qui fixe sa vitesse d'écriture. Comme indiqué dans le tableau 2.7 et étudié dans [70], la sensibilité dépend de nombreux paramètres. Toutefois, le moyen efficace pour l'augmenter est de diminuer la tension d'accélération. Une trop grande sensibilité peut être handicapante, notamment en nanolithographie. En effet, les surfaces à insoler étant très petites, si la résine est très sensible, il faudra très peu d'électrons par point d'impact pour l'insoler. La fréquence maximale des CAN de notre système (*dwell time* minimum) et/ou les fluctuations statistiques du faisceau constitueront une limitation.

Le contraste du couple résine-développeur caractérise la variation de la vitesse de dissolution de la résine dans la solution de développement en fonction de la dose d'exposition (cf. courbes de la figure 2.28). Plus le contraste est élevé, plus la solution de développement est capable de révéler de petite variation de dose dans la résine : un petit écart de dose entraîne une grande variation de la vitesse de dissolution. Du fait de la dispersion électronique, la résine autour du motif défini par le faisceau est involontairement exposée. Le profil de résine qui en résulte après développement présente alors une certaine pente. Cette dernière dépend du contraste du couple résine-développeur comme en témoigne les courbes de contraste de la figure 2.28 : le contraste, gamma, caractérise l'aptitude de la résine à donner des flancs verticaux. Plus le contraste est grand :

- plus l'épaisseur de résine varie sur une faible plage de dose,
- plus les flancs de résine sont verticaux, abruptes,
- moins la diffusion électronique et les effets de proximités contribuent à un élargissement des motifs (meilleure résolution).

Le contraste élevé d'un procédé lithographique permet donc d'améliorer la résolution en atténuant fortement la contribution des effets de proximité. Le procédé étant moins sensible aux effets de proximité, la résolution en est moins altérée. Il est important de remarquer que le contraste est défini pour un procédé complet de lithographie qui inclut la nature de la résine, des conditions d'exposition, de la solution et la température de développement. Les courbes de contraste sont obtenues en général expérimentalement pour cet ensemble de paramètres. [48] .

Ces paramètres, sensibilité σ et contraste γ, sont déterminés à partir des courbes de contraste (cf. courbes de la figure 2.28), obtenues expérimentalement et spécifiques aux paramètres expérimentaux utilisés pour les établir. Elles représentent la variation relative de l'épaisseur de résine après le développement par rapport à son épaisseur initiale en fonction de la dose surfacique d'exposition (échelle logarithmique). La sensibilité correspond à la dose pour laquelle la résine possède une hauteur équivalente à 30 % de l'épaisseur initiale à l'issue du développement. Le contraste, déterminant pour l'inclinaison des flancs de résine, le contrôle des dimensions des structures et la résolution, est égale à la pente de la courbe :

$$\gamma = \frac{1}{|\log D_0 - \log D_1|} = |\log \frac{D_0}{D_1}|^{-1} \tag{2.12}$$

La résolution correspond à la dimension de la plus petite structure de résine réalisable. Elle dépend de nombreux paramètres (cf. tableau 2.7). Comme nous venons d'en discuter, un bon contraste de procédé permet d'améliorer la résolution accessible.

La résistance aux dégradations induites par le plasma. Il est important de tenir compte du transfert au moment de la réalisation de la lithographie : choix de la résine, de son épaisseur, prévision d'un élargissement des motifs... Il est aussi possible d'appliquer des conditions de transfert qui respecteront le masque de résine.

Autres qualités : la facilité et la faculté d'être déposée en film (mince) adhérent sur le substrat, les propriétés mécaniques telles qu'un faible taux de contraintes, la résistance aux agents chimiques (acides, bains d'attaque, plasmas, implantation), la résistance thermique (fluage dès que la température s'élève)...

Critères de performance	**Facteurs dépendants**		
	du matériel	du procédé	des matériaux

Sensibilité
Contraste
	– tension d'accélération
	– taille et forme de sonde
	– brillance de la source
		– solution de développement
		– conditions de développement (température, ultrasons ou non)
		– conditions de pré et post-recuit
			– rétrodiffusion du substrat
			– propriétés du polymère constituant la résine
			  – composition chimique
			  – masse moléculaire
			  – distribution de la masse moléculaire
			  – température de transition vitreuse T_g
			  – densité
			– épaisseur de résine
			– contraste γ de la résine
			– numéro atomique du substrat
			– épaisseur du substrat

Résolution	– tension d'accélération – taille et forme de sonde – géométrie de motif	– solution de développement – température des recuits – temps des recuits	– composition de la résine – épaisseur de résine – température de transition vitreuse T_g – contraste γ de la résine – numéro atomique du substrat – épaisseur du substrat

Tab. 2.7 – Paramètres affectant les critères de performance lithographique d'une résine [3].

En lithographie électronique, le comportement de la résine, comme sa sensibilité, son contraste, sa marge de dose (latitude du procédé), sa rugosité et sa résolution, est donc influencé par la nature de la résine, le type et la composition de la solution de développement ainsi que de la technique de développement.

Pour notre application, nous recherchons donc une résine qui, associée au bon procédé, donne un fort contraste (permettant d'accéder à une bonne résolution même avec les importants effets de proximités du réseau dense), et qui soit capable de résister à la gravure plasma.

H. Les principales résines organiques sensibles aux électrons

Jusqu'à maintenant nous avons décrit le procédé lithographique dans le cas général d'une résine à un composant, type PMMA. Toutefois, il existe d'autres familles de résines utilisées en lithographie électronique pour lesquelles les modifications de la résine au cours de l'exposition sont moins évidentes : résines amplifiées chimiquement (un recuit amplifie la réaction amorcée pendant l'exposition : sensibilité élevée), photorésines (polymère + composé photo-actif)... Par contre, le développement repose sur le même principe de variation de la solubilité.
Afin de pouvoir les comparer, nous allons utiliser les critères de performance lithographique que nous venons de définir : résolution, contraste, sensibilité, résistance au plasma... Dans ce but, le tableau 2.8 récapitule les principales résines sensibles aux électrons utilisées et commercialisées avec une évaluation qualitative de leur critère. Pour des informations complémentaires sur leur formule chimique, leurs spécificités, leurs réactions physico-chimiques de transformation, leur procédé de mise en œuvre ..., vous pouvez consulter soit ces références [28, 59, 63, 71–81] soit leur documentation disponible sur le site internet de leurs fabricants (Shipley, ...).

Les résines négatives sont généralement autant, voire plus, sensibles que les résines positives, mais ont un faible contraste et sont sujettes au phénomène de *swelling* durant le développement. A cause des effets de proximité, de l'augmentation du volume lors du développement ou de la réticulation du polymère, on obtient aussi des structures dont la base est plus large que le sommet et, par conséquent, une moins bonne résolution.

La résine que nous allons utiliser doit être positive : le réseau de points d'insolation va former un réseau d'ouvertures circulaires dans la résine. En considérant que la résine constituera un masque pour l'étape de gravure plasma, la résine ZEP semble la plus appropriée. Toutefois son prix prohibitif nous a contraint à choisir la résine PMMA, bien connue et permettant d'atteindre une très haute résolution. Notons que la résine UV 5 est intéressante pour sa meilleure tenue au plasma, mais qu'elle ne présente pas une assez bonne résolution.

I. La résine PMMA

Le poly(méthylmethacrylate) (PMMA) est la résine positive, à un composant, la plus utilisée, essentiellement pour sa haute résolution intrinsèque. Son monomère constitutif est le MMA : cf. figure 2.29.

En plus d'être sensible aux électrons, la résine PMMA peut aussi être utilisée en photolithographie (DUV) et en lithographie par rayons X. Elle est très stable, très peu sensible à la lumière du jour et adhère parfaitement à de nombreux substrats. Par contre, elle a une faible résistance mécanique et, comme beaucoup de polymères hydrocarbonés, elle ne résiste pas bien aux environnements plasma.

Depuis sa première utilisation en 1968 [86], de nombreux articles ont été consacrés à sa chimie et à sa réaction sous faisceaux d'électrons. C'est essentiellement par l'intermédiaire de cette résine que la lithographie électronique et ses limites sont étudiées. Par conséquent, l'ensemble des phénomènes du procédé lithographique décrits jusqu'à maintenant s'applique au PMMA.
Durant l'exposition de la résine PMMA par le faisceau d'électrons, les collisions inélastiques entre électrons incidents et atomes du polymère provoquent l'ionisation des molécules constituant le polymère [87,88] et la formation de radicaux et d'espèces non chargées de faible poids moléculaire. Ces ionisations déclenchent une série de réactions chimiques dans la résine. L'énergie nécessaire pour amorcer ces réactions étant très faible, de l'ordre de 5 eV [45], tous les électrons ayant une énergie supérieure (électrons du faisceau primaire, électrons rétrodiffusés et secondaires)

[30] HQS pour hydrogen silsesquioxane. Il s'agit d'une résine inorganique qui s'utilise comme une résine organique.

Résine	Type	Résolution	Contraste	Sensibilité $\mu C/cm^2$	Résistance à la gravure	Durée de vie du film	Sensibilité à la lumière blanche	Prix
PMMA [28, 72, 80–82]	+	très bonne (< 10 nm)	moyen (≈ 2)	10-400	faible	longue	non	600$/L
PMMA	−	très bonne (<50 nm)	faible ?	2000	bonne	longue	non	600$/L
P(MMA-MAA) [28, 71, 83]	+	faible	faible	>PMMA	faible	longue	non	
EBR-9 [28, 71, 72]	+	faible (200 nm)	bon (≈ 3)	1,2-10	faible	longue	non	2000$/L
ZEP [28, 71, 74, 81, 82]	+	très bonne (10 nm)	bon (≈ 3-4)	8-40	bonne	courte	oui	2000$/L
UV3 [74, 79]	+	bonne (< 50 nm)	fort	40-100	bonne	courte	oui	
UV5 [71, 74]	+	bonne (120 nm)	fort	50	bonne	courte	oui	
PBS [28, 72]	+	faible (250 nm)	moyen (≈ 2)	1				
AZ5206 [28]	+	faible (250 nm)	Très bon (≈ 4)	6	bonne			
NEB-31 [71]	−	bonne (40 nm)	fort	forte	bonne	longue	oui	2500$/L
COP [28, 72]	−	médiocre 1000 nm	faible (≈ 0,8)	0,3-0,5	faible			
SAL-606 [28]	−	bonne (100 nm)		8.4		longue		
SAL-601 [28, 80, 81]	−	bonne (<100nm)	bon (≈ 2,7)	4,5	bonne	longue		
HQS[30] [75–77]	−	très bonne (40 nm)	très bon (≈ 5)	300	bonne			
Calixarène [78, 84, 85]	−	très bonne (10 nm)	faible ?	1500-7000	bonne			
à base de Novolac [72]	dépend du procédé	très bonne (40 nm)	moyen (≈ 2-3)	200-500	bonne			

Tab. 2.8 – Récapitulatif des principales résines organiques pour la lithographie électronique et de leurs propriétés. Les différentes valeurs fournies pour la résolution, la sensibilité et le contraste dépendent des conditions du procédé. Elles sont données à titre indicatif pour permettre une comparaison qualitative. [28, 59, 63, 65, 71–81]

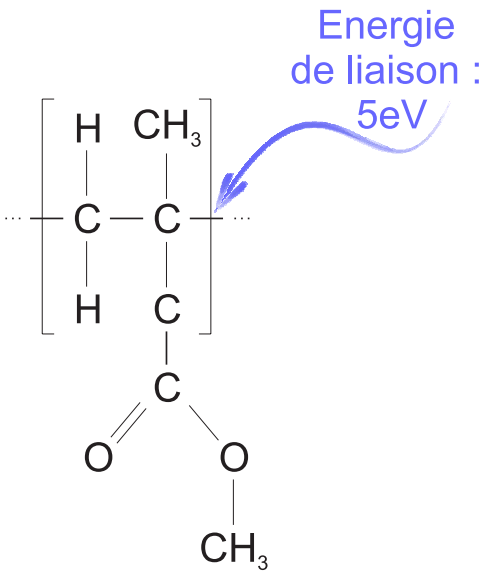


Fig. 2.29 – Monomère de PMMA

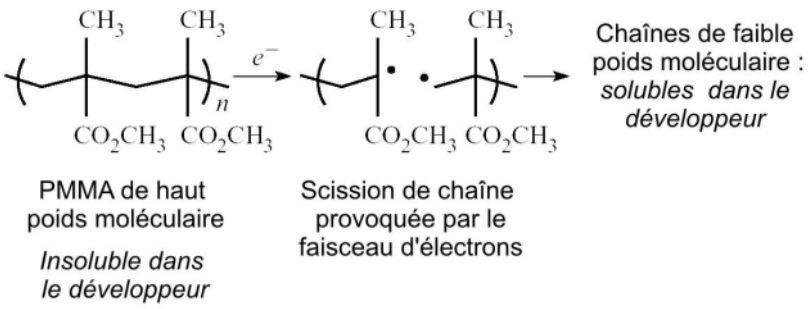


Fig. 2.30 – Effet du faisceau d'électrons sur la macromolécule de PMMA. [74]

peuvent engendrer les modifications chimiques provoquant l'exposition de la résine. Ces réactions chimiques initiées dans le PMMA sont assez complexes et conduisent à deux phénomènes distincts suivant la dose d'exposition :

- scission des liaisons carbone-carbone des chaînes du polymère pour de faibles doses d'exposition : le PMMA est une résine positive,
- formation de liaisons carbone-carbone entre les chaînes du polymère pour des doses plus élevées : le PMMA présente alors un régime négatif.

En réalité, les deux phénomènes, scission et pontage, surviennent simultanément dans le PMMA. La dose détermine alors lequel d'entre eux sera prépondérant. Pour une dose linéique, le rapport de sensibilité entre le régime négatif et le régime positif du PMMA est estimé à 20-30 [59]. Pour une dose surfacique, il est grossièrement estimé à 10.
La principale conséquence de l'exposition est une modification localisée du poids moléculaire de la résine qui sera révélée au développement. Toutefois, d'autres changements chimiques ayant un effet sur la vitesse de dissolution de la résine surviennent lors de l'exposition : la scission de

chaîne ne se produit pas directement, elle est provoquée par la disparition de groupes latéraux de la chaîne [87]. La perte de ces fragments volatiles laisse des vides dans la résine, augmentant sa porosité. C'est pourquoi le PMMA exposé, dont la microporosité facilite la diffusion des molécules de développeur dans le polymère, se dissout plus rapidement qu'une résine PMMA non exposée de même poids moléculaire. [31]
Si le PMMA est fortement surexposé, les portions non volatiles de PMMA vont polymériser pour former un matériau robuste et insoluble, d'épaisseur plus faible que la couche initiale étant donné la perte des portions volatiles des molécules (groupes latéraux). [31]
En plus de sa résolution élevée, la résine PMMA présente généralement une sensibilité moyenne ainsi qu'un bon contraste (typiquement 2 à 4). Sachant que ces critères de performances lithographiques dépendent de l'ensemble du procédé de lithographie électronique (nature de la résine, type et composition de la solution de développement, technique de développement), nous allons utiliser des différentes études menées sur cette résine pour déterminer les conditions permettant d'obtenir un réseau dense de motifs nanométriques : un fort contraste, une bonne résolution... En voici un bilan :

Solvant de l'homopolymère PMMA → *Anisole*

- ◇ Différents solvants du PMMA possibles : anisole, chlorobenzène, toluène, xylène, orthoxylène, MIBK (méthyl isobutyl cétone)... [89, 90]
- ◇ L'anisole est le moins toxique.
- ◇ Importance du solvant a déjà été discuté dans la présentation des résines organiques :
  - influence la viscosité de la solution de résine, donc l'épaisseur de sa couche à l'issue du dépôt,
  - n'a généralement pas d'incidence sur les performances lithographiques, excepté dans certains cas : utilisation d'un procédé multi-couches où des incompatibilités de solvants peuvent surgir [89, 91].

Concentration de la solution de la résine PMMA → *A2, A3, A6, A10 suivant transfert*

- ◇ PMMA Ax signifie que la solution de résine contient x% de PMMA dans le solvant.
- ◇ Différentes concentrations sont disponibles chez les fournisseurs [89] et il est possible d'obtenir d'autres concentrations par simple dilution : A2, A4, A6 ...
- ◇ Elle détermine l'épaisseur de la résine après dépôt (cf. équation 2.7). Le fournisseur de résine MicroChem a établi des courbes montrant l'épaisseur de résine obtenue en fonction de la vitesse pour différentes concentrations dans les 2 solvants les plus courants, anisole et chlorobenzène [89].

Poids moléculaire de la résine PMMA → *950K*

- ◇ La résine PMMA est disponible sous différents poids moléculaire : 495 000 et 950 000, les plus courants, et 50 000, 100 000, 200 000 et 2,2 millions... [89]
- ◇ Le poids moléculaire de la résine n'affecte pas systématiquement les performances lithographiques. Il a surtout son importance en nanolithographie. Généralement, les résines PMMA avec un haut poids moléculaire (950K,450K) sont choisies pour leur fort contraste et leur bonne résolution.
  L'amélioration du contraste avec le poids moléculaire a été vérifiée en reproduisant un même réseau de lignes (sub-20 nm) dans des couches de PMMA de différents poids moléculaires (même conditions d'exposition et de développement) : la résolution interligne est limitée par le faible contraste des résines de faible poids moléculaire. En revanche, la haute résolution des résines de haut poids moléculaire est à nuancer. En effet, les zones

non exposées, possédant un poids moléculaire plus élevé, subissent un gonflement plus important que leur homologue d'un poids moléculaire plus faible. Ce dernier déforme les structures de résine et limite ainsi la résolution. L'expérience précédente de vérification du contraste a aussi permis de dégager que la limite de résolution interligne dépend de ce phénomène de gonflement pour les résines PMMA de poids moléculaire élevé. Ce phénomène de *swelling* peut toutefois être éviter en choisissant une solution de développement qui soit un moins bon solvant (i.e. moins de gonflement des macromolécules) et en utilisant les ultrasons au développement [48, 92].

- ◇ La distribution initiale des poids moléculaires du polymère a aussi son importance : plus cette distribution est fine, meilleurs sont le contraste et la résolution. [92]
- ◇ Le procédé bi-couche utilise la différence de poids moléculaire entre deux couches de PMMA pour obtenir une différence de solubilité au développement qui se traduit par une différence de profil à l'issue du développement : obtention de flancs rétroversés idéaux pour le lift-off avec une couche de PMMA de bas poids moléculaire recouverte d'une couche de PMMA de poids moléculaire plus élevé...

Exposition → *Forte énergie, bonne mise au point et petit champ d'écriture*

- ◇ Au cours de la lithographie électronique, on ne réplique pas la sonde : des phénomènes de diffusion électronique élargissent la zone d'interaction du faisceau avec la résine (cf. sous-section 2.3.3).
- ◇ Néanmoins, la résolution accessible par la lithographie dépend en partie de la taille de sonde. D'où l'intérêt d'avoir une sonde fine en
  - – réalisant d'excellentes mise au point et correction de l'astigmatisme sur un petit point de contamination, formé en fixant le faisceau sur un endroit de l'échantillon pendant un certain temps, à un fort grandissement de (300 000) [13]. En nanolithographie, de petits champs d'écriture sont utilisés conjointement à de faibles distances de travail pour avoir une meilleure résolution. Même si ce choix diminue la profondeur de champ, cette dernière permet de conserver globalement la mise au point sur toute la surface de l'échantillon à condition que celui-ci ne soit pas incliné. L'idéal étant de procéder à une mise au point avant l'écriture de chaque champ. L'utilisation d'un champ d'écriture calibré est impérative pour éviter des motifs distordus.
  - – utilisant un faisceau de haute énergie pour diminuer la taille de sonde.
- ◇ Pour diminuer le *forward scattering* en nanolithographie, il est nécessaire d'avoir une tension d'accélération élevée. Ceci permet aussi d'utiliser des films de résine de quelques centaines de nm et d'avoir une taille de sonde plus petite. Des simulations de Monte Carlo démontrent que pour une tension d'accélération supérieure à 30 kV et une épaisseur de résine inférieure à 1 μm, le facteur limitant la résolution n'est plus le *forward scattering* ou l'énergie déposée par les électrons rétrodiffusés, mais plutôt le parcours des électrons secondaires générés dans la résine. [64]
- ◇ Pour éviter que les effets de proximité dus aux électrons rétrodiffusés n'endommagent la résolution, surtout dans les réseaux denses, le procédé lithographique doit présenter un fort contraste.

Développement → *assisté par ultrasons, MIBK : IPA (1 : 3)*

- ◇ L'article [69] renvoie à des références sur les mécanismes de dissolution du PMMA.
- ◇ Le développement constitue l'étape critique pour atteindre la résolution ultime dans les résines organiques. En particulier, lorsque la taille des motifs devient équivalente à la dimension des macromolécules de la résine insolée. Il existe deux moyens pour améliorer la résolution et repousser la limite de 10 nm [47, 93] longtemps admise :

Assister le développement avec des ultrasons

- Quand la largeur des motifs est inférieure à 10 nm, les forces intermoléculaires (type Van Der Waals) empêchent les macromolécules de résine exposée de se dissoudre dans le solvant. L'apport d'énergie assuré par les ultrasons permet alors aux fragments de molécules de franchir les barrières de potentiels crées par les forces de Van der Waals exercées par les murs de résine situés de part et d'autre de la zone insolée. L'ouverture de tranchées dans la résine est alors possible pour des largeurs de lignes inférieures à 10 nm. L'ancienne limite de résolution dans le PMMA de 10 nm [47, 93], qui s'avérait provenir des difficultés à dissoudre ces fragments de molécules lors de la révélation, a ainsi pu être surpassée. En effet, des lignes de 5 -7 nm ont été définies dans le PMMA en utilisant cette méthode de développement optimisée [12]. L'étape du développement de la résine, longtemps négligée, est ainsi devenue l'étape cruciale du procédé de lithographie électronique. [13, 64]
- L'utilisation d'ultrasons est avantageuse tant pour le développement des motifs isolés (espace entre motifs adjacents supérieur à la taille du motif) que pour celui des motifs denses.

  Dans le cas de motifs isolés, ce type de développement permet d'améliorer la résolution. En effet, des lignes isolées de largeur 3 -5 nm ont été définies par un faisceau d'énergie 200 keV dans 140 nm de PMMA avec un développement assisté par ultrasons dans le mélange MIBK : IPA (1 : 3). Le masque de résine ainsi obtenu a permis de transférer les lignes par lift-off. [13, 64]

  Le plus petit espace possible entre 2 motifs adjacents constitue la limite de résolution dans un réseau dense de motifs. La fabrication de tels réseaux pose des problèmes de stabilité mécanique des motifs de résine après développement. En effet, ceux-ci peuvent s'effondrer avant leur transfert. Un développement assisté par ultrasons dans une solution d'IPA pur a permis l'obtention d'un espace minimum transférable de 30 nm entre 2 motifs. Des espacements plus faibles ont été observés après développement mais ils n'ont pas pu être transférés par lift-off. Ceci souligne la différence essentielle existant entre écrire la structure dans la résine et fabriquer une structure utile obtenue après transfert.

  Plus que l'amélioration de la résolution, l'utilisation des ultrasons lors du développement de réseaux denses :
  - augmente le contraste du procédé en autorisant une marge de dose[31] plus large que sans ultrasons,
  - nettoie les bords des ouvertures des fragments résiduels de résine. Ce qui améliore les conditions du transfert (lift-off, gravure ...),
  - augmente la fiabilité en améliorant la qualité des structures à l'issue du développement et en évitant ainsi leur effondrement avant le transfert,
  - diminue le temps de développement (meilleur mélange), empêche la séparation de phase responsable de la rugosité des bords de résine, limite ainsi le *swelling* de la résine non exposée (cf. le poids moléculaire) et diminue la dose nécessaire pour un développement complet. [13, 48, 64, 66, 68, 94]
- Pour que le développement par ultrasons soit optimum, l'échantillon doit être positionné dans le bain de telle sorte que les ondes ultrasonores se propagent

[31] Marge de dose exprime l'étendue de dose d'exposition pour laquelle le motif est obtenu. Elle augmente avec le pas du réseau dans les réseaux denses.

perpendiculairement à sa surface. [66, 69]

Diminuer le rayon de giration du polymère à l'aide d'un solvant adéquat
En raison de la difficulté de développer un motif ayant des dimensions équivalentes à celles des macromolécules du polymère (rayon de giration), la résolution ultime du PMMA exposé serait déterminée par le rayon de giration de ses molécules dans la solution de développement. Celui-ci caractérise la dimension occupée par les fragments de molécules issus de l'exposition (pelotes) en présence du solvant. L'ampleur du rayon de giration dépend du poids moléculaire et de l'interaction solvant-polymère (qualité du solvant d'un point de vue thermodynamique). Dans un bon solvant, comme le MIBK, le PMMA aura un grand rayon de giration. Généralement, l'utilisation d'un polymère avec un poids moléculaire élevé conjointement à une solution de développement composée de bons solvants est la cause de larges rayons de giration. Il en résulte une limite de résolution de l'ordre de 5 nm. [66, 69]
Dans le but d'atteindre un faible rayon de giration, la résolution ultime du PMMA a été étudiée en utilisant une résine de faible poids moléculaire (100K) et un développeur composé de mauvais solvants (IPA, H_2O). Différentes solutions de développement ont été testées en établissant des courbes de contraste. Le mélange IPA : H_2O (7 : 3) présente à la fois un bon contraste et une bonne sensibilité, indépendamment du fait que le développement soit ou non assisté par ultrasons. Cette solution de développement donne aussi une large marge de dose d'exposition. Ce qui augmente la capacité d'atteindre de haute résolution et permet un meilleur contrôle de la largeur des motifs. Le mélange IPA : H_2O améliore aussi la rugosité des surfaces et des bords de résine PMMA développée. Ce qui a un effet bénéfique sur la résolution. Les causes de cette rugosité, qui surviendrai dans toutes les résines organiques [95], sont discutées dans les références [59, 66, 68, 95] : séparation de phase, agrégats ... Il semblerait qu'elle soit reliée au rayon de giration également. Avec les ultrasons, les améliorations apportées par cette solution de développement par rapport à la solution MIBK : IPA (1 : 3) sont de 40% en sensibilité, 20% en contraste, 40% en marge de dose et d'un ordre de grandeur en terme de rugosité [69]. Le développement assisté par ultrasons contribue aussi à améliorer la sensibilité, le contraste, la marge de dose, la rugosité et la résolution ultime comparé à un développement par immersion classique. Il permet notamment de diminuer le temps de développement et de limiter ainsi le *swelling* de la résine non exposée (cf. le poids moléculaire). Finalement, l'obtention de lignes de largeur 3-4 nm et espacées de 80 nm montrent que la résolution ultime du PMMA est inférieure à 5 nm. Dans ces conditions, le rayon de giration a bien été diminué. [66, 69]

◇ Dans la majorité des cas, une solution de type MIBK(Methyl Isobutyl Ketone ou 4-methyl-2-pentanone)/IPA (Iso Propanol) aux proportions 1 : 3 est utilisée pour l'étape de révélation de micro et de nanostructures [69, 83, 92, 96, 97]. Toutefois, il a été démontré que l'utilisation d'une solution pure d'IPA en combinaison avec des ultrasons offre un meilleur contraste dans les structures denses [13, 64]. Cette propriété est essentielle dans ce cas. En effet, les structures y sont tellement proches que les effets de proximité contribuent à diminuer le gradient de poids moléculaires entre les zones insolées et non insolées. Un contraste élevé permet alors de se rapprocher de la résolution ultime accessible par le procédé en diminuant l'impact de ces effets sur la taille des motifs. Si la résolution accessible à la base n'est pas très bonne, un fort contraste ne pourra pas l'améliorer pour autant. [69]

Une autre étude a comparé 3 solutions de développement : MIBK : IPA (1 : 3), MIBK : IPA (1 : 1) et IPA : H_2O (7 : 3). Le premier mélange est le seul à ne pas provoquer un lissage des bords de résine. Ceci mis à part, la dernière solution, IPA : H_2O (7 : 3), offre la plus grande marge de dose, limite la perte d'épaisseur des zones de résine non exposées et, respecte le plus de l'environnement. Sachant que les résines avec un fort poids moléculaire sont moins susceptibles de subir une diminution d'épaisseur durant le développement, la combinaison d'une résine de PMMA avec un poids moléculaire de 996K et un développement dans la solution IPA : H_2O (7 : 3) offre donc les meilleures performances lithographiques. [98]

◇ **La limite de résolution dépend fortement de l'optimisation du procédé de développement de la résine : étape clé pour atteindre des dimensions sub-10nm**

Recuit → *Aucun*

N'améliorant pas de manière significative l'adhésion et la résistance au plasma, et risquant de déformer les structures par le fluage, le recuit après développement n'est pas conseillé. [71]

Cas du PMMA en régime négatif

◇ L'exposition de la résine élimine des groupes latéraux du squelette carboné des macromolécules de PMMA (les groupements carbonyles) et provoque ainsi la scission de leur chaîne. Ce phénomène diminue la taille des macromolécules dans les zones exposées et les rend plus solubles dans le solvant approprié. Parallèlement, un mécanisme de polymérisation, au cours duquel les macromolécules se regroupent pour former un matériau dur et insoluble, se produit. A forte dose, ce dernier phénomène devient de plus en plus dominant et le PMMA peut être utilisé comme une résine négative.

◇ L'étape de développement est moins critique dans ce cas. En effet, alors que l'excès de développement élargit les structures en régime positif, il a plutôt tendance à les affiner en retirant plus de résine restante, dans le cas du régime négatif. Le procédé de développement doit tout de même donner un bon contraste et permettre un maintien des structures (pas de *swelling*).

◇ Des structures polymérisées ont été réalisées dans une couche de PMMA (996K) de 40 nm d'épaisseur à l'aide d'un faisceau d'électrons de 300 kV, donnant une sonde très fine avec un courant de 10 pA. Une telle tension d'accélération affaiblit considérablement la contribution en dose des électrons rétrodiffusés [32] et diminue ainsi les effets de proximité, très importants dans ce cas étant donné les doses élevées utilisées. Le développement est effectué dans l'acétone qui dissout la résine non ou partiellement exposée et préserve le PMMA polymérisé. Après un rinçage à l'IPA et un séchage, le contraste obtenu est très bon, $\gamma \simeq 8{,}44$. Plus la dose est faible, plus les structures sont fines. Dans ces conditions, des lignes isolées de 12 nm de larges ont été formées. Des lignes parallèles de distance centre-à-centre 30 nm sont finalement espacées de 10 nm (bord à bord). Le seul facteur limitant ce procédé est la stabilité des structures, qui pose problème lorsque le facteur de forme est grand ou dans les réseaux denses (swelling). L'utilisation d'une couche de résine plus faible peut résoudre ce problème mais limitera le transfert. A ce propos, un transfert par bombardement ionique dans une couche métallique de 7 nm d'épaisseur a permis d'obtenir des lignes d'Au larges

[32] Même nombre d'électrons rétrodiffusés qu'un faisceau moins énergétique mais réparti sur une plus grande distance, pour une même dose.

de 12 nm et espacées d'une distance centre-à-centre de 35 nm (Cr/Au) : le PMMA inversé semble mieux résister à la gravure plasma que le PMMA classique. [99]

- ◇ Dans le cas d'un faisceau moins énergétique, les effets de proximité auraient un effet néfaste sur la résolution surtout dans les réseaux denses étant donné les fortes doses mises en jeu.
- ◇ Le fait que le PMMA présente ce double régime peut être exploité dans l'élaboration de dispositif : à la suite du développement de zones exposées en régime positif, la couche de résine restante peut être polymérisée avec le faisceau suivant un certain motif avant de procéder à une autre étape... [100]

A l'issue de cette partie, on constate que le procédé de lithographie électronique est d'autant plus complexe à optimiser que l'on s'approche des limites de sa résolution. Il existe des logiciels, basés sur des simulations Monte Carlo, capables de prévoir le profil d'exposition et/ou le profil après développement de la résine. Ils aident à la conception du masque (géométrie) et à l'optimisation des conditions du procédé, même pour des motifs inférieurs à 100 nm [68,80,83,101,102].

Dans notre cas, étant donné que la lithographie est suivie d'une gravure, technique de transfert de motif altérant la résine, l'épaisseur de la couche de PMMA utilisée doit nécessairement être supérieure à la centaine de nanomètres[33]. Ceci a 2 conséquences :

- la détérioration de la limite de résolution accessible, par rapport à celle de l'état de l'art décrite précédemment, due aux effets de *forward scattering*,
- les solutions de développement optimisées pour de fines couches de PMMA afin d'atteindre l'état de l'art en terme de résolution ne peuvent pas être utilisées. On utilisera donc le mélange MIBK : IPA (1 : 3) avec des ultrasons.

Dans la partie suivante, nous abordons en détail la réalisation des structures.

[33] L'épaisseur de résine conditionne la durée de vie de la couche pendant la gravure. L'utilisation de couches moyennement épaisses plutôt que fines permet de compenser la consommation de la résine pendant la gravure.

2.4 Réalisation et optimisation

La technique de la lithographie électronique ayant bien été expliquée, passons maintenant à la réalisation des réseaux de trous (sub-micrométriques et nanométriques) dans la résine PMMA. Le tableau ci-dessous présente les conditions que nous nous sommes fixées à partir de la littérature et d'expériences préliminaires. Dans ce tableau, la ligne relative à l'exposition n'est volontairement pas détaillée car c'est à ce niveau qu'ont porté la majorité de nos optimisations.

	Conditions générales du procédé de lithographie		
Substrat	silicium propre ou SiO_2		
Etuvage	1 h à 180°C pour extraire l'humidité		
Enduction	PMMA A3	PMMA A6	PMMA A10
	solution diluée	solution mère	solution mère
	$\vec{v}$ = 4000 tr/min		$\vec{v}$ = 3000 tr/min
	$\vec{a}$= 10000 tr/(min.s)		$\vec{a}$= 5000 tr/(min.s)
	temps = 45 s		
	e∼ 127 nm	e∼ 439 nm	e∼ 2 μm
Recuit	16 h à 180°C sur une plaque chauffante		
Exposition	conditions, taille de champ, motif, dose, mise au point...		
Développement	90 s avec ultrasons dans mélange MIBK : IPA (1 : 3)		
	30 s dans IPA		
	120 s dans H_2O pur		
Transfert	Gravure ionique réactive ou lift-off		

Tab. 2.9 – Récapitulatif de l'ensemble des conditions du procédé lithographique, établi à partir de la littérature et d'études préliminaires.

Le substrat de silicium utilisé doit être compatible avec la suite du procédé (recuit...). Pour cela, nous avons choisi les substrats avec les caractéristiques suivantes :

- faible résistivité (cette propriété pouvant influencer l'évacuation des charges pendant la lithographie, il est important qu'elle soit conservée d'un substrat à l'autre pour ne pas avoir à adapter les conditions du procédé)
- orientation (100) ou (111)
- avec une surface vicinale ou non.

Après le dépôt d'une résine protectrice, les substrats sont découpés (Si(111)) ou clivés (Si(100)) dans les dimensions voulues. A la suite de quoi, ils sont nettoyés suivant la procédure décrite en annexe E. Pour certains échantillons, une couche de SiO_2 a été déposée par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, pour dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) en surface du silicium. Avant d'être enduit de résine, les échantillons subissent un recuit dans l'étuve afin d'évacuer toute humidité et permettre une meilleure adhésion du film de résine [66,69]. Ensuite la résine est déposée par centrifugation dans les conditions fournies. Un long recuit de 16 h à 180°C sur plaque chauffante (*hot plate*) permet alors de relaxer et de stabiliser la couche de résine [66,69,90]. Les motifs sont définis dans la couche par le faisceau d'électrons puis développés dans les conditions indiquées dans le tableau 2.9 [90]. A ce stade, le silicium est recouvert d'une couche de résine avec des ouvertures circulaires. Cette couche de PMMA constitue le *masque* au

travers duquel le silicium sera gravé, le transfert des motifs dans le Si s'effectuant par gravure ionique réactive (RIE)(cf. Chapitre 3).
Pour augmenter la résistance au recuit des trous définis par litho-gravure dans la surface de Si et éviter qu'ils ne disparaissent, les exigences de gravure ont évolué (augmentation de la profondeur des trous sans pour autant les élargir, amélioration de la sélectivité) et l'optimisation des conditions de gravure a présenté des difficultés. Des interventions sur le masque de résine ont été envisagées :

- **Pour compenser une consommation rapide du masque** durant la gravure, il est possible d'augmenter l'épaisseur du masque de résine en utilisant du PMMA A10 (contrepartie : perte de résolution) ou de changer la nature du masque de gravure en choisissant un masque dit dur comme le SiO_2 (contrepartie : augmentation du nombre d'étapes technologiques). La première option implique une limite de résolution moins bonne qu'avec une épaisseur de PMMA plus faible à cause du *forward scattering*. La dernière alternative augmente le nombre d'étapes technologiques : dépôt, transfert par gravure du motif de la résine au SiO_2 puis du SiO_2 au Si. Cette double étape de transfert peut aussi endommager la résolution accessible. Une couche de SiO_2 obtenue par oxydation thermique résiste mieux à la gravure qu'une couche déposée par PECVD, moins dense. Nous avons pourtant utilisé cette dernière option, craignant que la première n'endommage la rugosité des surfaces de silicium.
  N.B. : Cette couche intermédiaire de SiO_2 permet de plus de protéger la surface de Si et d'éviter sa contamination pendant les procédés technologiques. Ce qui est essentiel pour la suite du procédé, surtout, si un nettoyage chimique ne s'avère pas efficace pour retirer cette pollution des surfaces de Si.
- **En prévision de la déformation ou de l'élargissement des motifs** pendant la gravure, on peut modifier leur dessin. Si les ouvertures circulaires s'élargissent sous l'action du plasma, on peut définir avec le faisceau des ouvertures initialement plus petites.

Comme déjà mentionné, le transfert des motifs de résine dans un matériau utile n'est pas toujours évident. Si le procédé de transfert n'est pas optimisé, la gravure d'un fin motif de résine, obtenu après une optimisation pointue des conditions de lithographie, peut s'avérer catastrophique, voire infructueuse. Dans notre cas, le procédé de gravure modifiant généralement les caractéristiques du masque de résine, nous avons mené l'optimisation de la lithographie simultanément à celle de la gravure, plutôt que d'optimiser l'une puis l'autre. De ce fait, pour la plupart des expériences, la lithographie est suivie immédiatement par la gravure, sans observations MEB intermédiaires susceptibles de déformer le masque[34]. Cette optimisation globale explique le peu de résultats et d'études propre à la lithographie. Toutefois, dans le chapitre 3, vous pouvez découvrir les structures obtenues à l'issue de la litho-gravure optimisée.

L'exposition du motif (cf. section 2.3.2) nécessite des réglages du microscope adéquats, des motifs correctement dessinés, une optimisation des doses... Nous allons nous intéresser à chacun de ces points en envisageant plusieurs méthodes pour définir nos motifs qui deviendront des ouvertures circulaires dans la résine à l'issue du développement.

2.4.1 Réglages du MEB pour les lithographies

Les caractéristiques du MEB utilisé sont énoncées dans la sous-section 2.3.2 et son principe de fonctionnement est décrit en annexe B. Nous voulons définir des réseaux denses de points

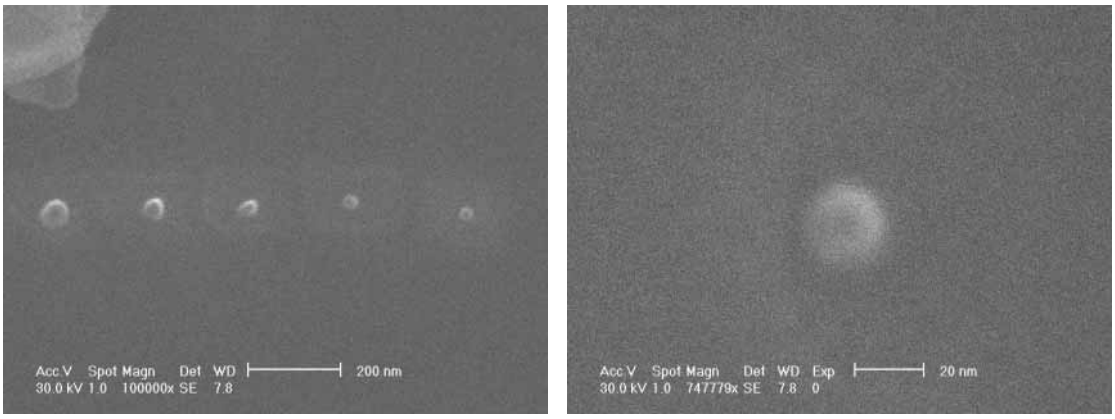
[34]Ce choix tient aussi au fait que l'accès au MEB nous permettant à la fois d'observer les échantillons et de procéder aux lithographies est limité. En effet, victime de son succès, il est utilisé par un grand nombre d'utilisateurs et le partage de son accès s'impose.

d'insolation et de structures circulaires dans la résine. Pour cela, compte tenu de ce que nous savons de la lithographie électronique (cf. section 2.3) et du MEB (cf. annexe B), nous avons choisi les réglages suivants (cf. tableau B.17) :

- **une tension d'accélération E_0 de 30 kV**, le maximum possible avec notre instrument. Ceci permet d'agir sur l'interaction électrons-matière : limitation du phénomène de *forward scattering* (élargissement de la sonde au fur et à mesure de sa pénétration dans le film de résine due à la diffusion électronique), et dilution des effets de proximité dus aux électrons rétrodiffusés.
- **le diaphragme de diamètre minimum**. Dans cette configuration, il améliore la résolution en limitant le courant et la taille de sonde.
- **une distance de travail WD autour de 7,8 mm**, la plus faible accessible avec le porte échantillon. La conséquence d'une faible distance de travail est double : amélioration de la résolution par une diminution de la taille de sonde et perte de profondeur de champ. La résolution accessible pour cette WD permet d'effectuer de bons réglages du faisceau : mise au point, correction de l'astigmatisme. De plus, sachant que la résolution de la lithographie dépend en partie de la taille de sonde : plus celle-ci est fine, meilleure peut être la résolution obtenue dans la résine.
- **un courant de sonde de l'ordre de 75−90 pA en spot 3 ou de l'ordre de 15−20 pA en spot 1**. Dans ces conditions, le diamètre de la sonde en spot 3 est estimé inférieur à 2 nm, et inférieur à 1 nm en spot 1. Le choix entre spot 1 et spot 3 dépend de la taille des motifs à définir, de la vitesse d'écriture et de la résolution recherchées.

Tous les réglages diminuant la taille de sonde sont privilégiés afin de réunir les conditions nécessaires à une bonne résolution.
Dans l'objectif de définir des motifs nanométriques, la taille et la forme de la sonde sont un élément critique. Comme expliqué par la suite, les ouvertures circulaires avec un diamètre de quelques dizaines de nanomètres sont le résultat de l'interaction du faisceau immobile avec la résine pendant quelques dixièmes de milliseconde. La structure obtenue étant le «reflet» de la sonde, on comprend que sa forme et sa taille soient cruciales pour une parfaite définition de ce type de motif. C'est pour cette raison que nous effectuons une mise au point et une correction de l'astigmatisme de la sonde avec un point de contamination, *contamination dot*. Cette opération finalise les réglages préliminaires à la lithographie. Lorsque la mise au point et l'astigmatisme sont déjà suffisamment bons à nos yeux, en figeant le faisceau d'électrons focalisé sur une même position pendant un certain temps (fonction du courant de la sonde), un point de contamination se forme. Il est le résultat de la condensation des polluants présents dans l'enceinte et/ou de l'inversion de la résine PMMA sous l'effet du faisceau d'électrons. Son observation à fort grossissement nous permet de constater l'allure de la sonde et, éventuellement, d'apporter les corrections nécessaires pour obtenir une sonde de petite taille et parfaitement circulaire : la mise au point agit essentiellement sur la taille alors que la forme dépend de l'astigmatisme. Pour vérifier que les corrections apportées ont bien eu l'effet escompté, ce qui est loin d'être évident, il est impératif de refaire un point de contamination, si possible à côté du premier pour constater l'évolution. L'idéal est de vérifier l'état de la sonde avec un point de contamination avant l'écriture de chaque champ. Sinon, partant d'une parfaite correction de l'astigmatisme et en enregistrant la mise au point effectuée avec point de contamination en trois endroits de l'échantillon, le logiciel de lithographie peut calculer l'inclinaison de l'échantillon et prévoir un ajustement de la focalisation selon la position du champ d'écriture. Pour que la technique du point de contamination soit efficace, la sonde doit avoir un courant suffisamment stable. Si cette technique est bien adaptée au PMMA, il n'en est pas de même pour toutes les résines.

To be good in e-beam lithography means to be good in SEM imaging.



(a) (b)

FIG. 2.31 – Exemple de points de contamination obtenus en spot 1 sur une couche de PMMA A6 (a) Succession de points de contamination montrant la progression des réglages effectués sur la sonde (b) Point de contamination final montrant une sonde fine et circulaire.

Le porte-échantillon utilisé a spécialement été conçu pour la lithographie par Monsieur René Laval (CTU Orsay). Il s'agit d'un cylindre métallique, creusé à son extrémité supérieure d'une cavité circulaire avec un fond plan où est déposé l'échantillon. Un anneau métallique est alors posé sur l'échantillon afin de le maintenir tout en évacuant les charges en surface de la résine. Ce porte-échantillon est aussi doté d'une cage de Faraday pour mesurer le courant avant chaque lithographie.
Intéressons nous maintenant à la taille du champ d'écriture qui va déterminer le grossissement auquel sera effectuée la lithographie et influencer la résolution.

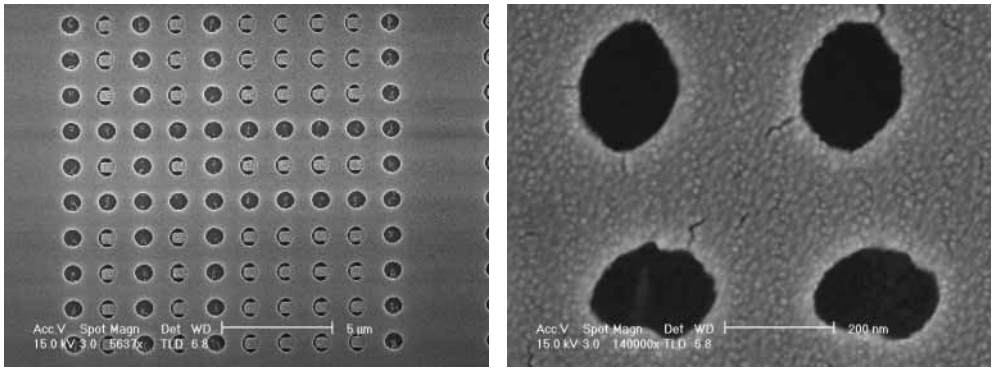
2.4.2 Taille de champ et problème de Moiré

Un paramètre important de l'exposition des motifs (cf. sous-section 2.3.2 p 39) est le champ d'exposition, ou champ d'écriture[35].

En effet, il faut le définir dès le début car il va conditionner :

- **le grossissement du MEB**. Plus le champ est petit, plus le grossissement est fort et plus le positionnement du faisceau à l'intérieur du champ est précis. Il est important de connaître la taille des champs calibrés dans le système et leurs conditions de calibration, et de s'informer sur ceux susceptibles de l'être. C'est parmi ces tailles de champ qu'il faudra choisir celui qui convient à nos motifs.
- **la dimension des pixels** constituant le champ et servant à numériser son dessin :
  [largeur du champ / nombre de bits du CNA(2^{16})]
  Pour pouvoir piloter le faisceau d'électrons du MEB au cours de la lithographie, le champ d'écriture contenant le dessin du motif est numérisé via le CNA : décomposition en pixel. Plus le champ est petit, plus la largeur des pixels est petite et plus la numérisation du

[35]Par définition, le champ d'exposition est la zone maximale balayée par la déflexion électronique du faisceau. Plus celui-ci est petit, moins la sonde a de chance de subir de distorsions.



(a) Inhomogénéité en dose (b) Inhomogénéité en forme

FIG. 2.32 – Manifestation de l'effet de Moiré dans l'exposition d'un réseau d'ouvertures circulaires dessinées avec la fonction *circle* du logiciel et définie dans du PMMA A6. La taille de champ utilisée est de 100 x 100 μm.

motif est fine. Le pixel étant le plus petit élément adressable du champ d'écriture, sa taille fixe une limite de résolution (position, dimension) dans le dessin du motif.

– **le dessin du motif**. Connaissant la taille d'un pixel, il est impératif de concevoir les motifs avec des dimensions et des espacements égaux à un nombre entier de pixels pour ne pas générer d'erreurs de conversion. Ces dernières entraînent des différences entre le motif initialement dessiné et celui utilisé pour l'exposition, qui se répercutent sur la structure finale. Ce problème prend généralement des proportions inquiétantes dans des motifs de réseaux. En effet, si le motif répété engendre à chaque fois un *bug* dans la numérisation, celui-ci s'accumule et provoque des fautes d'exposition récurrentes et sévères qui endommagent le motif : saut aléatoire de pixel ou de structure donnant lieu à une déformation, une dose non homogène (cf. figure 2.32)... On l'appelle l'«effet moiré». Cette anomalie pourtant simple à résoudre n'est pas toujours évidente à identifier. Nous y avons été confrontés au début de nos expériences de lithographie, et il a été nécessaire d'adapter nos dessins à la taille de pixel et de choisir le champ d'exposition approprié.
  Le champ initial avait une largeur de 100 μm. Connaissant la résolution du CAN, on peut calculer la taille d'un pixel : $\approx$ 1,5 nm (exactement 1,52587890625... nm). Dans ces conditions, il est difficile de dessiner des motifs composés d'un nombre entier de pixels. C'est pourquoi nous avons opté pour un changement de champ : choix d'un champ donnant une largeur de pixel exploitable, 1 nm par exemple. Partant de cette taille de pixel, nous avons déduit la taille du champ adaptée pour résoudre les problèmes de moiré compte tenu des dimensions de nos motifs (100, 200 ... nm) : 65,536 μm. Nous obtenons finalement un réseau de structures identiques et avec une dose uniforme (cf. figure 2.33)... La calibration du champ de largeur 65,536 μm a été effectuée dans les conditions de réglages du MEB décrites précédemment et donne lieu à un grossissement de 1221.

2.4.3 Dessin de motifs circulaires

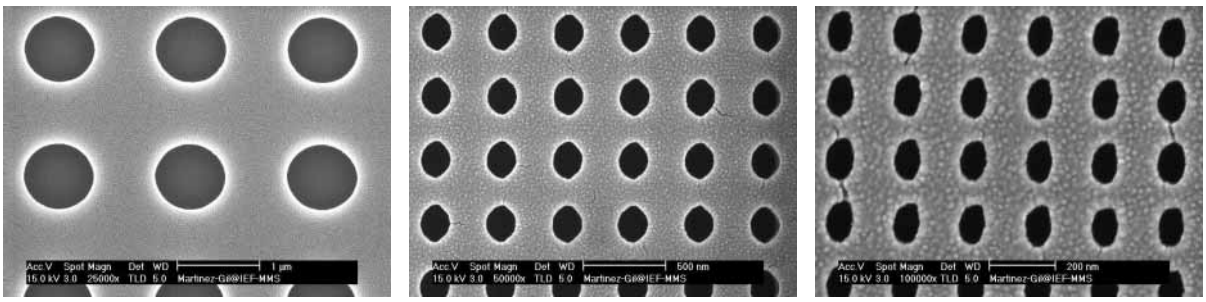
Nous souhaitons définir dans la résine des motifs circulaires, appelés abusivement cercles alors que ce sont des disques ou des points, dont les dimensions s'échelonnent de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Pour cela, le logiciel Elphy Quantum propose 2 solutions :

1. la définition d'une aire circulaire, un disque dans la résine : motif *circle*, plutôt adapté à des dimensions de quelques centaines de nanomètres, comme nous le montrerons.
2. la définition d'un point d'insolation à la surface de la résine : motif *dot*, convenant à la réalisation de structures inférieures à 200 nm, comme nous le mettrons en évidence.

Nous allons aborder en détail chacun de ces moyens permettant d'obtenir des trous circulaires dans la résine.

2.4.4 Motifs circulaires : surfaces circulaires, *circle*

Il consiste à définir une aire circulaire. Au moment de l'exposition, cette surface est découpée en plusieurs polygones qui sont insolés successivement. Il en résulte que le temps d'exposition de tels motifs est long et que leur écriture est complexe (lourd traitement).



(a) $\phi \approx 800$ nm (b) $\phi \approx 200$ nm (c) $\phi \approx 100$ nm

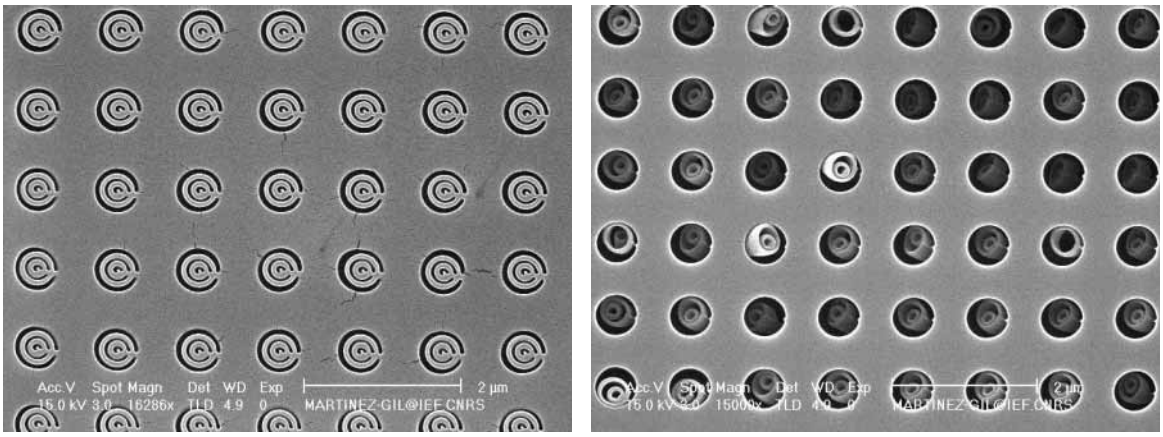
Fig. 2.33 – Images MEB de réseaux de surfaces circulaires (*circle*) avec un pas égal au double du diamètre ϕ, définis dans le PMMA A6 avec une dose surfacique d'environs 190 μC/cm^2. La structure est d'autant moins bien définie que son diamètre diminue. Champ d'écriture utilisé : 65,536 x 65,536 μm.

De plus, les structures obtenues après développement ne sont souvent pas circulaires et/ou montrent des restes de résine dans les ouvertures. Au début, nous avons cru que ces problèmes provenaient soit d'un dysfonctionnement de l'interface MEB-(système de lithographie), soit d'un paramètre que nous ne savions pas régler (ex : *settling time*, cf. page 48). Il s'est avéré que cette méthode conduit à des résultats d'autant plus mauvais que le diamètre diminue et implique des temps d'écriture excessivement longs.
C'est pour cette raison que nous avons cherché une autre technique plus satisfaisante.

2.4.5 Motifs circulaires : série de cercles concentriques, *SPL circle*

Une autre alternative, moins spontanée, consiste à définir une aire circulaire au moyen d'une série de cercles concentriques de différents diamètres, tels une cible. Chaque cercle est une ligne courbe d'épaisseur 1 pixel, *single pixel line*, définie par une succession de points d'insolation régulièrement espacés le long de sa circonférence. Connaissant le *step size* (l'espacement entre chaque point), le *dwell time* et le courant de la sonde, il est possible de calculer la dose linéique (cf. tableau 2.4), *single pixel line dose*. Afin d'obtenir une surface circulaire uniformément exposée, l'espacement entre chaque cercle doit être ajusté en fonction de la dose linéique (*dwell time* et *step size*) et des effets de proximité engendrés. Compte tenu de ces phénomènes de *forward* (surtout) et de *backscattering*, le diamètre final de l'aire circulaire sera aussi supérieur au diamètre du

plus grand cercle. Bien que l'optimisation de tous ces paramètres soit un peu délicate (cf. figure 2.34), les résultats obtenus sont excellents : forme parfaitement circulaire à partir de 200 nm de diamètre (cf. figure 2.10).



(a) (b)

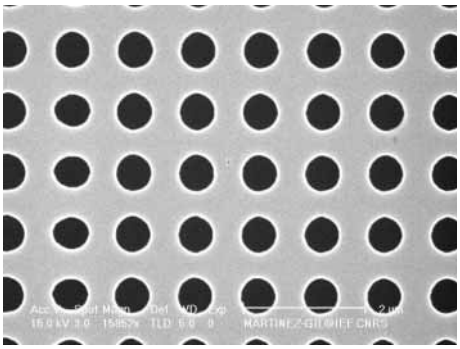
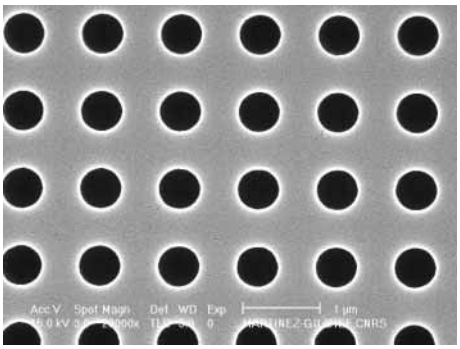
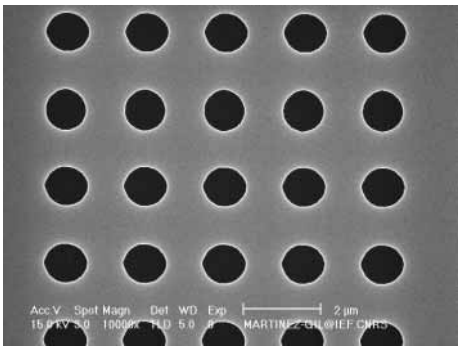
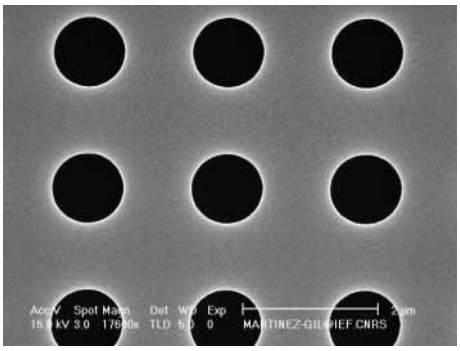
Fig. 2.34 – Images MEB de cercles concentriques mal optimisés (dessin et dose) dans le PMMA. Pour la dose linéique utilisée, le nombre de cercles n'est pas suffisant et l'espace les séparant est trop grand pour permettre une exposition homogène de la surface.

Nous avons effectué des tests rapides pour optimiser la dose de ces structures dans des réseaux carrés de pas différents. Outre les ouvertures circulaires dans la couche de résine, ce type de dessin permet d'inverser la résine PMMA, de telle sorte qu'elle se comporte comme une résine négative. Dans ce cas, au lieu d'obtenir des trous, nous obtenons des piliers. Ce qui peut être aussi intéressant dans le cadre d'une structuration de surface. Le tableau 2.11 récapitule les doses importantes :

- la dose optimum D_0 permettant d'obtenir une ouverture circulaire dans la résine bien définie et aux dimensions programmées
- la dose d'inversion détectée D_i qui correspond à la dose à partir de laquelle la résine devient négative.

Les figures 2.36, 2.37, 2.38 et 2.39 présentent les structures obtenues dans le PMMA pour différents pas de réseau en régime positif et négatif.

Dans le régime positif, la définition des structures nécessite approximativement la même dose quel que soit le pas du réseau : la dose optimum ne varie pas beaucoup. Ce qui signifie que les effets de proximité interviennent peu, sauf en cas de surdose (cf. figure 2.39(b)). Il n'en est pas de même pour la dose d'inversion qui varie fortement avec le pas du réseau (cf. graphique 2.35). La dose à programmer est d'autant plus faible que les structures sont proches. Ce qui signifie que le «complément» de dose nécessaire à l'inversion de résine est apporté par les structures voisines. Dans ce cas, la contribution des effets de proximité est flagrante et la courbe de la figure 2.35 l'illustre très clairement. Quand les piliers sont très proches, le risque est qu'une couche de résine inversée se forme à la base de tous les piliers et recouvre alors la surface de Si devant être gravée au moment du transfert : cf. figures 2.37(c), 2.38(c) et 2.39(c). Un des objectifs de l'optimisation de dose est de réunir les conditions d'un bon transfert et d'éviter cette situation.

	AIRE CIRCULAIRE (*circle*)	CERCLES CONCENTRIQUES
$\phi = 500$ nm		
$\phi = 1000$ nm		

TAB. 2.10 – Comparaison entre 2 façons de dessiner des ouvertures circulaires : surface circulaire (*circle*) et série de cercles concentriques. Cette dernière méthode donne de meilleurs résultats.

Distance centre à centre (nm)	Dose optimum (pC/cm)	Dose inversion (pC/cm)	Rapport de dose
900	$630 \leq D \leq 700$	$D \geq 77.10^3$	≈ 110
700	$630 \leq D \leq 700$	$D \geq 63.10^3$	≈ 90
600	$630 \leq D \leq 700$	$D \geq 49.10^3$	≈ 70
500	$630 \leq D \leq 700$	$D \geq 35.10^3$	≈ 50
400	$630 \leq D \leq 700$	$D \geq 21.10^3$	≈ 30
380	$630 \leq D < 700$	$D \geq 21.10^3$	≈ 30
350	$630 \leq D < 700$	$D \geq 21.10^3$	≈ 30

TAB. 2.11 – Dose optimum et dose d'inversion pour des formes circulaires de 300 nm de diamètre, différemment espacées dans des réseaux carrés. La forme circulaire de 300 nm de diamètre est obtenue avec 7 cercles espacés de 20 nm dessinés avec le spot 1 dans PMMA A10. La dose d'inversion correspond à la dose à partir de laquelle le PMMA a le comportement d'une résine négative.

2.4.6 Motifs circulaires : point d'insolation, *dot*

Alors qu'une surface et une ligne sont définies par un ensemble de points d'insolation, le motif dot, ou *single pixel dot*, permet d'exposer un seul et unique point d'insolation : c'est la brique de base de la lithographie électronique.
Pendant le *dwell time*, le faisceau focalisé reste sur un même pixel du champ d'exposition et interagit avec la résine. La dose reçue par ce point, qualifiée de dose ponctuelle, est calculée à partir de ce *dwell time* et du courant apporté par la sonde (cf. tableau 2.4). Pendant une lithographie, le courant de la sonde doit rester stable. Ce qui signifie que le seul moyen d'agir

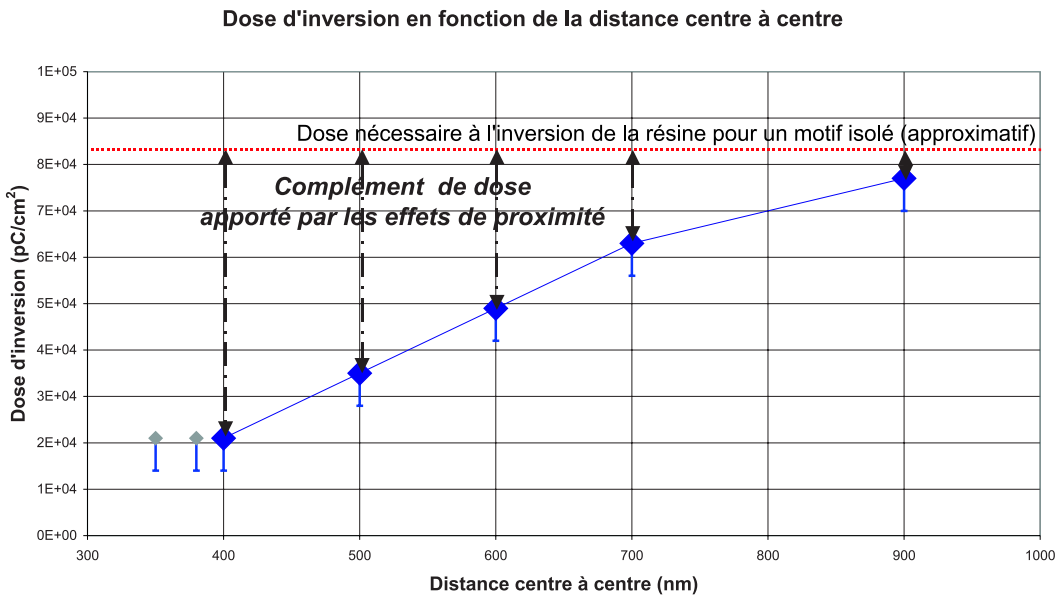
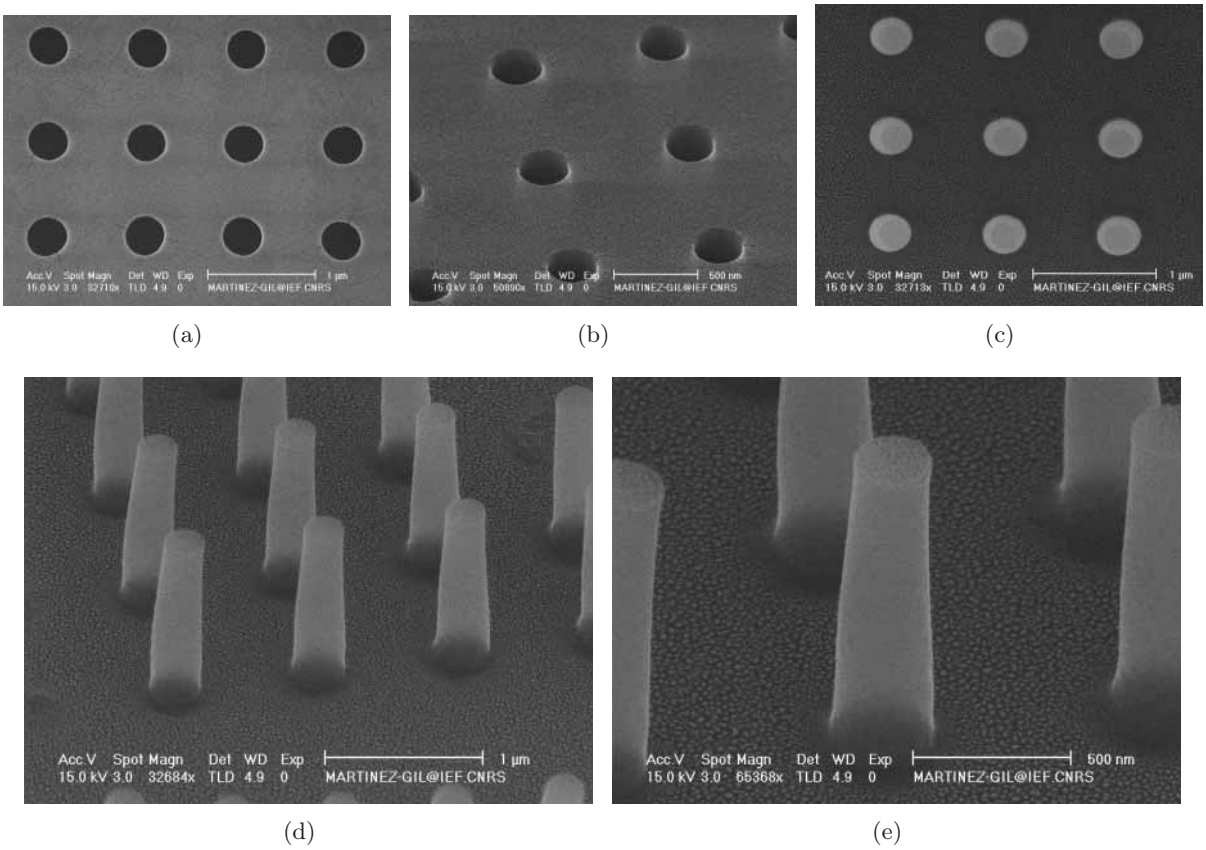


FIG. 2.35 – Représentation de l'évolution de la dose d'inversion en fonction du pas du réseau. Plus les structures sont proches, moins la dose d'inversion est élevée. Les effets de proximité du réseau, d'autant plus forts que les structures sont proches, participent donc fortement à l'inversion de résine. L'obtention d'un même motif à l'extérieur du réseau nécessiterait donc une dose bien supérieure. *N.B. : L'incertitude sur la dose de début d'inversion dépend du pas utilisé entre les doses testées. Celui-ci n'ayant pas été assez fin pour les faibles distances centre-à-centre, il génère un pseudo plateau, qui n'est en fait qu'un artefact. C'est pour cette raison que les points constituant ce pseudo-plateau sur la courbe ont été grisés.*

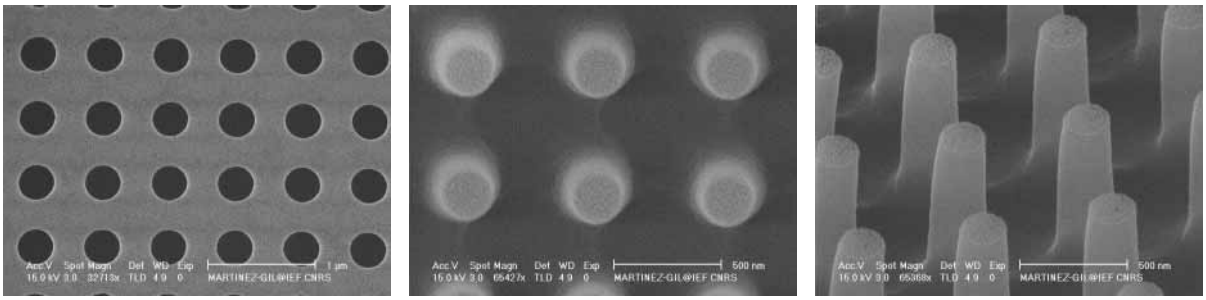
sur la dose ponctuelle est le *dwell time* : plus il est long, plus la dose ponctuelle augmente.
Plus le faisceau reste longtemps sur un même point du champ, plus il apporte d'électrons entrant en interaction (collisions) avec la résine et susceptibles d'y provoquer les modifications nécessaires à son exposition. Il en résulte un élargissement de la zone de diffusion vers l'avant (*forward scattering*) des électrons dans la résine et une intensification de son exposition (augmentation de la densité d'énergie dissipée). Les simulations dans la sous-section 2.3.3, cf. figures 2.13 (page 54) et 2.16 (page 58), confirment que la dispersion électronique vers l'avant et le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente avec la dose ponctuelle. Si on se reporte au modèle des 2 gaussiennes développé également dans la sous-section 2.3.3 et traduisant le profil d'exposition (intensité et distribution de la densité d'énergie dissipée dans le résine), la gaussienne du *forward scattering* s'élargit et s'intensifie d'autant plus que le *dwell time* augmente, et la gaussienne relative à la rétrodiffusion voit son amplitude augmenter. On en déduit que le diamètre du point d'insolation après développement dépend directement de la dose ponctuelle et des effets de proximité : plus la dose résultante est grande, plus le motif sera large. Ceci est vrai tant que le PMMA se comporte comme une résine positive. A partir de la dose d'inversion D_i, la résine qui s'inverse modifie le motif. D'après le modèle des 2 gaussiennes, la dose la plus élevée se situe au centre du point d'impact, ce qui correspond au centre de l'ouverture circulaire. C'est à cet endroit que débutera l'inversion de résine. A partir de cette dose critique, alors que l'ouverture circulaire ne cesse de s'élargir, l'inversion de résine progresse pour former un pilier de plus en plus large au centre,



(a) (b) (c)

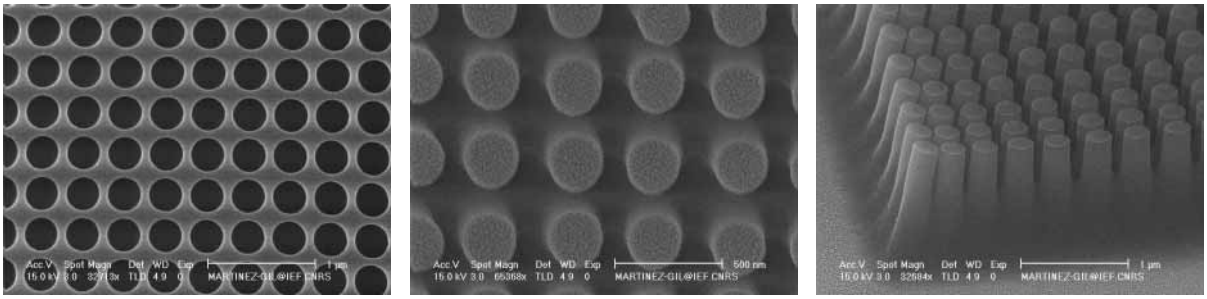
(d) (e)

FIG. 2.36 – Images MEB d'un réseau de structures circulaires (diamètre de $\approx$ 300 nm) avec une distance centre-à-centre de 900 nm. (a) et (b) PMMA en régime positif : formation d'ouvertures circulaires. (c), (d) et (e) PMMA en régime négatif : formation de piliers d'une hauteur $\approx$ 1,4 μm.



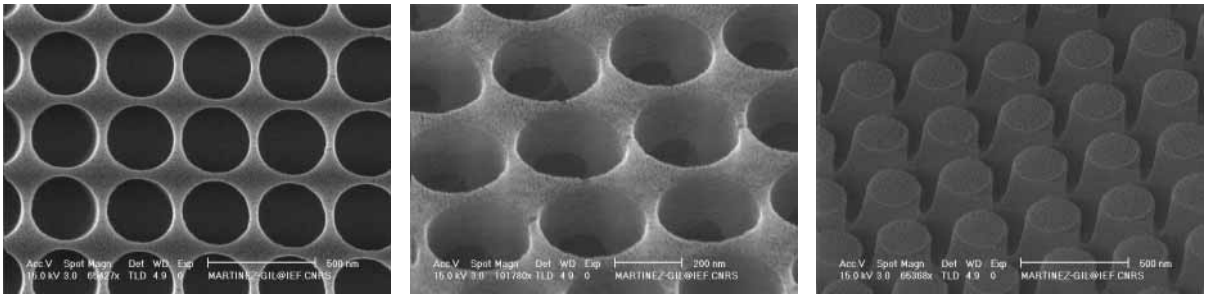
(a) (b) (c)

FIG. 2.37 – Images MEB d'un réseau de structures circulaires (diamètre de $\approx$ 300 nm) avec une distance centre-à-centre de 600 nm. (a) PMMA en régime positif : formation d'ouvertures circulaires. (b) et (c) PMMA en régime négatif : formation de piliers et d'une couche de résine inversée à leur base.



(a) (b) (c)

FIG. 2.38 – Images MEB d'un réseau de structures circulaires (diamètre de ≈ 300 nm) avec une distance centre-à-centre de 400 nm. (a) PMMA en régime positif : formation d'ouvertures circulaires. (b) et (c) PMMA en régime négatif : formation de piliers et d'une couche de résine inversée à leur base. (c) Plus les structures sont proches, plus il est difficile d'ignorer la résine inversée reliant la base de l'ensemble des piliers : ce motif n'est pas transférable.



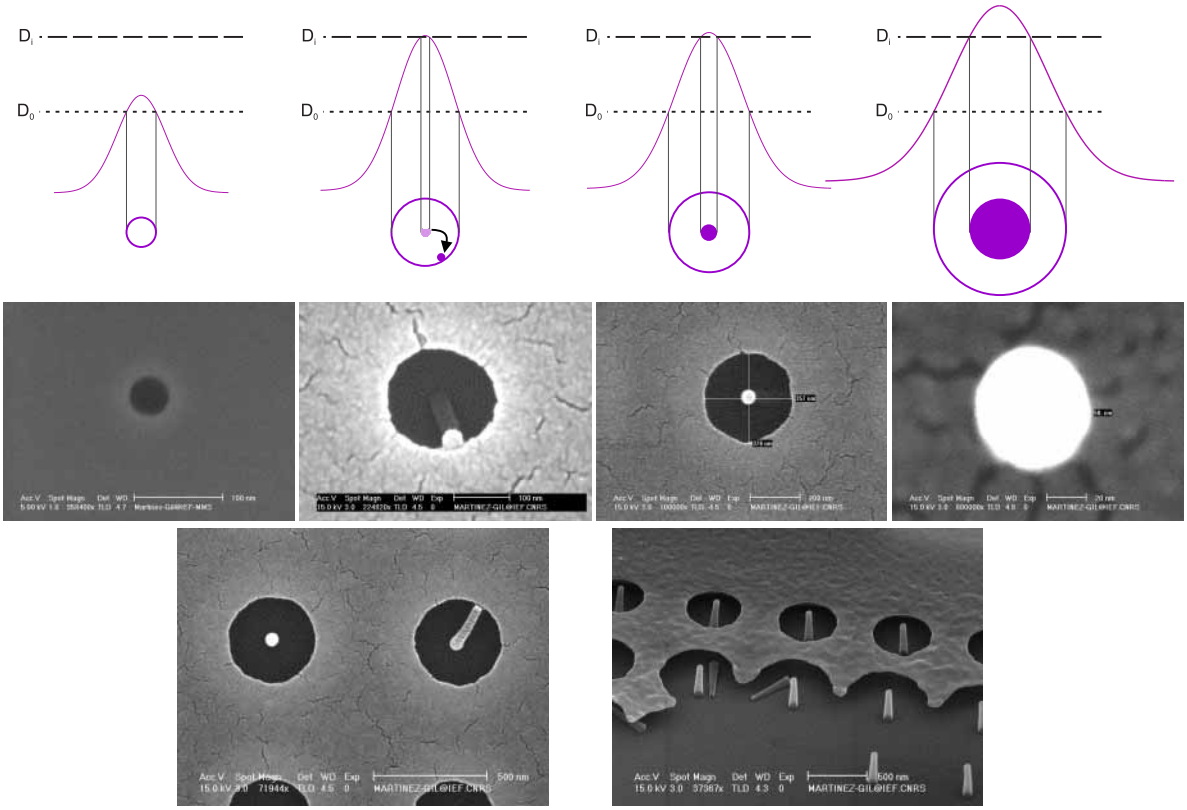
(a) (b) (c)

FIG. 2.39 – Images MEB d'un réseau de structures circulaires (diamètre de ≈ 300 nm) avec une distance centre-à-centre de 350 nm. L'observation de l'échantillon incliné montre que le masque de résine est endommagé entre les ouvertures par les effets de proximité (surdosage). (a) et(b) PMMA en régime positif : formation d'ouvertures circulaires. (c) PMMA en régime négatif : formation de piliers et d'une couche de résine inversée à leur base. Plus les structures sont proches, plus il est difficile d'ignorer la résine inversée reliant la base de l'ensemble des piliers : ce motif n'est pas transférable.

subsistant après le développement. Le tableau 2.12 schématise et illustre l'évolution du motif *dot* après développement lorsque la dose ponctuelle augmente. Le diamètre correspondant à la dose légèrement inférieure à la dose d'inversion D_i est le diamètre maximum réalisable avec le mode *dot*. L'inversion de résine limite donc le diamètre accessible pour ce type de motif.

Le point d'exposition reproduisant la forme de la sonde directement dans la résine, celle-ci doit impérativement être la plus fine et la plus circulaire possible. Pour cela, il faut respectivement une mise au point et une correction de l'astigmatisme excellentes. Le seul moyen d'y parvenir est d'utiliser un point de contamination (cf. réglages du MEB).

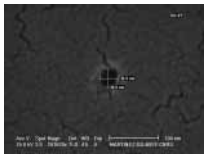
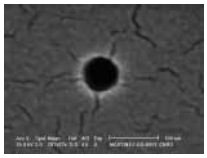
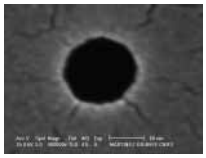
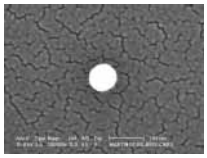
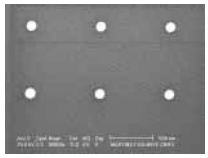
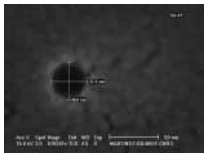
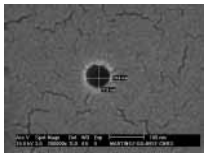
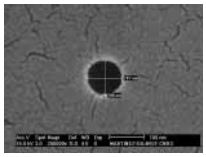
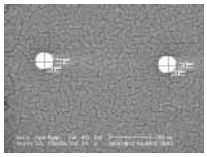
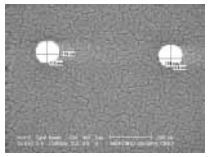
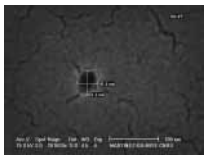
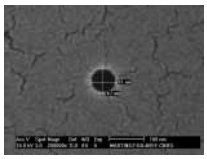
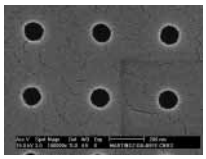
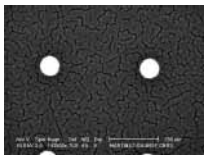
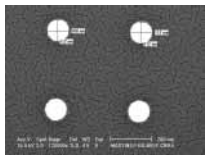
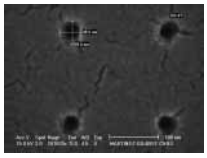
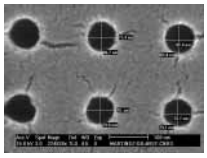
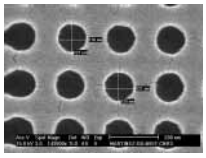
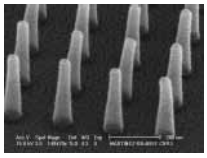
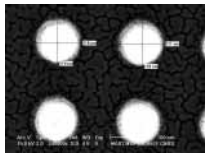
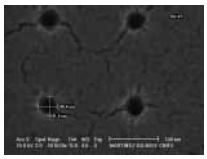
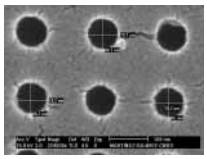
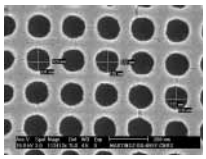
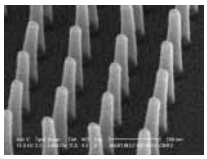
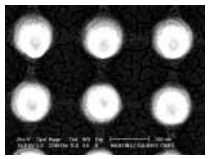
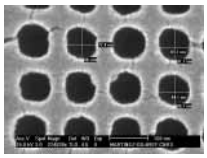
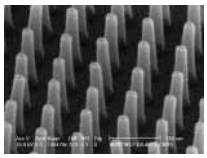
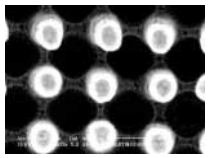
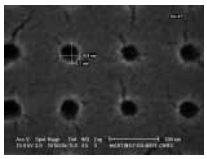
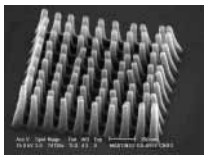
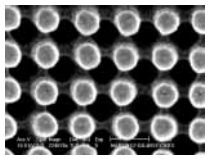
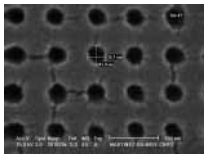
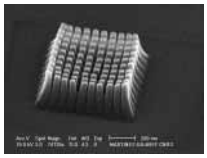
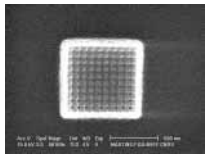
Les graphiques 2.40 et 2.41 représentent l'évolution du diamètre des structures obtenues après développement en fonction de la dose ponctuelle. Les doses ponctuelles testées n'ayant pas été



TAB. 2.12 – Schéma et images MEB montrant l'évolution d'un motif issu d'un point d'insolation après développement lorsque le *dwell time* augmente. Avec D_0, la dose permettant la dissolution de la résine, et D_i, dose de début d'inversion qui correspond à la dose à partir de laquelle la résine devient négative.

assez fines pour les motifs peu espacés (notamment à cause de l'utilisation du spot 3 et non du spot 1), ces courbes ont été dressées avec peu de points et ne permettent pas une étude approfondie. Par contre, elles sont utiles pour dégager une tendance.
Le graphique 2.40 montre que le diamètre des trous augmente avec la dose ponctuelle suivant une même tendance générale quel que soit l'espacement. Il faut tout de même remarquer que l'écart entre les diamètres en fonction de l'espacement est d'autant plus marqué que la dose augmente. En effet, plus la dose augmente, plus les effets de proximité sont forts. C'est pour cette raison que le diamètre des trous espacés de 400 nm est plus grand que pour ceux espacés de 600 ou 800 nm pour la dose de 0,8 fC. Ces observations montrent que l'optimisation des doses dans de tels réseaux devient délicate dès que l'espacement est faible et/ou la dose augmente, étant donnée l'intensification des effets de proximité.

Le graphique 2.41 montre l'évolution des diamètres de piliers de résine inversée avec la dose ponctuelle. Globalement, le diamètre des piliers semble augmenter avec la dose. Contrairement au graphique précédent, on observe une différence plus marquée entre les diamètres de différents pas de réseau pour une même dose. Cette différence s'accentue avec la dose mais dans le sens opposé au cas précédent : plus les piliers sont proches moins leur diamètre progresse rapidement, voire pas du tout, avec la dose ponctuelle (cf. espacement de 100 à 150 nm). Pourtant, plus les piliers

D (fC)	0,008	0,071	0,213	3,550	7,810
Δ= 800 nm					
Δ= 600 nm					
Δ= 400 nm					
Δ= 200 nm					
Δ= 180 nm					
Δ= 150 nm					
Δ= 120 nm					
Δ= 80 nm					

Tab. 2.13 – Images MEB des structures en fonction de la dose et de l'espacement (schématisation de ces résultats, cf. figure 2.21). Pour un Δ de 800 nm (distance centre-à-centre, espacement), les plus petits trous observés avaient un diamètre de ≈ 33 nm. Les observations sont d'autant plus difficiles à effectuer que le réseau est dense et les trous sont petits : chargement, déformation, incertitude de mesure plus grande due aux grains de la couche d'Au déposée pour faciliter l'évacuation des charges lors de l'observation... Certains résultats de gravure du chapitre 3 nous indiquent que des trous plus petits peuvent être définis dans la résine mais ne sont pas forcément détectables étant donné les difficultés déjà énoncées. L'utilisation du spot 1 pour cette étude aurait été bénéfique pour la résolution (plus petit trou) et pour réduire l'intervalle entre les doses testées (analyse plus fine).

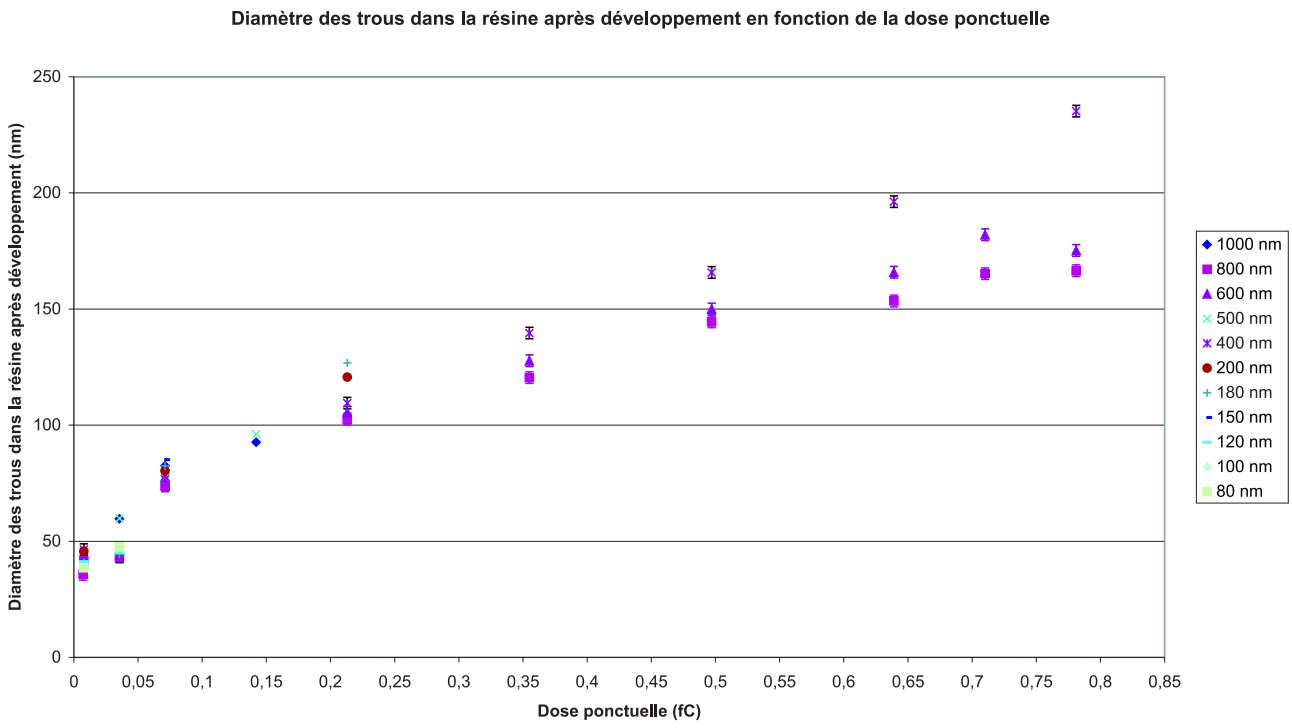


FIG. 2.40 – Evolution du diamètre des trous avec la dose ponctuelle pour différentes distances centre-à-centre (indiquées dans le cartouche). Les trous ont été définis dans du PMMA A6 en spot 3.

sont près et plus la dose est forte, plus les effets de proximité interviennent. Ce ralentissement dans la progression du diamètre des piliers signifie que la dose fournie par les effets de proximité est consommée par un autre phénomène : la formation d'une couche de résine inversée à la base des piliers, par exemple (cf. tableau d'images 2.13). En effet, au fur et à mesure que la dose augmente, les piliers «coalescent», se soudent progressivement pour former une structure surfacique complètement inversée (cf. les 2 images en bas à droite dans le tableau d'images 2.13). Même s'il n'y a pas de point reporté sur la courbe, l'inversion au centre de l'ouverture débute aux environs de 0,142 fC. A ce stade, le pilier est trop fin pour être rigide, c'est pour cette raison qu'il tombe dans le trou et génère un défaut au niveau du bord. Le diamètre correspondant à cette dose varie de 103 à 127 nm selon l'espacement.
Globalement, la progression des diamètres de trous et de piliers de résine inversée en fonction de la dose est différente. Ce qui confirme que les phénomènes mis en jeu dans chacun des cas sont différents.

Après développement, le motif *dot* permet, suivant la dose, d'obtenir soit des ouvertures circulaires dans la résine, soit des piliers de résine inversée, soit un motif intermédiaire (ouverture avec pilier central) : cf. tableau 2.12. L'inversion de résine est un phénomène qui peut s'avérer intéressant, notamment dans le cas d'une structuration de surface avec des trous et des piliers : cf. figure 2.42. De plus, le PMMA inversé offre généralement une meilleure résistance à la gravure plasma que le PMMA en régime positif. Toutefois, étant donné que ce phénomène d'inversion intervient à des doses élevées, les effets de proximité ont une forte intensité. Ce qui rend l'opti-

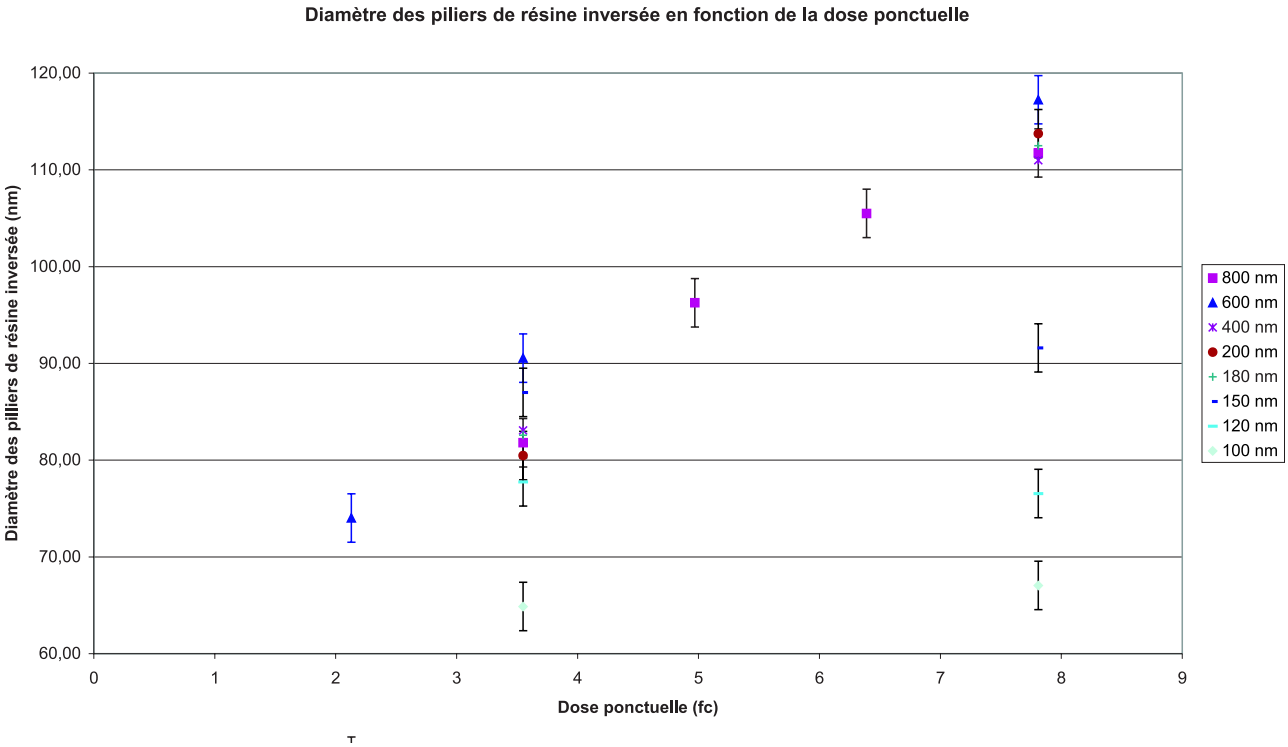


FIG. 2.41 – Evolution du diamètre des piliers de résine inversée avec la dose ponctuelle pour différentes distances centre-à-centre (indiquées dans le cartouche). Les piliers de résine inversée ont été définis dans du PMMA A6 en spot 3.

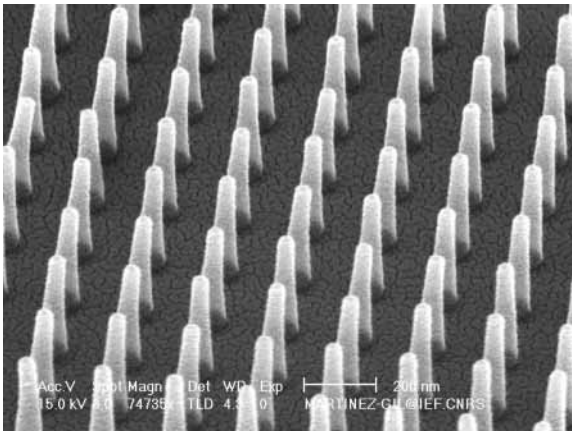
misation et la reproductibilité du procédé d'autant plus difficile que le réseau est dense : marge de dose de plus en plus étroite avec les effets de proximité, prévenir la formation de la couche de résine inversée à la base des piliers gênante pour le transfert (cf. tableau 2.12). De plus, les effets de proximité n'étant pas homogènes dans un réseau, les structures aux bords seront moins dosées (cf. figure 2.43(a)). Cette inhomogénéité de dose dans le réseau peut être corrigée en augmentant correctement la dose programmée des structures en périphérie du réseau.

Les ouvertures circulaires dans la résine à partir du mode *dot* présentent un profil d'exposition idéal pour le lift-off, comme le montre l'image 2.43(b). Il provient du phénomène de *forward scattering*. En diminuant la tension d'accélération, il est donc possible d'accentuer encore ce profil, et inversement.

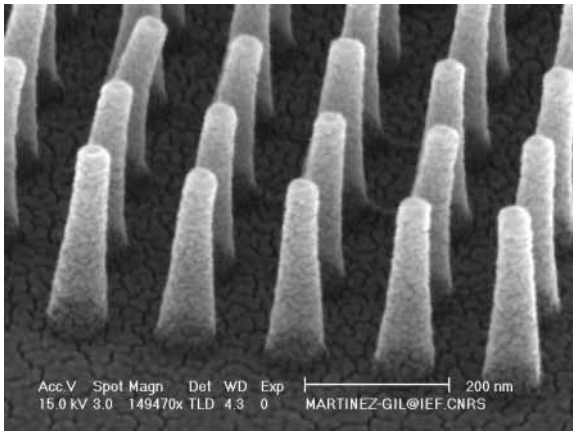
D'autres types de structures ont été définis dans la résine : des réseaux de lignes... Elles ne seront pas présentées dans ce chapitre mais une illustration après gravure sera montrée au chapitre 3.

Après le développement (avec rinçage et séchage), les motifs de résines ne subissent volontairement aucun recuit, étant donné les risque de fluage de la résine dès 120°C. En effet, ce recuit n'est normalement pas nécessaire pour le PMMA puisqu'il ne contribue à améliorer ni l'adhésion, ni la résistance au plasma [71].

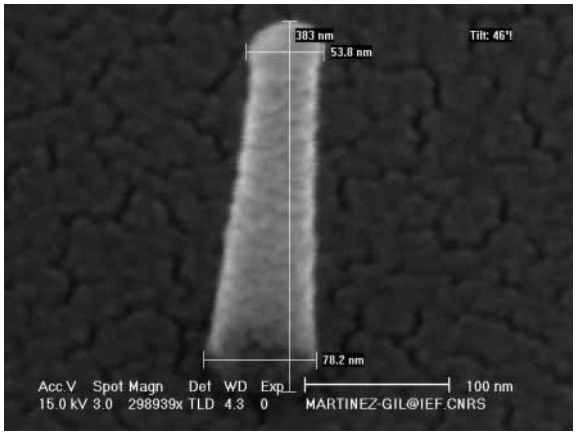
Une fois ces structures obtenues dans la résine, il faut ensuite veiller à leur survie et à leur fidèle reproduction durant l'étape de gravure RIE. Ceci est une autre histoire, celle du



(a) $\Delta = 200$ nm



(b) $\Delta = 150$ nm



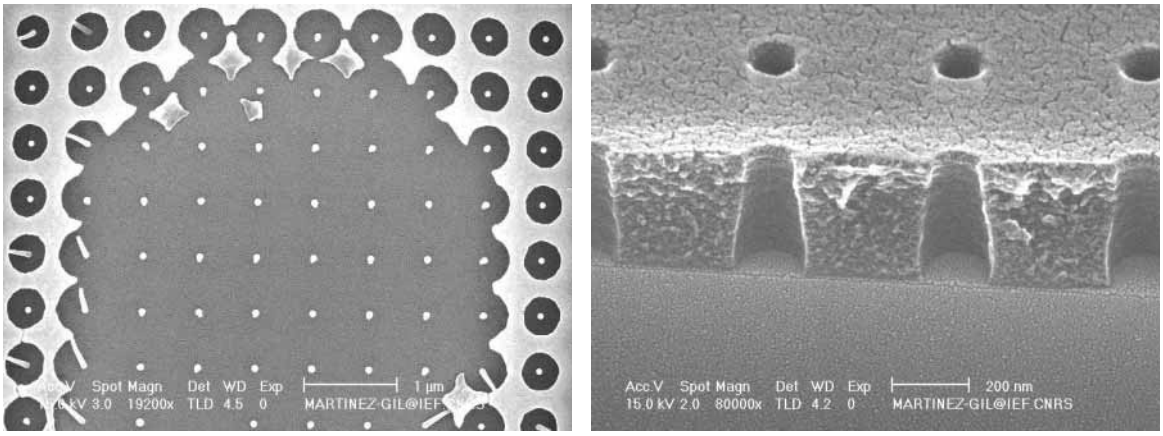
(c) $\Delta = 800$ nm

Fig. 2.42 – Images MEB de réseaux de piliers dont la base est plus large que leur sommet. Cette manifestation est caractéristique des résines négatives.

chapitre 3...

2.5 Conclusion

La lithographie est un procédé incontournable pour définir un motif sur une surface. Dans le but de micro et/ou nanostructurer une surface de Si, nous avons choisi la lithographie électronique pour sa résolution et sa souplesse dans cette phase de développement du procédé. Une explication approfondie de la technique ainsi qu'une synthèse bibliographique sur ses dernières prouesses ont été nécessaires pour comprendre les phénomènes mis en jeu au cours de l'exposition et pour permettre une bonne optimisation de la lithographie pour la réalisation de nos structures. Nous avons constaté que cette optimisation est d'autant plus difficile qu'on souhaite atteindre de forte résolution ou une forte densité. Nous avons ainsi pu réaliser des réseaux de motifs à l'échelle micro- et nanométrique : piliers et trous.
La lenteur de la lithographie électronique nous a empêché de définir ces motifs sur de grandes surfaces : différents champs alignés suivant leur diagonale pour faciliter le repérage lors des



(a) (b)

Fig. 2.43 – (a) Inhomogénéité de dose dans un réseau de piliers en résine inversée. (b) Profils des flancs de résine après développement de points d'insolation (*dot*), suite au clivage de l'échantillon.

observations STM. Ce qui est dommageable dès que l'objectif est une structuration de surface. C'est pourquoi, il serait intéressant que cette étape soit effectuée par nano-impression par la suite : réalisation de motifs autant résolus sur de grandes surfaces.
Comme déjà mentionné, une fois que les structures de résines sont obtenues, la difficulté réside dans leur fidèle transfert.

Bibliographie

[1] Sze : *Semiconductor devices : physics and technology.* John Wiley, 1985.

[2] ITRS : Edition 2003 : Lithography. *The International Technology Roadmap For Semiconductors*, 2003.

[3] Thompson, Willson et Bowden : *Introduction to microlithography*, chapitre 4-Resist processing. ACS Professional Reference Book, 2nde édition, 1994.

[4] Madou : *Fundamentals of microfabrication*, chapitre 1. CRC Press, 2nde édition, 1997.

[5] Lebib : *Nano-impression : étude du procédé et application dans le domaine du nanomagnétisme.* Thèse de doctorat, Université PARIS VII, 2001.

[6] Asai et Wada : Technology challenges for integration near and below 100 nm. *Proc.IEEE*, 85: 505–520, 1997.

[7] Pépin et Chen : *Nanotechnologies*, chapitre Nanofabrication : méthodes de lithographie conventionnelles et non conventionnelles. DEA NMEC-Université Paris-Sud, 2001.

[8] Ronse : The new lithography roadmap : challenges and issues. *In IMEC : Brewer Symposium*, 2004.

[9] Simon, Haghiri-Gosnet, Bourneix, Decanini, Chen, Rousseaux, Launois et Vidal : Sub-20 nm x-ray nanolithography using conventional mask technologies on monochromatized synchrotron radiation. *J. Vac. Sci. Technol.*, B15: 2489–2494, 1997.

[10] Compaño, Molenkamp et Paul : Technology roadmap for nanoelectronics. Rapport, European commission, IST program, future and emerging technologies, 2000.

[11] Bruenger : Resolution improvement of ion projector with a low energy spread multicusp ion source. *Microelectron. Eng.*, 1999.

[12] Chen et Ahmed : Fabrication of 5-7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist. *Appl. Phys. Lett.*, 62: 1499–1501, 1993.

[13] Vieu, Carcenac, Pepin, Chen, Mejias, Lebib, Manin-Ferlazzo, Couraud et Launois : Electron beam lithography : resolution limits and applications. *LAAS report*, 299, 2000.

[14] Maeda, Kume, Ogura, Kuroki, Yamada, Nishikawa et Harada : Magnetic wire and box arrays. *J. Appl. Phys.*, 76: 6667–6670, 1994.

[15] Gierak, Vieu, Launois, Ben Assayag et Septier : Focused ion beam nanolithography on AlF_3 at a 10 nm scale. *Appl. Phys. Lett.*, 70(15): 2049, 1997.

[16] Savas, Farhoud, Smith, Hwang et Ross : Properties of large-area nanomagnet arrays with 100 nm period made by interferometric lithography. *J. Appl. Phys.*, 85: 6160, 1999.

[17] Solak, Padeste, Grützmacher, Gobrecht, Kim, Stoykovich et Nealey : Self-assembly on templates prepared by x-ray interference lithography. *In EMRS*, 2004.

[18] Carl, Kirsch, Lohau et Weinforthand Wassermann : Magnetization reversal of nanostructured Co/Pt multilayer dots and films studied with magnetic force microscopy and moke. *IEEE Trans. Magn.*, 35: 3106, 1999.

[19] Chou, Krauss, Zhang, Guo et Zhuang : Sub-10 nm imprint lithography and applications. *J. Vac. Technol.*, B15: 2897–2904, 1997.

[20] Sotomayor Torres : *Alternative lithography*, chapitre 1-Non-optical lithography, pages 265–293. Kluwer Academic Press, 2002.

[21] Michel, Bernard, Bietsch, Delamarche, Geissler, Juncker, Kind, Renault, Rothuizen, Schmid, Schmidt-Vinkel, Stutz et Wolf : Printing meets lithography : soft approaches to high resolution patterning. *IBM J. Res. & Dev.*, 45: 697, 2001.

[22] Mitsui, Hill et Ganz : Nanolithography by selective chemical vapor deposition with an atomic hydrogen resist. *J. Appl. Phys.*, 85: 522–524, 1999.

[23] Lebreton et Wang : Nanofabrication on gold surface with scanning tunneling microscopy. *Microelectron. Eng.*, 30: 391–394, 1996.

[24] McCord et Awschalom : Direct deposition of magnetic dots using a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 57: 2153–2155, 1990.

[25] Thompson, Willson et Bowden : *Introduction to microlithography*, chapitre 2-The lithographic process : the physics. ACS Professional Reference Book, 2nde édition, 1994.

[26] Chang, Hatzakis, Wilson, Speth, Kern et Lunh : Scanning electron beam lithography for fabrication of magnetic bubble circuits. *IBM J. Res. Develop.*, 20: 376, 1976.

[27] Murray : *VLSI electronics microstructure science : beam processing technologies*, volume 21, chapitre 3-Elctron beam processing, pages 115–156. Academic Press, 1989.

[28] McCord et Rooks : *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*, chapitre 2. SPIE Optical Engineering Press, 1ère édition, 1997.

[29] Chang, Kern, Kratschmer, Lee, Luhn, McCord, Rishton et Vladimirsky : Nanostructure technology. *IBM J. Res. Develop.*, 32: 462–491, 1988.

[30] Owen : Electron lithography for the fabrication of microelectronic devices. *Rep. Prog. Phys.*, 48: 795–851, 1985.

[31] Wittels : *Fine line lithography*, chapitre 1-Fundamentals of electron and x-ray lithography. North-Holland Publisher Company, 1980.

[32] Pfeiffer : Variable spot shaping for electron beam lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, 15: 887, 1978.

[33] Pfeiffer : Recent advances in EBL for high volume production of VLSI devices. *IEEE Trans. Electr. Dev.*, ED 26: 663, 1979.

[34] Pfeiffer, Groves et Newman : High-throughput, high resolution electron beam lithography. *IBM J. Res. Develop.*, 32: 494, 1988.

[35] Campbell et Snow : Proximal probe-based fabrication of nanometer-scale devices. *Materials Science and Engineering*, B51: 173–177, 1998.

[36] Veneklasen : A high speed EBL column. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 3, 1985.

[37] Elliott : *Microlithography.* McGraw-Hill, 1986.

[38] Raith : Lithography training course, nov 2002.

[39] Raith : Elphy quantum : operation manual version 1.302. Rapport technique, Raith, 2000.

[40] Nabity : Nanometer Pattern Generation System, NPGS : system decription. Logiciel, JC Nabity Lithography Systems, 2005.

[41] Martinez-Gil : Etude et réalisation de nanostructures pour un masque EUVL, par lithographie électronique avec écriture directe de siliciure (procédé SiDWEL). Rapport de stage ingénieur, INSA de Lyon, 2001.

[42] Mailly : *Nanotechnologies et micromachines*, chapitre annexe 4-La lithographie par faisceau d'élecctrons. Masson, 1992.

[43] Drouin, Couture et Gauvin : Logiciel CASINO (monte CArlo SImulation of electroN trajectory in sOlids) : simulation des interactions électrons-résine-substrat. http ://www.gel.usherb.ca/casino/index.html, Université de Sherbrooke, 2002.

[44] Agius, Froment et col. : *Surfaces, interfaces et films minces : observation et analyse*, chapitre 2-Microscopie électronique. Dunod, 1990.

[45] Broers : Resolution limits for electron beam lithography. *IBM J. Res. Develop.*, 32: 502, 1988.

[46] Chen, Kupka, Rousseaux, Carcenac, Decanini, Ravet et Launois : 50 nm X-ray lithography using synchrotron radiation. *J. Vac. Sci. Technol.*, B12: 3959, 1994.

[47] Broers : *J. Electrochem. Soc.*, 128: 166, 1981.

[48] Khoury et Ferry : Effect of molecular weight on poly(methyl methacrylate) resolution. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 14: 75–79, 1996.

[49] Owen et Sheats : *Microlithography, science and technology : e-beam and proximal probe processes for nanolithography*, chapitre 6-Electron beam lithography systems, page 378. Marcel Dekker.

[50] Rishton et Kern : Point exposure distribution measurements for proximity correction in electron beam lithography on a sub-100 nm scale. *J. Vac. Sci. Technol.*, B5: 135–141, 1987.

[51] Parikh : Proximity effect in electron beam lithography. *IBM J. Res. Develop.*, 24: 438, 1980.

[52] Malaquin : *Dispositifs ultra-sensibles pour le Nano-adressage électrique. Application à la détection de biomolécules.* Thèse de doctorat, Université Paul SABATIER - Toulouse III, 2004.

[53] Chang : Proximity effects in electron beam lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, 12: 1271, 1975.

[54] Wind, Rosenfeld, Pepper, Molzen et Gerber : Proximity correction for electron beam lithography using a three gaussian model of the electron energy distribution. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 7: 1507, 1989.

[55] McCord, Viswanathan, Hohn, Wilson, Naumann et Newman : 100 keV thermal field emission electron beam lithography tool for high resolution x-ray patterning. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 10: 2764, 1992.

[56] Peckerar, Perkins, Dobisz et Glembocki : *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*, chapitre 8- Issues in Nanolithography. SPIE Optical Engineering Press, 1ère édition, 1997.

[57] Owen et Rissman : Proximity effect correction for electron beam lithography by equalization of background dose. *J. Appl. Phys.*, 54: 3573–3581, 1983.

[58] Vieu et Mailly : *Les nanosciences*, chapitre 1-Les procédés de lithographie et de gravure, page 15. Belin, 2004.

[59] Dobisz, Perkins et Peckerar : *Microlithography, science and technology : e-beam and proximal probe processes for nanolithography*, chapitre 13. Marcel Dekker.

[60] Hobbs : *Introduction to analytical electron microscopy*, chapitre 17, page 437. Plenum, 1979.

[61] Isaacson et Murray : In situ vaporization of very low molecular weignt resist using 1/2 diameter electron beam. *J. Vac. Sci. Technol.*, 19: 1117, 1981.

[62] Mejias : *Fabrication et étude de dispositifs à blocage de Coulomb réalisés en combinant le dépôt de film granulaires d'or et la lithographie à très haute résolution.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1998.

[63] Fabre et Conedera : Techniques de base de microfabrication des microsystèmes : LITHOGRAPHIE. *Rapport LAAS*, 482: 62, Nov 2000.

[64] Vieu : Fabrication of nanostructures and nandevices by electron beam lithography. *LAAS report*, 298, 2000.

[65] Skinner, Groves, Novembre, Pfeiffer et Singh : *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*, chapitre 5. SPIE Optical Engineering Press, 1ère édition, 1997.

[66] Yasin, Hasko et Ahmed : Fabrication of $<$ 5nm width lines in poly(methylmethacrylate) resist using a water :isopropyl alcohol developer and ultrasonically-assisted developpement. *Appl. Phys. Lett.*, 78: 2760–2762, 2001.

[67] Pascault, Taha, Massardier et Mazouz : *Matériaux polymères.* INSA Lyon, 1998-1999.

[68] Hasko, Yasin et Mumtaz : Influence of developer and development conditions on the behavior of high molecular weight electron beam resist. *J. Vac. Sci. Technol.*, B18: 3441, 2000.

[69] Yasin, Hasko et Ahmed : Comparison of MIBK/IPA and water/IPA as PMMA developers for electron beam nanolithography. *Microelectron. Eng.*, 61-62: 745–753, 2002.

[70] Gipstein, Ouano, Johnson et Need : Parameters affecting the electron beam sensitivity of poly(methyl methacrylate). *IBM J. Res. Dev.*, pages 143–153, 1977.

[71] Cornell University nanoscale science and technology facility : CNF e-beam lithography, resists and processing. *http ://www.cnf.cornell.edu/ebeam/resist.html*, 2002.

[72] Campbell : *The science and engineering of microelectronics fabrication*, chapitre 9. Oxford University Press, 1996.

[73] Thompson, Willson et Bowden : *Introduction to microlithography*, chapitre 3-Organic resist material. ACS Professional Reference Book, 2nde édition, 1994.

[74] Meideros, Aviram, Guarnieri, Huang, Kwong, Magg, Mahorowala, Moreau, Petrillo et Angelopoulos : Recent progress in electron-beam resists for advanced mask-making. *IBM J. Res. & Dev.*, 45: 639–650, 2001.

[75] Jamieson, Willson, Hsu et Brodie : Low-voltage electron beam lithography resist processes : top surface imaging and hydrogen silisesquioxane bilayer. *J. Microlith., Microfab., Microsyst.*, 3: 442–449, 2004.

[76] Namatsu, Yamaguchi, Nagase et Yamasakiand Kurihara : Nano-patterning of hydrogen silisesquioxane resist with reduced linewidth fluctuations. *Microelectron. Eng.*, 41-42: 331–334, 1998.

[77] Falco et Delft : Delay-time and aging effect on contrast and sensitivity of hydogen silsesquioxane. *J. Vac. Sci. Technol.*, B20: 2932–2936, 2002.

[78] Ochiai : High-resolution electron-beam-lithography and its application to MOS device. *JEOL news*, 34: 43–46, 1999.

[79] Macintyre et Thoms : High-resolution electron-beam-lithography studies on Shipley chemically amplified DUV. *Microelectron. Eng.*, 35: 213–216, 1997.

[80] Lee, Ham, Kim et Chun : Electron-beam lithography resist profil simulation for highly sensitive resist. *Microelectron. Eng.*, 35: 125–128, 1997.

[81] Reita : CAR resist properties.

[82] Tanenbaum, Lo, Isaacson, Graighead, Rooks, Lee, Huang et Chang : High resolution electron beam lithograpy using ZEP-520 and KRS resists at low voltage. *J. Vac. Sci. Technol.*, B14: 3829–3833, 1996.

[83] Maile : Fabrication limits on nanometer T and γ gates : theory and experiments. *J. Vac. Sci. Technol.*, B11: 2502–2508, 1993.

[84] Yasin, Hasko et Carcenac : Nanolithography using ultrasonically development of calixarene negative electron beam resist. *J. Vac. Sci. Technol.*, B19: 311–313, 2001.

[85] Kretz, Dreeskornfeld, Hartwich et Rösner : 20 nm electron beam lithography and reactive ion etching for the fabrication of double gate FinFET devices. *Microelectron. Eng.*, 67-68: 763–768, 2003.

[86] Haller, Hatzakis et Scinivassan : High-resolution positive resists for electron-beam exposure. *IBM, J.Res. Dev.*, page 251, 1968.

[87] Hiraoka : Radiation chemistry of poly(methacrylates). *IBM J. Res. Dev.*, 21: 121, 1977.

[88] Choi, Moore, Corelli et Silvermanand Bakrhu : Degradation of poly(methylmethacrylate) by deep ultraviolet, x-ray, electron beam, and proton beam irradiations. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 6: 2286, 1988.

[89] MicroChem Corp. *NANO PMMA and Copolymer*, www.microchem.com, 2001.

[90] Pallandre, Glinel, Jonas et Nysten : Binary nanopatterned surfaces prepared from silane monolayers. *Nano Letters*, 4: 365–371, 2004.

[91] Smith, Schattenburg, Hector et coll. : X-ray nanolihography : extension to the limits of the lithographic process. *Microelec. Engin.*, 32: 143, 1986.

[92] Dobisz, Brandow, Bass et Mitterender : Effect of molecular properties on nanolithography in polymethylmethacrylate. *J. Vac. Sci. Technol.*, B18: 107–111, 1999.

[93] Craighead, Howard, Jackel et Mankiewich : 10-nm linewidth electron beam lithography on GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 42: 40, 1983.

[94] Saifullah, Ondarçuhu, Koltsov, Joachim et Welland : A reliable scheme for fabricating sub-5 nm co-planar junctions for single-molecule electronics. *Nanotechnology*, 13: 659–662, 2002.

[95] Yasin, Khalid, Hasko et Sarfaz : Correlation of surface roughness with edge roughness in PMMA resist. *Microelectron. Eng.*, 78-79: 484–489, 2005.

[96] Liu, Avouri, Bucchignano, Martel, Sun et Mivhl : Simple fabrication scheme for sub-10 nm electrode gaps using electron-beam lithography. *Appl. Phys. Lett.*, 80: 865–867, 2001.

[97] Carcenac, Malaquin et Vieu : Fabrication of multiple nano-electrodes for molecular addressing using high-resolution electron beam lithography and their replication using soft imprint lithography. *Microelectron. Eng.*, 61-62: 657–663, 2002.

[98] Olzierski et Raptis : Development and molecular-weight issues on the lithographic performance of poly (methyl methacrylate). *Microelectron. Eng.*, 73-74: 244–251, 2004.

[99] Hoole, Welland et Broers : Negative PMMA as a high-resolution resist : the limits and possibilities. *Semicond. Sci. Technol.*, 12: 1166–1170, 1997.

[100] Zailer, Frost, Chabasseur-Molyneux, Ford et Pepper : Crosslinked PMMA as a high-resolution negative resist for electron beam lithography and applications for physics of low-dimensional structures. *Semicond. Sci. Technol.*, 11: 1235–1238, 1996.

[101] Cholet, Joachim, Martinez et Rousset : Towards four-electrode co-planar metal-insulator-metal nanojunctions down to 10 nm. *Nanotechnology*, 12: 1–5, 2001.

[102] Raptis, Glezos, Valamontes, Zervas et Agitis : Electron beam lithography simulation for high resolution and high-density patterns. *Vacuum*, 62: 263–271, 2001.

Chapitre 3

Gravure Ionique Réactive (RIE)

Sommaire

3.1 Principe et méthodes de gravure 114
3.1.1 Les caractéristiques d'une gravure 114
3.1.2 Différentes méthodes de gravure 116
3.1.3 Méthodes de gravure sèche assistées par plasma 119
3.2 La gravure ionique réactive (RIE) 124
3.2.1 Dispositif de RIE 124
3.2.2 Principe de la RIE 125
3.2.3 Qualité d'une gravure plasma 133
3.2.4 Influence des paramètres ajustables de la RIE 140
3.3 Premières optimisations de gravure 145
3.3.1 Gravures isotropes 145
3.3.2 Evolution des conditions de gravure vers l'anisotropie 146
3.4 Optimisation des conditions de gravure par un plan d'expériences 151
3.4.1 Introduction aux plans d'expériences : la méthode Taguchi 152
3.4.2 Mise en place du plan d'expériences (1ère à 3ème étapes) 153
3.4.3 Conduite des essais (4ème étape) 159
3.4.4 Analyse et interprétation des résultats (5ème étape) 162
3.4.5 Validation des résultats (6ème étape) 190
3.4.6 Apport du plan d'expériences (7ème étape) 192
3.5 Conclusion 192

La lithographie, étape capitale en nanofabrication, permet de définir des motifs dans une couche de résine, qui ne correspond généralement pas au matériau dans lequel on souhaite réaliser les nanostructures. Il convient alors de transférer ces motifs inscrits dans cette couche vers le matériau qui nous intéresse, de manière sélective. Dans notre cas, les réseaux de nano-motifs du masque de PMMA vont être transférés dans le substrat de Si par gravure, transfert soustractif. Cette étape, toute aussi cruciale que la lithographie, doit répondre à certaines exigences que nous allons détailler (perte minimale de résolution, respect de la taille et de la forme des motifs dessinés dans la résine, sélectivité, anisotropie. . .) et qui nous permettront de choisir le procédé de gravure disponible le plus adéquat : la gravure ionique réactive (GIR ou RIE, pour *Reactive Ion Etching*). Après l'explication de son principe de fonctionnement (mécanismes. . .), nous montrerons les résultats de nos premières expériences.
Pour réaliser la structuration de surface, les trous obtenus à l'issue de la litho-gravure subissent un recuit thermique qui peut entraîner leur disparition et éliminer toute possibilité de réarrangement de surface. Pour augmenter leur résistance à ce recuit, nous avons décidé de réaliser des trous plus profonds que larges (facteur de forme supérieur à 1). L'optimisation des conditions de gravure pour obtenir de tels nano-motifs dans le Si, au travers d'un masque de PMMA, étant difficile, nous avons mis en place un plan d'expériences pour nous y aider.

3.1 Principe et méthodes de gravure

La gravure est une méthode de transfert soustractive, c'est à dire que la structure est formée par un enlèvement de matière du substrat ou d'une couche sous-jacente via les ouvertures d'un masque de résine PMMA. Cette attaque chimique et/ou physique des parties de la surface non protégées par le masque peut être réalisée en milieu liquide (gravure humide) ou en milieu gazeux (gravure sèche par plasma ou faisceau d'ions). L'objectif et le résultat de cette gravure sont définis à l'aide de différents critères.

3.1.1 Les caractéristiques d'une gravure

Les critères permettant de caractériser une gravure (vitesse de gravure, anisotropie, sélectivité. . .) concernent le procédé et/ou la forme du profil de la structure qui en résulte (cf. figure 3.1). [1]

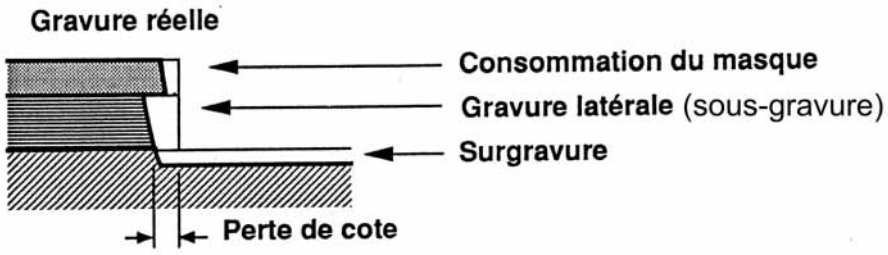


Fig. 3.1 – Schéma illustrant les caractéristiques générales d'une gravure. [2]

A. Vitesse de gravure

Elle traduit l'allure à laquelle un matériau est gravé. Plus cette vitesse est grande, plus le temps de gravure nécessaire sera court et moins précise sera la fin de gravure. Pour des conditions données, la vitesse de gravure dépend du matériau (nature et structure) et, éventuellement, de la direction, comme précisé dans la caractéristique suivante.

B. Isotropie et anisotropie

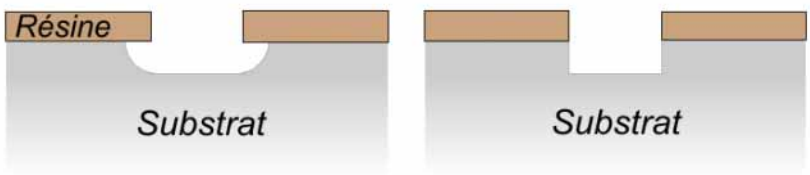


Fig. 3.2 – Profils d'une gravure isotrope (à gauche) et celui d'une gravure anisotrope (à droite) à travers un masque de résine. [3]

Suivant la direction dans laquelle s'opère la gravure à travers un masque de résine, on définit 2 processus (cf. figure 3.2) :

- la gravure isotrope correspond à une vitesse de gravure identique dans toutes les directions. Dans ce cas, le profil du matériau gravé montre une forme sphérique et présente une sous-gravure sous le masque, plus ou moins prononcée selon le temps et les conditions de gravure. Au fur et à mesure de l'attaque, cette sous-gravure, inévitable, contribue à élargir latéralement la structure gravée par rapport au motif défini dans la résine. Ce type de gravure peut être obtenu par gravure humide ou gravure sèche chimique.
- la gravure anisotrope s'effectue suivant des directions privilégiées qui sont liées
  - soit au procédé de gravure : vitesses de gravure perpendiculaire et parallèle à la surface différentes (gravure sèche physique),
  - soit à la nature même du matériau (sa cristallinité) : vitesses de gravure différentes suivant les plans cristallins (gravure sèche chimique ou par voie humide).

  A l'issue de la gravure, les flancs des ouvertures sont caractérisés par des pentes plus ou moins verticales.

Cette caractéristique de la gravure est mesurée par le degré d'anisotropie (A). Il est obtenu par la décomposition de la vitesse de gravure en une composante verticale, perpendiculaire à la surface du substrat, et une composante latérale selon la relation :

$$A = 1 - L \; avec \; L = \frac{vitesse\ de\ gravure\ latérale}{vitesse\ de\ gravure\ verticale} \tag{3.1}$$

Ainsi, une gravure sera considérée comme totalement anisotrope pour A=1. Le degré d'anisotropie permet ainsi de définir le profil des flancs de gravure. Il renseigne aussi sur la modification possible des cotes géométriques par la sous-gravure dans le cas d'une gravure isotrope et/ou d'une érosion du masque de résine.

C. Sélectivité

La sélectivité du procédé de gravure traduit son aptitude à attaquer différemment 2 matériaux distincts. La sélectivité de gravure d'un matériau A par rapport à un matériau B s'exprime par

le rapport entre les vitesses de gravure du matériau A et du matériau B :

$$S_{A/B} = \frac{\textit{vitesse de gravure du matériau A}}{\textit{vitesse de gravure du matériau B}} \tag{3.2}$$

Cette grandeur permet d'estimer la consommation du masque pendant la gravure, ou celles des couches sous-jacentes. Le masque permettant de répliquer le motif tout en protégeant les parties masquées, on recherche généralement une forte sélectivité entre le masque de résine et le matériau à graver : vitesse de gravure de la résine plus faible que celle du matériau (cas idéal : usure nulle du masque). La connaissance de la sélectivité aide à déterminer l'épaisseur initiale du masque nécessaire et à minimiser les effets de sur-gravure liés à une couche sous-jacente.

D. Facteur de forme

Le facteur de forme F (cf. schéma 3.3), aussi appelé facteur d'aspect, caractérise une structure gravée (trou, tranchée) par le rapport de sa profondeur P sur sa largeur L :

$$F = \frac{P}{L} \tag{3.3}$$

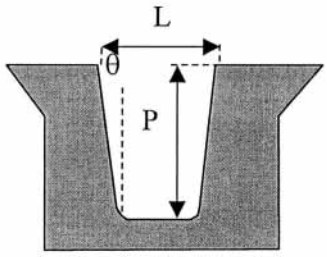


Fig. 3.3 – Schéma illustrant le facteur de forme. [1]

E. Bilan

Le masque de résine doit permettre le transfert de ses motifs dans le substrat tout en protégeant la surface qu'il recouvre. Pour cela, il faut que le masque soit préservé au cours de la gravure, et que le transfert reproduise parfaitement la taille et la forme des motifs dans le substrat. Dans ce but, le substrat doit être gravé plus rapidement que la résine et la gravure doit être très directionnelle, avec peu ou pas de gravure latérale. Ceci signifie que le *procédé de gravure doit être à la fois sélectif et anisotrope*. L'anisotropie et la sélectivité sont les caractéristiques les plus critiques d'un procédé de gravure.
La définition des critères de gravure est restée assez générale. Dans la sous-section 3.2.3, nous adapterons ces caractéristiques à la gravure plasma.

3.1.2 Différentes méthodes de gravure

La gravure d'un matériau peut s'effectuer au moyen de 2 techniques :
– la gravure humide : attaque chimique en solution

– la gravure sèche : attaque en milieu gazeux par plasma ou par un faisceau de particules chargées (sous vide).

Nous allons comparer ces 2 méthodes pour savoir laquelle correspond le mieux à notre objectif de gravure sélective et anisotrope.

A. gravure humide

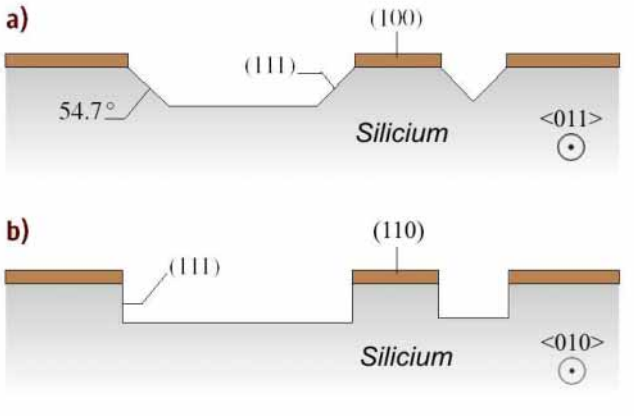


Fig. 3.4 – Profils de gravure anisotropes obtenus pour des substrats de Si orienté (a) (100) et (b) (110) à travers un masque de résine. [3]

La gravure humide, ou chimique, est la technique de gravure la plus ancienne. Elle nécessite l'immersion de l'échantillon dans la solution adaptée et s'effectue généralement en 3 étapes : la diffusion des réactifs vers la surface, la réaction chimique puis la diffusion des produits de réaction dans le milieu aqueux. La réaction chimique correspond souvent à un processus soit

· de dissolution du matériau dans un solvant liquide,
· d'oxydo-réduction par formation d'une couche d'oxyde, qui est ensuite réduite.

En plus d'être très sélective vis à vis des matériaux du masque[1] et du substrat, elle présente des vitesses de gravure élevées. La gravure humide permet 2 types de gravure :

– isotrope. Pour le Si, ce type de gravure est obtenu dans le mélange HNA ($HF+HNO_3+CH_3COOH$). Dans ce cas, la gravure latérale obtenue, aussi appelée sous-gravure, contribue à élargir les motifs et limite l'espacement minimum entre 2 motifs défini lors de la lithographie. [4]
– anisotrope, la vitesse de gravure dépend de l'orientation cristallographique des surfaces (cf. figure 3.4) : certains plans cristallographiques, offrant différentes configurations atomiques en surface, auront une vitesse de gravure différente. Par exemple, les plans (111) du Si ont des vitesses de gravure largement inférieures à celles des plans (100) dans des solutions contenant des hydroxydes tels que KOH, NaOH, TMAH... Lorsqu'on définit un masque de gravure en surface du Si et que l'on plonge ce dernier dans une solution de gravure anisotrope, il se forme une cavité pyramidale inverse dont la base est définie par l'ouverture du masque de gravure.

La gravure humide est relativement simple à mettre en œuvre mais nécessite la manipulation de grands volumes de produits réactifs et corrosifs en phase liquide. En outre, lorsqu'elle est

[1] Si celui-ci ne se décolle pas pendant l'immersion.

isotrope, la gravure humide n'est pas appropriée pour la réalisation de motifs sub-micrométriques (problèmes d'inhomogénéité de gravure dans les réseaux denses [5]...). [1, 6]

Gravure humide	Gravure sèche
+ Possibilité d'obtenir une grande sélectivité vis à vis du masque et de la sous-couche + Simple à mettre en œuvre + Grande variété de solutions d'attaque pour tout type de matériaux + Technique bien connue et contrôlée + Grande vitesse de gravure + Excellent rendement de production + Faible coût des installations	+ Résolution ultime de quelques nanomètres (dépend de la lithographie) + Contrôle possible du degré d'anisotropie : profil théoriquement ajustable (dépend d'un grand nombre de paramètres) + Faible consommation de produits chimiques + Procédé automatisable
– Grande vitesse de gravure : contrôle difficile des faibles épaisseurs de gravure – Pas de liberté dans le contrôle des profils (isotrope ou direction cristallographique) – Ne respecte pas la définition du masque (sous-gravure) et donc, perte du contrôle dimensionnel – Difficilement applicable aux motifs nanométriques (cf. 2 points précédents) – Demande une très bonne résistance et adhésion du masque – Difficilement automatisable – Gravure parfois inhomogène – Consommation importante de produits chimiques – Risque de pollution et manipulation de produits dangereux.	– Sélectivité plus faible qu'en gravure humide – Vitesses de gravure faibles – Vitesses de gravure chimique dépend de la quantité de matière à graver – Procédés complexes et difficiles à contrôler – Influence de la hauteur, et de la tenue mécanique et thermique de résine – Coût élevé des installations – Usage de gaz dangereux et toxiques.

Tab. 3.1 – Rapide comparaison entre gravure humide et sèche.(+)→ Avantage, (–)→ Inconvénient. [2, 7]

B. gravure sèche

Les techniques de gravure sèche exploitent des mécanismes d'interaction entre le matériau à graver et des particules. Générées par un plasma, produit par une décharge dans des gaz à basse pression, ces particules sont soit des particules neutres réactives (atomes, molécules, fragment de molécules, radicaux), soit des particules chargées (ions, électrons). Les mécanismes d'interaction sont de nature physique (pulvérisation de la surface par le bombardement d'ions énergétiques), et/ou de nature chimique (réactions particules-surface avec production de produits de gravure volatils) : ils déterminent la sélectivité de la gravure. Elles sont beaucoup plus complexes à mettre en œuvre que les techniques de gravure humide mais présentent les avantages de réduire notablement les quantités de produits réactifs utilisées et, surtout, sous certaines conditions opératoires, de permettre la réalisation de profils de gravure anisotropes avec des dimensions sub-micrométriques[2]. [8]
Il est également important de signaler que la vitesse de gravure de ces procédés dépend souvent, d'une part de la quantité de matériau à graver sur l'échantillon, et donc de la couverture du masque, et d'autre part, de la géométrie des motifs à graver.

[2]caractéristique essentielle à l'augmentation de la densité d'intégration des circuits de la microélectronique.

C. Choix

Bien qu'elle soit plus complexe à optimiser, nous avons choisi la gravure sèche, pour la suite de notre procédé, puisqu'elle permet un contrôle du degré d'anisotropie et de la sélectivité. Ces conditions de gravure sélectives et anisotropes sont indispensables pour assurer un transfert des motifs de résine dans le Si, sans perte de résolution et déformation du motif.
En effet, en se basant sur le tableau 3.1, on comprend que la gravure humide n'est pas adaptée à des réseaux denses de motifs sub-micrométriques : risque de détérioration du masque de PMMA par les solutions d'attaque utilisées pour la gravure humide du Si, problème d'inhomogénéité de gravure des réseaux...

3.1.3 Méthodes de gravure sèche assistées par plasma

Parmi les méthodes de gravure sèche assistées par plasma, on distingue :
- celles utilisant une décharge luminescente[3] (*glow discharge*) : le plasma est généré dans la même enceinte que celle où se situe l'échantillon,
- celles ayant recours à un faisceau d'ions[4] : le plasma est généré dans une chambre séparée, de laquelle les ions sont extraits à travers des grilles d'accélération et dirigés sous la forme d'un faisceau vers le substrat.

L'interaction entre les particules et la surface est très complexe, et ce, en raison du grand nombre de processus physiques et chimiques mis en jeu. Toutefois, les mécanismes de base intervenant dans les méthodes de gravure sèche assistées par plasma peuvent être classés en 3 catégories :
- les mécanismes de gravure physique (pulvérisation ionique),
- les mécanismes de gravure chimique (gravure avec les particules réactives du plasma),
- et les mécanismes de gravure chimique assistée par bombardement ionique : combinaison des 2 mécanismes précédents.

Comme une bonne utilisation des procédés de gravure requiert la compréhension des mécanismes physico-chimiques entrant en jeu, nous allons rapidement les décrire.

A. Gravure physique

Les *ions non réactifs*, créés dans le plasma, bombardent la surface du matériau et, sous certaines conditions énergétiques[5], provoquent sa pulvérisation physique (*sputtering*), responsable du mécanisme de gravure, dite physique. En fait, la pulvérisation, i.e. éjection d'un ou plusieurs atomes de la surface, est le résultat d'une cascade de collisions engendrées par les ions percutant la surface du matériau à graver. Le taux de pulvérisation Y, obtenu à partir de la formule de Sigmung [7], exprime le nombre moyen d'atomes éjectés par ion incident. Il dépend de la densité atomique du matériau, de l'énergie des ions, de la masse des ions et des atomes de l'échantillon, de l'énergie de liaison des atomes de la surface, et de l'angle d'incidence des ions. Ainsi, plus les atomes à la surface d'un matériau sont fortement liés, plus faible sera le taux de pulvérisation. Aussi, plus l'énergie transférée par un ion incident à la surface du matériau sera grande, plus

[3] Ce type de décharge est obtenu en appliquant une différence de potentiel très élevée entre 2 électrodes placées dans une enceinte contenant un gaz, ou un mélange de gaz, à basse pression. La géométrie de montage la plus courante est la diode. [8]

[4] Obtenu en injectant dans un plasma un flux d'électrons énergétiques produits par émission thermoélectronique à partir d'un filament chaud. Il s'agit du montage en triode. [8]

[5] Energie des ions incidents doit être supérieure au seuil de pulvérisation du matériau.

fort sera le taux de pulvérisation. On en déduit que pour avoir un fort rendement de pulvérisation, donc une vitesse de gravure physique convenable par rapport aux autres mécanismes, il est nécessaire que les ions aient une énergie suffisamment élevée et qu'ils soient nombreux : flux dense d'ions énergétiques. Il faut toutefois veiller à ce que les conditions utilisées n'induisent pas de dégradations dans le matériau ou dans le dispositif.
Afin d'éviter le re-dépôt de matériaux pulvérisés sur la surface, il est nécessaire d'opérer à très basse pression. Dans ces conditions le flux d'ions est très directionnel, les ions ont une direction perpendiculaire à la surface et la gravure physique est anisotrope. La pulvérisation permet de graver tous les matériaux, notamment ceux pour lesquels il n'existe pas de procédé chimique. Sa sélectivité est donc médiocre, et le risque d'érosion du masque est élevé.
En comparaison avec les autres mécanismes, les vitesses de gravure et les sélectivités obtenues par gravure physique sont donc relativement modestes. [8, 9]

B. Gravure chimique ou gravure plasma spontanée (*Plasma Etching*)

La fonction du plasma est de fournir les espèces chimiquement actives, les <u>*neutres*</u> (molécules, atomes, radicaux), nécessaires à la gravure chimique. Celles-ci, après diffusion dans le milieu et adsorption sur la surface du matériau, vont participer à de multiples réactions et conduire à la formation d'un composé volatil. La désorption de la surface de ce dernier achève le mécanisme de gravure chimique. Le mécanisme de gravure chimique comporte ainsi plusieurs étapes :

- Génération des espèces réactives dans le plasma
- Diffusion des espèces réactives jusqu'à la surface du matériau à graver
- Adsorption des espèces réactives à la surface du matériau
- Réaction chimique en surface avec formation de produits volatils
- Désorption des produits volatils
- Diffusion des produits désorbés dans le volume de l'enceinte de gravure et évacuation par pompage. [10]

La gravure ne peut se faire que si la réaction entre le matériau et les espèces réactives forment des produits volatils et stables [9, 11]. Dans le cas contraire, les produits de réactions restent à la surface, ou se re-décomposent, et forment un dépôt sur la surface de l'échantillon et/ou les parois de l'enceinte, et bloquent, ou gênent, la poursuite de la gravure.
La gravure chimique sèche est généralement très sélective et isotrope. Elle peut devenir anisotrope dans certains cas : si la réaction chimique produit un résidu passivant la surface, ou si la réaction s'effectue différemment suivant les plans cristallographiques du matériau. La vitesse de gravure dépend de la quantité d'espèces actives créées dans le plasma et peut être assez élevée. Elle peut aussi être performante pour éliminer le matériau du masque, résine ou masque dur, après gravure des structures. [8]

C. Gravure chimique assistée par les ions

Cette gravure associe les 2 phénomènes abordés précédemment : la gravure chimique et le bombardement ionique (cf. figure 3.5). Ce processus est donc obtenu lorsque des espèces réactives (neutres) et le flux d'ions interagissent conjointement avec la surface et provoquent sa gravure. L'association de leurs effets rend le procédé flexible. L'ajustement des conditions de gravure (nature du gaz, pression, puissance d'excitation, polarisation de l'échantillon) permet de «doser» la contribution des mécanismes physique et chimique afin de régler l'anisotropie et la sélectivité du procédé.
Tandis que les espèces neutres du plasma produisent une gravure chimique isotrope, les ions

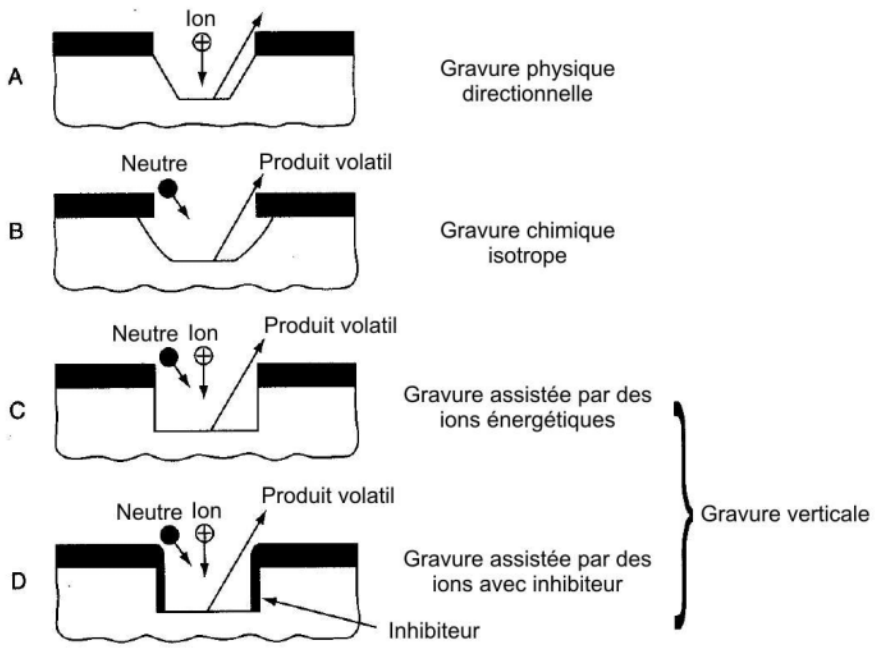


FIG. 3.5 – Illustration des différents profils obtenus suivant les mécanismes de gravure sèche. [12, 13]

accélérés vers la surface du substrat, avec une vitesse normale à cette dernière[6], provoquent une gravure anisotrope. L'association de ces 2 mécanismes conduit à l'obtention d'une gravure partiellement anisotrope dont le degré d'anisotropie dépend des valeurs respectives des vitesses de gravure

- latérale, induite par la gravure chimique, augmentant avec la quantité de neutres,
- et verticale, produite par la gravure chimique et le bombardement ionique, augmentant respectivement avec le flux gazeux (neutres) et le flux d'ions. Les réactions de gravure chimique se produisant à la surface de l'échantillon peuvent être exaltées sous l'effet des ions. Dans ce cas, il est possible d'obtenir une vitesse de gravure verticale très supérieure à celle obtenue séparément par la gravure chimique ou par la gravure physique. Cette synergie entre l'attaque des neutres et l'effet des ions a été mise en évidence expérimentalement (cf. figure 3.6).

La sélectivité du procédé est ajustée par la proportion de la gravure chimique (conditions de gravure) et par le choix du ou des gaz.

L'attaque chimique sous flux d'ions est l'avantage principal de la gravure plasma. Elle possède ainsi les avantages de ces deux techniques, sélectivité et anisotropie, tout en minimisant leurs inconvénients.

D. Choix du mécanisme et de la technique

Afin de transférer parfaitement les nano-motifs du masque de résine vers le silicium, il est nécessaire que nos conditions de gravure soient sélectives et anisotropes. Pour cela, le mécanisme

[6]Sous certaines conditions : cf. la suite.

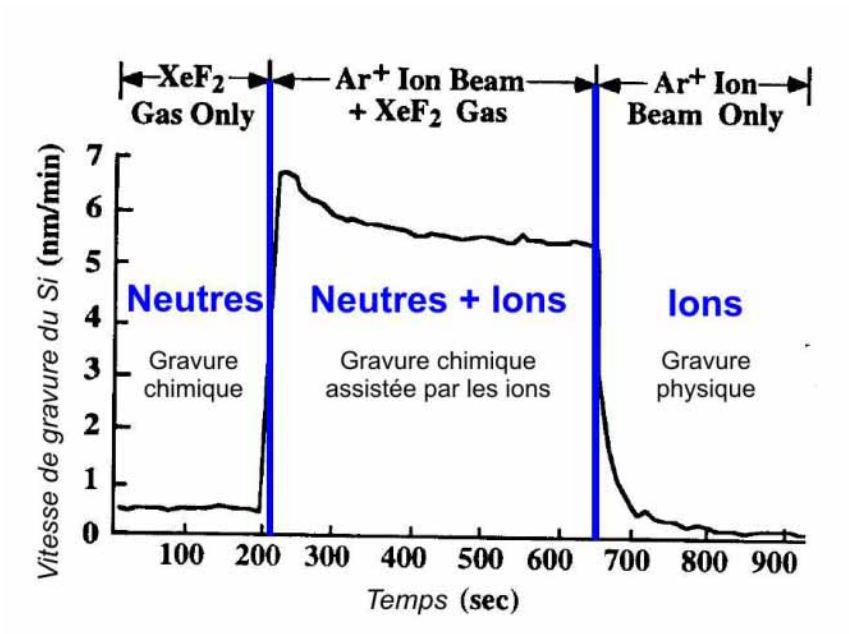


FIG. 3.6 – Synergie entre deux mécanismes de gravure du Si exploités simultanément : gravure par un flux de particules neutres réactives (XeF_2) et gravure physique par un flux d'ions énergétiques (Ar+, 450 eV). Lorsque les 2 mécanismes se combinent la vitesse de gravure est considérablement augmentée (partie centrale de la courbe). [14]

de gravure chimique assistée par bombardement ionique semble le plus approprié. Parmi les procédés de gravure sèche, seuls les procédés réactifs (RIE, RIBE, CAIBE...) associent les 2 mécanismes de gravure (chimique et physique) : cf. tableau 3.2 et figure 3.7. Les proportions dans lesquelles ils interviennent varient avec le type de réacteurs, la nature du gaz et les paramètres de gravure (pression, température, puissance électrique,...) et permettent un certain contrôle de la vitesse, de la sélectivité et de l'anisotropie de la gravure. Pour le Si, la technique la plus utilisée est la gravure ionique réactive (RIE). C'est pour cette raison que nous l'avons choisie parmi les bâtis de IBE et de RIE disponibles au laboratoire.

[8] 1 Torr ≈ 133 Pa
[8] Dépend de l'érosion du masque.

	Descriptif de la méthode	Pression (Torr[7])	Mécanisme de gravure	Sélectivité	Profil
CAIBE	*Chemically Assisted Ion Beam Etching* Gravure par interaction de la surface avec un faisceau d'ions neutres dans une atmosphère réactive.	$\sim 10^{-4}$	Chimique & Physique	Bonne	Isotrope ou Anisotrope
RIBE	*Reactive Ion Beam Etching* Gravure par interaction de la surface avec un faisceau d'ions réactifs.	$\sim 10^{-4}$	Chimique & Physique	Bonne	Anisotrope
IBE	*Ion Beam etching* Gravure par interaction de la surface avec un faisceau d'ions neutres.	$\sim 10^{-4}$	Physique	Faible	Anisotrope
MIE	*Magnetically enhanced Ion Etching*	$\sim 10^{-3}$-10^{-2}	Physique	Faible	Anisotrope
RIE	*Reactive Ion Etching* Gravure par interaction de la surface avec un plasma de gaz réactifs.	$\sim 10^{-3}$-10^{-1}	Chimique & Physique	Bonne	Isotrope ou Anisotrope[8]
MERIE	*Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching* Amélioration de la gravure RIE sous champ magnétique.	$\sim 10^{-3}$-10^{-2}	Chimique & Physique	Bonne	Anisotrope
Gravure plasma spontanée (chimique)	Plasma Etching (PE)	$\sim 10^{-1}$-10^{1}	Chimique	Bonne	Isotrope ou Anisotrope

Tab. 3.2 – Comparatif entre les systèmes de gravure sèche les plus répandues. [4]

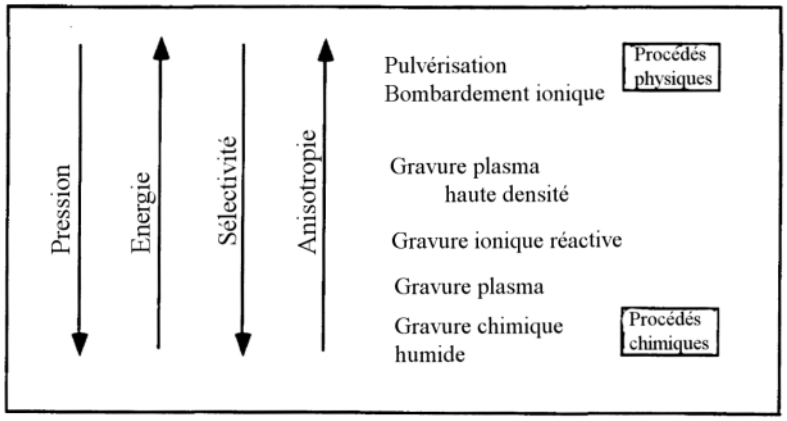


Fig. 3.7 – Résumé des différentes méthodes de gravure sèche.

3.2 La gravure ionique réactive (RIE)

Les ions n'étant pas la seule espèce responsable de la gravure dans ce procédé, son appellation de gravure ionique réactive (GIR ou RIE, pour *Reactive Ion Etching*) peut porter à confusion. Cette méthode de gravure sèche assistée par plasma utilise la gravure chimique assistée par les ions. Elle permet ainsi un contrôle des contributions chimique et ionique du procédé de gravure afin d'ajuster sa sélectivité et son degré d'anisotropie. Nous allons tenter de déterminer les paramètres du bâti sur lesquels il faut agir dans ce but.
Pour cela, après un rapide descriptif du dispositif, nous introduirons les mécanismes de gravure RIE puis leur influence sur la qualité de gravure. Finalement, nous nous intéresserons au moyen de contrôler ces mécanismes à partir des commandes accessibles sur le dispositif de RIE. Tout ceci doit permettre de comprendre la problématique de notre étude, notre démarche expérimentale ainsi que nos résultats.

3.2.1 Dispositif de RIE

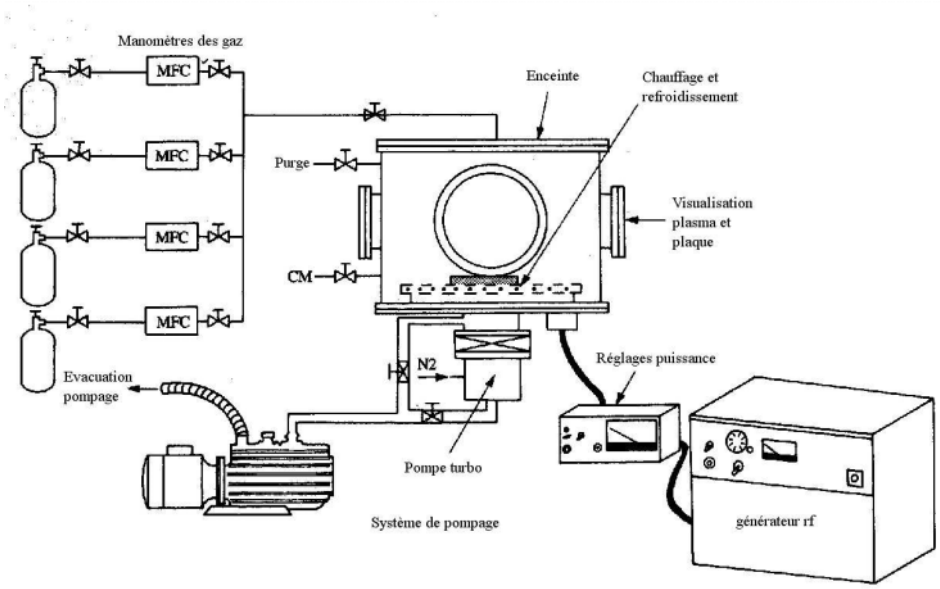


Fig. 3.8 – Dispositif de RIE. [15]

De façon schématique (cf. figure 3.8), un réacteur de gravure RIE comprend une enceinte basse pression, équipée d'un système d'introduction des gaz avec le contrôle de leur débit, d'un dispositif de pompage et d'un dispositif de génération du plasma.
Dans notre cas, nous disposons d'un réacteur basse densité à couplage capacitif, souvent appelés diode. La particularité de ces réacteurs est que le plasma est excité par une décharge[9] électrique entre 2 électrodes asymétriques : l'une (cathode) est couplée, via une capacité, à un générateur radio-fréquence[10] (RF), et l'autre (anode), souvent constituée par la paroi de l'enceinte, est généralement reliée à la masse.
Les gaz introduits dans la chambre sous basse pression forment un plasma sous l'effet du champ

[9]Phénomène de passage de courant dans un gaz.
[10]Gamme de radio-fréquences comprises entre 150 kHz à 30 MHz.

électrique radio-fréquence. Le plasma est le lieu d'une multitude de réactions (dissociation, ionisation...) qui donnent naissance à des particules diverses : espèces ioniques et espèces chimiquement réactives. Celles-ci vont interagir avec la surface et provoquer son attaque. Les gaz sont choisis de telle sorte que les espèces formées réagissent avec le solide à graver et forment des produits volatils. Ces derniers sont évacués lors du pompage.
La gravure du matériau résulte donc de la combinaison d'actions chimique, énergétique et mécanique des composants du plasma sur le matériau.
Pour la réalisation des gravures, le dispositif RIE utilisé est le bâti PLASSYS MG 200. Ce système est équipé de :

- un réacteur en aluminium avec un diamètre intérieur de 21 cm,
- deux électrodes dissymétriques séparées de 18 cm :
  - la cathode, en quartz, a un diamètre de 15 cm et est refroidie (ou thermalisée) par un circuit interne d'eau mélangée à de l'IPA,
  - et l'anode, par laquelle les gaz sont injectés, a un diamètre de 8,5 cm environ,
- un générateur radio-fréquence de fréquence 13,56 MHz et de puissance maximale 500 W, relié à la cathode par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance RF automatique,
- un orifice de pompage (diamètre 10 cm) situé à l'arrière et muni d'une vanne d'étranglement à commande manuelle,
- une ouverture de chargement à l'avant, fermée par une porte en aluminium équipée d'un hublot en silice,
- une jauge à membrane (de 10 mbar à 10^{-3} mbar[11]) et une jauge à ionisation (de 10^{-2} mbar à 10^{-7} mbar),
- un système de thermalisation des échantillons (-10°C à +50°C) pour réguler leur température pendant la gravure,
- un détecteur de fin d'attaque par interférométrie laser (λ=632,8 nm) pour arrêter la décharge lorsque le masque ou une couche transparente est totalement consommé, gravé,
- un spectromètre d'émission Jobin-Yvon (modèle DOS 100, Sofie) pour analyser les espèces présentes dans le plasma.

Les gaz disponibles sont le SF_6, le O_2 et le CHF_3. Ils permettent entre autres la gravure du Si, du SiO_2, du Si_3N_4, des résines...

Remarque : ce système ne dispose pas de moyen pour mesurer la densité du plasma pendant la gravure.

3.2.2 Principe de la RIE

Dans un processus de gravure RIE, on peut distinguer plusieurs étapes successives dont le résultat de gravure va dépendre : choix des gaz, génération du plasma et des espèces nécessaires à la gravure, diffusion, interaction des espèces avec la surface, désorption... Pour décrire le principe de la RIE, alliant gravure chimique et physique, nous allons chacune les détailler.

1. Choix des gaz pour graver le Si

Pour permettre la gravure chimique, un des rôles du plasma est de produire des espèces chimiquement actives (neutres : radicaux) en quantité suffisante pour réaliser l'attaque du Si. Celles-ci, après diffusion dans le milieu et adsorption sur la surface du matériau, vont participer à de multiples réactions et conduire à la formation d'un composé volatil. La désorption de la surface de ce composé achève le procédé de gravure. Pour que le produit de gravure quitte rapidement

[11] 1 mbar = 100 Pascal

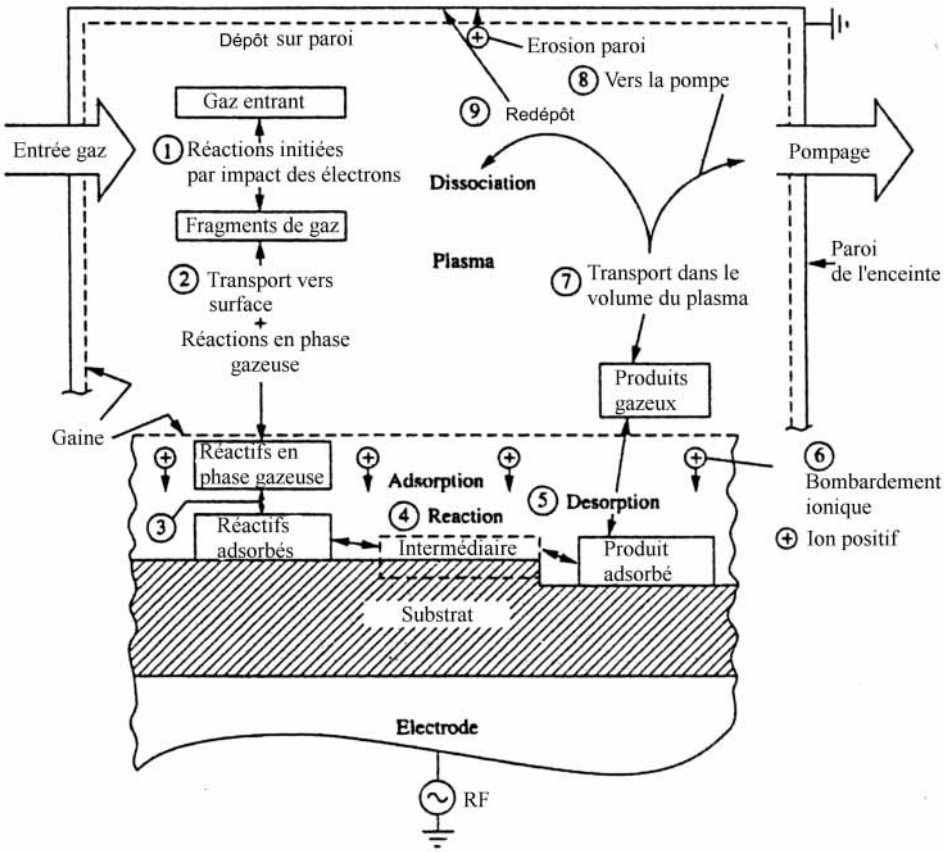


FIG. 3.9 – Schématisation des différentes étapes d'une gravure RIE. [15]

la surface et soit évacué de l'enceinte par le système de pompage, il est impératif qu'il soit volatil et stable.
Le gaz, ou le mélange de gaz, est donc choisi pour chaque matériau en fonction de la volatilité et de la stabilité du produit de gravure (cf. tableau dans [16]). Pour cela, il est nécessaire de consulter des tables ou des courbes de pression de vapeur saturante[12] qui permettent de prédire le comportement de différents produits de gravure à la pression et température de travail.
Les produits SiX_4 (X = F, Cl, Br) étant stables et assez volatils aux pressions et températures usuelles, le silicium peut ainsi être gravé en milieu fluoré, chloré ou bromé. Dans un souci de sélectivité, il faut veiller à ce que le gaz choisi pour graver le matériau n'engendre pas ou peu de gravure du matériau du masque.
Dans notre cas, la gravure du Si s'effectuant avec les gaz fluorés disponibles (SF_6, CHF_3), le produit volatil formé est alors le SiF_4. L'inconvénient est que ces gaz contribuent à graver plus ou moins la résine organique. En effet, les espèces réactives fluorées sont susceptibles de former le produit volatil CF_4 au contact de la résine. Ce problème peut être diminué en utilisant un plasma à base de Cl_2 ou HBr qui attaque beaucoup moins la résine.
Comme nous le verrons par la suite, il peut être utile d'associer le gaz choisi à des additifs pour satisfaire aux exigences de réactivité, sélectivité, anisotropie, et optimiser ainsi le procédé de

[12]Pression de vapeur du gaz à saturation dont la valeur varie exponentiellement avec la température. [17]

Ionisation électronique	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$ $e^- + AB \rightarrow AB^+ + 2e^-$	$xe^- + SF_6 \rightarrow xe^- + SF_5^+$, SF_4^+, SF_3^+, SF_2^+, SF^+, S^+, F^+...
Excitation électronique	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	$e^- + F \rightarrow F^* + e^-$
Dissociation moléculaire	$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$ $e^- + AB \rightarrow A^+ + B + 2e^-$ $e^- + AB \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot} + e^-$	$xe^- + SF_6 \rightarrow xe^- + SF_5$, SF_4, SF_3, SF_2, SF, S, F...
Attachement électronique	$e^- + AB \rightarrow AB^-$ $e^- + AB \rightarrow A^- + B$	$xe^- + SF_6 \rightarrow xe^- + SF_6^-$, SF_5^-, SF_4^-, SF_3^-, SF_2^-, SF^-, F^-...
Recombinaison	$2e^- + A^+ \rightarrow e^- + A$ $e^- + A^+ \rightarrow h\nu + A$	Les recombinaisons avec émission de photon permettent d'étudier la composition du plasma par spectroscopie optique.

Tab. 3.3 – Mécanismes engendrés par les collisions inélastiques entre les électrons et les atomes A ou les molécules AB du plasma (neutres). Illustration de chaque mécanisme avec la molécule de SF_6. $X^{\cdot}$ correspond à un radical et X^* à une espèce excitée. [8, 9, 18, 19]

gravure : cf. liste et fonction des différents additifs dans [8, 11, 13].

2. Génération des espèces réactives dans le plasma

Le plasma luminescent[13] (*glow discharge*) est créé à l'intérieur d'une enceinte, préalablement sous très bon vide et remplie du mélange gazeux contenant les molécules qui vont générer les espèces réactives avec la surface (SF_6, par exemple), par une décharge[14] radio-fréquence (RF), entre 2 électrodes. Comme le plasma est généralement un milieu hors équilibre thermodynamique, il requiert, pour son maintien, un apport d'énergie permanent. Ce dernier est également assuré par le champ électrique appliqué par le générateur RF.
Les électrons, qui jouent un rôle prépondérant dans l'équilibre du plasma, sont accélérés par ce champ électrique et acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils vont pouvoir dissiper lors de collisions inélastiques. Contrairement aux collisions élastiques (conservation de l'énergie avec changement de trajectoire), les collisions inélastiques entraînent un changement d'état d'au moins une des particules impliquées. Elles sont à l'origine des mécanismes de dissociation de molécules, d'excitation ou d'ionisation des neutres et de recombinaison. Les principaux mécanismes sont répertoriés dans le tableau 3.3.
Le plasma, milieu de ces différentes collisions, est alors composé d'électrons, d'ions positifs et négatifs ainsi que de particules neutres stables (atomes, molécules) et radicalaires[15]. Il n'empêche que l'ensemble de ces particules forment un gaz ionisé globalement neutre : les densités de particules positivement et négativement chargées sont égales.
Les différentes collisions sont autant de sources d'atomes, de radicaux, d'ions positifs ou négatifs susceptibles de jouer un rôle dans la gravure. Les collisions électron-molécule (électron-neutre) sont les principales réactions sources d'espèces actives dans un plasma [9]. Elles influencent la chimie en phase gazeuse, en générant des espèces réactives par dissociation du gaz présent dans

[13] Un des modes de fonctionnement d'une décharge dans une diode.
[14] Phénomène de passage de courant dans un gaz.
[15] Les atomes dissociés ou les fragments moléculaires sont des radicaux. Ils sont électriquement neutres et très réactifs. Ils sont plus abondants que les ions dans le plasma car ils sont générés avec un rendement supérieur (seuil d'énergie plus bas et ionisation souvent dissociative).

l'enceinte. Elles déterminent aussi le degré d'ionisation[16] Θ du plasma, moyen dans notre cas (plasma froid [20]). On est donc face à un milieu où la grande majorité des espèces (atomes ou molécules) se trouve dans leur état fondamental (neutre).

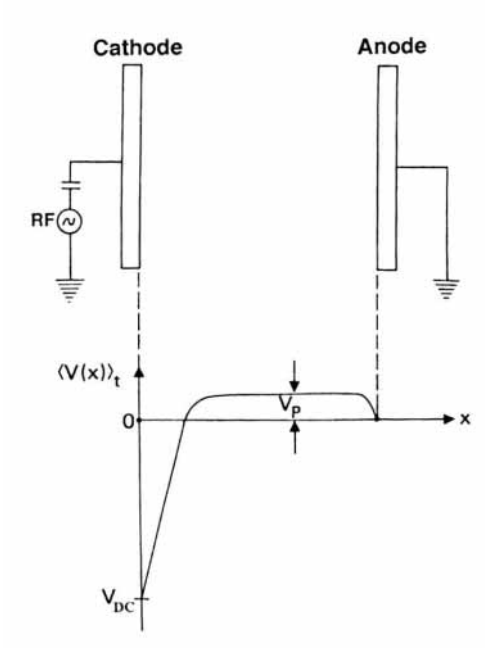


FIG. 3.10 – Représentation de la variation du potentiel dans le plasma. V_P correspond au potentiel du plasma et V_{DC}, la tension d'auto-polarisation. [13]

3. Diffusion des espèces jusqu'à la surface du matériau à graver

Le procédé de gravure RIE est une association de 2 mécanismes élémentaires de gravure qui dépendent chacun de particules différentes.
La gravure chimique est essentiellement assurée par les espèces neutres fournies par le plasma. Le transport de ces espèces entre le lieu de création et la surface, ou tout autre point du volume du plasma, s'effectue par marche au hasard et diffusion [9].
La gravure physique, quant à elle, est provoquée par le bombardement des ions sur la surface de l'échantillon. Le transport des ions et des électrons (espèces chargées) dans le plasma s'effectue également par diffusion, mais celle-ci est contrôlée par le champ électrique local, généré au voisinage des électrodes (gaine de charge d'espace et tension d'auto-polarisation), et la vitesse de dérive [9].

Dans un premier temps, nous allons aborder ces 2 mécanismes parallèlement, pour ensuite, les réunir.

[16]Rapport entre la densité d'ions et la somme des densités d'ions et de neutres. [8]

4. Bombardement ionique

Dans les plasmas RF (moyennement ionisés), comme celui généré dans notre dispositif, on considère que les électrons sont plus mobiles que les ions, car plus légers[17]. Ils se perdent donc plus rapidement aux parois. Pour limiter cette perte[18], le plasma s'auto-polarise positivement par rapport aux parois, et développe entre lui-même et chaque surface (ou électrode) une gaine de charge d'espace positive qui confine les électrons dans le plasma et accélère les ions positifs vers la surface [9].

C'est exactement ce qui se passe avec la cathode de notre réacteur asymétrique à couplage capacitif, sur laquelle est posé l'échantillon. Comme elle est polarisée par l'intermédiaire d'un condensateur, elle ne permet pas d'évacuer les charges qui s'accumulent à sa surface, lorsqu'elle est en contact avec le plasma. Afin d'assurer l'équilibre entre le plasma et cette électrode (cathode), il s'établit, entre eux, une différence de potentiel telle que le bilan des flux d'ions et d'électrons collectés par l'électrode soit nul ; l'électrode s'auto-polarise alors à un potentiel négatif par rapport au potentiel du plasma de façon à égaliser le flux d'électrons et le flux d'ions. C'est la tension d'auto-polarisation V_{DC}, dont la valeur est similaire à celle de la valeur moyenne de la tension RF appliquée[19].

La région concernée par cette différence de potentiel et traversée par des flux de particules chargées est appelée gaine de charge d'espace. La différence de potentiel aux bornes de cette gaine, et sa nature, collisionnelle ou non, vont influencer respectivement l'énergie et la direction des ions qui atteindront la surface.

La surface de l'échantillon reçoit alors un flux d'ions dont :

- l'**énergie**, acquise durant le parcours au travers de la gaine, dépend donc de la chute de potentiel entre le plasma et la surface et peut atteindre plusieurs centaines de volts. Les ions positifs sont accélérés par cette chute de potentiel aux «bornes» de la gaine. Si elle est suffisante, cette énergie permet d'assister les mécanismes chimiques en surface ou d'induire une pulvérisation de la matière.
- la **direction** est perpendiculaire à la surface, puisque les ions sont accélérés par la différence de potentiel dans la gaine. Pour que les ions conservent cette direction et ne subissent aucune dispersion angulaire, il faut qu'ils subissent peu ou pas de collisions avec les neutres[20], ou d'autres particules présentes dans la gaine. Pour cela, l'épaisseur de cette dernière[21] doit être petite par rapport au libre parcours moyen des ions : gaine non collisionnelle.

La directivité du flux ionique et son assistance à la gravure chimique sont essentielles pour obtenir une gravure anisotrope. En effet, comme nous l'avons vu, la vitesse de gravure chimique sous flux d'ions est supérieure à celle obtenue par la seule action chimique. Cet effet peut ainsi être mis à profit pour la réalisation de motifs : le fond du motif soumis au flux d'ions bénéficie d'une vitesse d'attaque supérieure au flanc du motif dont la surface, normalement parallèle au flux,

[17] Les fréquences plasma des électrons, $\nu_{plasma\ électrons}$, et des ions, $\nu_{plasma\ ions}$, dépendent de leur masse respective. Ces particules chargées sont capables de suivre la perturbation de fréquence ν si leur fréquence plasma y est supérieure. En excitation RF à 13,56 MHz, comme $\nu_{plasma\ électrons} > \nu_{RF} > \nu_{plasma\ ions}$, les ions sont considérés comme «gelés» dans un nuage d'électrons répondant instantanément au champ. [21]

[18] En régime stationnaire, le plasma est la résultante d'un équilibre entre des processus de création (ionisation en volume des espèces neutres) et de perte de particules chargées (mécanismes de recombinaison en volume et de diffusion vers les parois de l'enceinte) [8].

[19] En excitation RF à 13,56 MHz, les ions sont considérés comme «gelés» dans un nuage d'électrons répondant instantanément au champ, car $\nu_{plasma\ électrons} > \nu_{RF} > \nu_{plasma\ ions}$. Le potentiel de la surface par rapport à la masse est modulé par la tension RF autour d'une valeur moyenne, V_{DC}. Si $\nu_{RF} > \nu_{plasma\ ions}$, les ions ne voient que cette tension continue V_{DC}, dont la valeur augmente avec la densité du plasma. [21]

[20] Densité des neutres est la même dans le plasma et dans la gaine.

[21] qui dépend de la géométrie du réacteur, de la pression.

n'est pas soumise à ce bombardement. Cet aspect est développé au point 3.2.2.

La tension d'auto-polarisation augmente avec la densité électronique du plasma, c'est-à-dire dès que la puissance augmente ou, dès que la pression diminue.

De la même façon qu'il y a formation d'une gaine cathodique, il y a formation d'une gaine anodique. Etant donné que l'anode est polarisée différemment (masse), les ions qui bombarderont sa surface seront beaucoup moins énergétiques car la différence de potentiel entre le plasma et l'anode est faible (quelques volts).

5. Gravure chimique

Après diffusion des espèces réactives, la gravure chimique se décompose en plusieurs étapes : adsorption des espèces réactives à la surface du matériau, réaction chimique en surface avec formation de produits volatils et désorption des produits volatils. Nous allons les décrire en détails, en les appliquant à la gravure du Si en plasma fluoré (cf. figure 3.11).
Les neutres réactifs s'adsorbent sur la surface de silicium et peuvent ensuite :

- soit désorber simplement sans réaction ou après recombinaison,
- soit réagir avec la surface de silicium pour former spontanément soit des espèces volatiles, SiF_4, soit un composé intermédiaire ou précurseur, SiF_x, qui évolue par réactions successives vers le produit volatil, SiF_4. Le temps pendant lequel les espèces neutres réactives peuvent réagir avec le matériau à graver est évalué par le *temps de résidence*, grandeur cinétique. Le temps de résidence dans le réacteur, τ, correspond au temps nécessaire pour renouveler tout le gaz de l'enceinte. Son expression est la suivante :

$$\tau = \frac{V}{S} = \frac{PV}{Q} \tag{3.4}$$

  Avec Q, quantité de gaz injectée dans l'enceinte, P, pression dans l'enceinte, V, volume de l'enceinte, et S, la capacité de pompage.

Du fait que le produit formé SiF_4 est volatil, sa désorption dans la phase gazeuse induit la gravure du matériau, il peut alors être éliminé du plasma par pompage ou participer aux mécanismes réactionnels de la phase gazeuse (plasma). Le bilan de la gravure du silicium par un composé fluoré, $Si+4F \rightarrow SiF_4$, comprend donc cette succession d'étapes élémentaires indispensables.
Dans ce cas, la vitesse de gravure chimique du matériau dépend de plusieurs éléments :

- la température puisque la réaction chimique de gravure suit une loi d'Arrhenius,
- la concentration en atomes de fluor de la phase gazeuse (fonction du temps de résidence) ou du flux de fluor sur la surface,
- la cinétique de l'étape élémentaire la plus lente. Dans le cas de la gravure du silicium par le fluor, il est admis que l'étape limitante est l'étape de formation du composé SiF_4 [22].

Une importante conséquence des mécanismes dans lesquels la vitesse de gravure est proportionnelle à la concentration en agent de gravure est le *phénomène d'effet de charge* (cf. p 138) : la vitesse de gravure est alors inversement proportionnelle à la surface à graver [23]. Cela correspond à une situation où la vitesse de gravure est limitée par la concentration en agent de gravure disponible.

Dans le cas où le produit formé, à l'issue de cette succession d'étapes élémentaires, ne serait pas volatil, il contribue à modifier la nature chimique de la surface et participe éventuellement à la formation d'une couche de passivation ou d'un film mince, l'espèce est alors qualifiée d'inhibiteur de gravure ou de précurseur de dépôt. Dans ce cas, les mécanismes élémentaires de gravure

décrits ci-dessus sont en compétition avec ceux impliquant ces espèces (dépôt)[22]. Par exemple, au-delà de 50% de O_2 dans un plasma SF_6, le flux d'atomes d'oxygène est suffisant pour oxyder la surface du silicium. Il en résulte une forte diminution de la vitesse de gravure, donc, de la consommation d'atomes de fluor en surface (i.e. une augmentation de la concentration en atomes de fluor dans le plasma) [9, 24, 25].

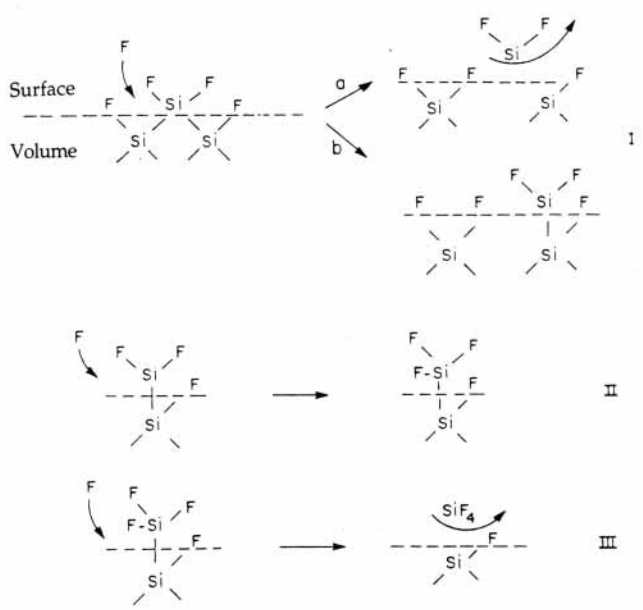


Fig. 3.11 – Mécanismes de la gravure du silicium par les atomes de fluor. [10, 12]

6. Gravure chimique assistée par les ions

Le mécanisme de gravure chimique se décompose donc en trois étapes séquentielles : la chimisorption de l'agent de gravure, la formation d'un produit volatil, la désorption du produit de la surface. Chacune de ces étapes peut être exaltée sous l'effet des ions. C'est l'objet de ce paragraphe, illustrer comment le bombardement ionique assiste les différentes étapes de la gravure chimique.

Les principaux processus induits par les ions qui permettent une gravure chimique plus efficace sont essentiellement :

1. la pulvérisation d'espèces faiblement liées,
2. le nettoyage de la surface des espèces inhibitrices de gravure ou précurseur de dépôt, *Un bombardement ionique peut contribuer à améliorer l'adsorption des radicaux réactifs sur la surface de silicium, en aidant à retirer la couche de SiF_x qui la passive. [11]*
3. la formation d'une couche superficielle endommagée (déplacement d'atomes, liaisons pendantes, dislocation...) qui rend la surface plus réactive vis à vis des agents de gravure,
4. un apport d'énergie qui induit ou active les réactions chimiques (migration des atomes adsorbés, activation des espèces en surface, activation des atomes de la surface...),

[22]Dans un réacteur, lorsque les processus de dépôt et de gravure se produisent simultanément, une compétition s'établit entre eux et, suivant les conditions, l'un devient plus important que l'autre.

Dans les gravures de Si à base de Cl, les atomes de Cl sont connus pour s'adsorber aisément sur les surfaces de silicium mais la réaction spontanée de gravure est très lente. Le bombardement ionique permet alors aux atomes adsorbés de Cl de se lier aux atomes de silicium plus efficacement pour former la molécule $SiCl_4$, volatile. [11]

5. la désorption stimulée des produits de gravure. [9]

La combinaison des mécanismes de gravure chimique et physique favorise surtout l'anisotropie de gravure. Suivant la composition chimique du plasma, plasmas propres ou plasmas produisant des inhibiteurs de gravure ou des précurseurs de dépôt, la gravure anisotrope peut s'effectuer de 2 manières :

- la gravure anisotrope assistée par l'énergie des ions
  La gravure chimique étant isotrope, toutes les surfaces en contact avec le plasma la subissent. Le bombardement ionique, perpendiculaire à la surface, n'atteint essentiellement que les surfaces parallèles à la surface de l'échantillon (horizontales), i.e. le masque recouvrant la surface de l'échantillon et le fond des motifs. Dans ce cas, la gravure chimique peut être exacerbée par le bombardement ionique (point 4) ou, sa vitesse de gravure peut être augmentée grâce à la désorption stimulée par les ions (point 5). Il en résulte que la vitesse de gravure verticale des motifs est supérieure à la vitesse de gravure latérale. Dans ces conditions, la gravure devient anisotrope.
- la gravure anisotrope par passivation des flancs
  Un film protecteur recouvre les parois des motifs et évite leur gravure chimique spontanée. Ce film peut provenir de la formation d'un produit de gravure chimique non volatil, du dépôt de polymère induit par des éléments précurseurs élaborés dans le plasma, ou, en partie, du re-dépôt de fragments de résine pulvérisés par le flux d'ions. Le bombardement ionique reçu par le fond du motif provoque l'élimination du film de passivation (point 2) et permet de poursuivre exclusivement la gravure verticale. Les flancs des motifs restant recouverts d'un inhibiteur de gravure, la gravure latérale est bloquée. La gravure verticale étant plus forte que la gravure latérale, nous sommes bien dans le cas d'une gravure anisotrope.
  Modifier la composition de la phase gazeuse peut donc permettre d'améliorer l'anisotropie en jouant sur la production d'espèces susceptibles de passiver les flancs et de les protéger de l'attaque chimique isotrope. L'addition de O_2 au SF_6 est ainsi employée pour permettre de graver des structures profondes dans Si. Les atomes d'oxygène forment sur les flancs de la structure un oxyde mince les protégeant de l'attaque chimique. Dans le même esprit, les radicaux CF_x des plasmas fluoro-carbonés ont également un rôle important de protection des flancs lors de la gravure.
  Par exemple, certains gaz fluoro-carbonés (comme CHF_3) ou combinaison de gaz (CF_4/H_2) se décomposent dans le plasma pour former des radicaux précurseurs de polymères. Ces espèces, projetées sur la surface de l'échantillon, forment des couches adsorbées inhibitrices vis-à-vis de la réaction de gravure chimique. Dans le sens perpendiculaire à la surface des échantillons, le bombardement ionique parvient à pulvériser ces couches adsorbées, d'où la persistance de la réaction de gravure dans la direction verticale. Par contre, les flancs des motifs de gravure, non touchés par le bombardement ionique, sont inhibés vis-à-vis de la réaction de gravure par la protection de ces couches adsorbées, d'où l'explication d'une bonne verticalité des flancs de gravure.
  Ce phénomène est exploité pour le procédé séquentiel de la gravure RIE profonde (procédé BOSCH), utilisée dans les technologies de fabrication des microsystèmes. Couplé au gaz permettant la gravure chimique du matériau (SF_6), un second gaz (C_4F_8), dont la fonction est de déposer sur les parois des motifs un polymère qui ne sera gravé que par la composante

physique de la gravure (le bombardement ionique), est injecté dans la chambre de réaction périodiquement. Le polymère restant sur les flancs du motif va protéger ces derniers lors de la gravure. Au final, la gravure obtenue est anisotrope et présente de forts facteurs de forme.
Trouver et maintenir l'équilibre entre une gravure suffisamment anisotrope et une protection contrôlée par un film, peut s'avérer extrêmement délicat. Le flux et l'énergie des ions doivent notamment être suffisants pour empêcher la formation de ces couches sur le fond du motif et permettre la gravure verticale.

Le degré d'anisotropie est donc influencé par les paramètres chimiques (type des gaz utilisés) et physiques de gravure, notamment par l'intensité du bombardement ionique. Cet aspect est aussi abordé dans la sous-section 3.2.3.

7. Désorption et diffusion des produits volatils vers le volume de l'enceinte et évacuation par pompage

La désorption du produit de réaction dans la phase gazeuse exige que le produit de réaction soit stable et volatil, ainsi il doit avoir une pression de vapeur élevée à la température du substrat. Les produits de réaction sur les surfaces horizontales peuvent également être pulvérisés par les ions incidents.
Les espèces désorbées diffusent alors de la surface gravée vers le volume du plasma et sont évacuées par pompage. Autrement, une dissociation des molécules de produit (pas assez stable), induite par le plasma, peut se produire et conduire à un éventuel re-dépôt.

La compréhension des mécanismes impliqués dans la RIE doit maintenant nous permettre de maîtriser le procédé afin de transférer un motif de résine tout en contrôlant les qualités suivantes : sélectivité de la gravure du substrat par rapport à la résine, anisotropie de gravure, effets angulaires, thermique (fluage résine) et chimique (passivation), effet de charge... Nous allons dans un premier temps, nous intéresser aux mécanismes de gravure favorisant ces dernières. Nous essayerons ensuite de relier le contrôle de ces mécanismes aux réglages du réacteur de gravure.

3.2.3 Qualité d'une gravure plasma

L'étape de gravure doit être anisotrope, c'est-à-dire présenter une vitesse verticale largement plus grande que la vitesse latérale afin de conserver la dimension définie par l'étape de lithographie. De plus, la gravure doit être sélective, c'est-à-dire que le silicium doit être gravé sans attaquer le masque.
En gravure plasma, en raison des nombreux paramètres mis en jeu (la géométrie du réacteur, la nature du gaz et les paramètres de gravures (pression, température, puissance électrique,...)), cet objectif n'est pas toujours facile à atteindre. On observe en général une attaque verticale et latérale du masque, une attaque latérale du matériau (perte de résolution et flancs du motif non verticaux) et une interaction de la surface avec le plasma (attaque, dépôt, dommages, contamination...) : cf. figure 3.12(b). De nombreux phénomènes annexes peuvent aussi modifier la vitesse et les profils de gravure (effets de charge, formation de résidus, appauvrissement local de réactant...).
Dans un premier temps, nous allons rappeler l'intérêt du procédé de RIE, combinant avantageusement l'effet chimique à l'effet physique du plasma sur la surface. Afin d'assurer un bon transfert des motifs dans le Si, nous tenterons de dégager les conditions permettant de favoriser

les qualités de gravure recherchées.

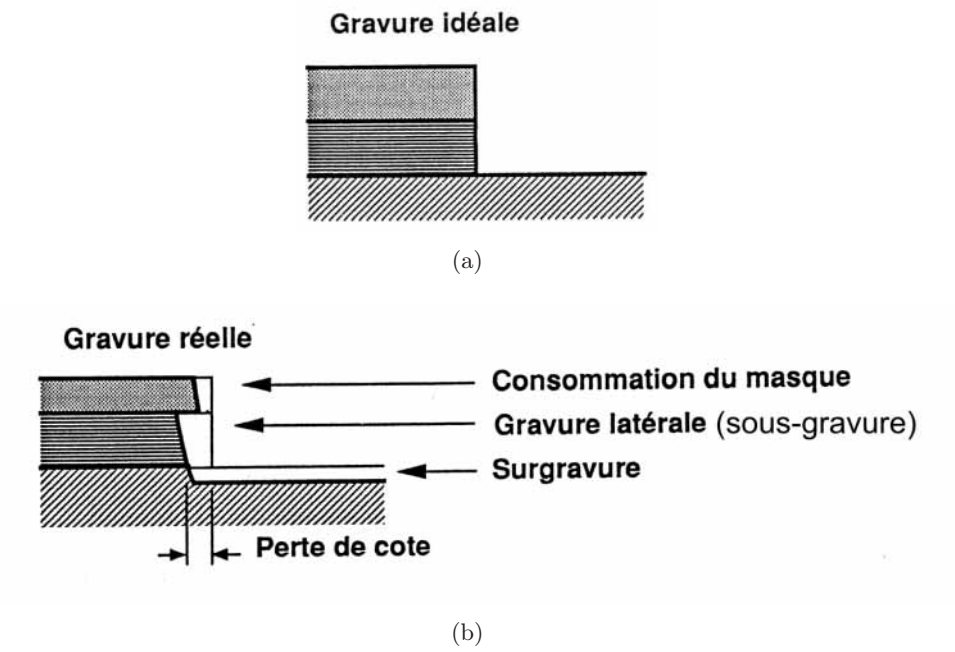


FIG. 3.12 – Schéma d'une gravure idéale (a), et d'une gravure plasma réelle (b). [2]

A. Mécanismes à privilégier

En gravure plasma, plusieurs mécanismes élémentaires de gravure coexistent. Toutefois, comme déjà abordé, tous ne présentent pas les caractéristiques optimales pour réaliser la gravure souhaitée : profil adéquat, propreté du fond et des flancs de motif, sélectivité par rapport au masque (et éventuellement au matériau sous-jacent).

Bien que rapide et sélective, la gravure chimique est rarement anisotrope et ne permet pas de réaliser des structures de faible ouverture et de grand facteur de forme.

La pulvérisation ionique physique est peu sélective et induit des dégradations de la qualité de surface. En opérant à très basse pression, le flux d'ions est très directionnel et permet une gravure fortement anisotrope. Cependant, étant donné l'érosion du masque (verticale et latérale) et les phénomènes de réflexion des ions, le contrôle des dimensions et du profil du motif gravé n'est pas évident.

Les mécanismes de gravure chimique assistée par les ions sont la seule alternative pour répondre aux exigences de gravure. La sélectivité de l'attaque par rapport au masque est assurée par la chimie du plasma ; le flux d'ions énergétique quant à lui exalte les réactions chimiques sur les surfaces bombardées, c'est à dire le fond du motif. Si les conditions opératoires sont correctement choisies, la vitesse d'attaque verticale peut être nettement supérieure à la vitesse d'attaque latérale ; la gravure est ainsi anisotrope.

B. Anisotropie

L'anisotropie est indispensable pour s'assurer de la précision dimensionnelle des motifs transférés (limitation de la gravure latérale) et réaliser des flancs de gravure verticaux.

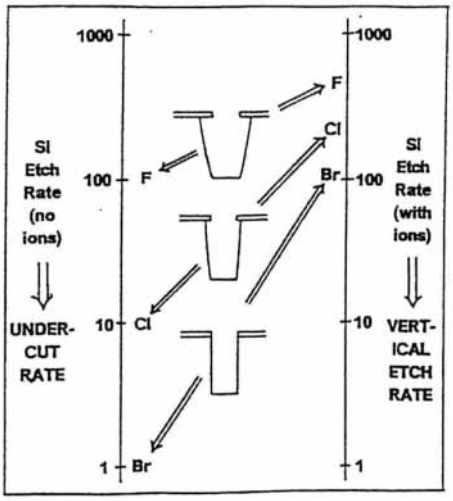


FIG. 3.13 – Anisotropie de gravure en fonction de la proportion de gravure physique et chimique pour différentes espèces gravant le Si. [21, 26]

Comme déjà abordé dans la sous-section 3.2.2 p 131, l'anisotropie est favorisée par la gravure chimique assistée par les ions et la passivation des flancs de motifs. Par conséquent, l'anisotropie du procédé de gravure dépend respectivement du flux d'ions incidents et de la chimie du plasma (type de gaz utilisé).

- La chimie du plasma Une importante variation d'anisotropie de la gravure du silicium est observée entre les attaques par le fluor, le chlore et le brome (cf. figure 3.13). Cet effet est expliqué par la taille de l'agent de gravure [9, 26]. L'agent de gravure ayant le plus petit rayon atomique diffuse plus facilement dans le matériau. Sa contribution chimique à la gravure est donc d'autant plus grande qu'il est petit, et le gain apporté par le bombardement ionique est, en contre partie, d'autant moins grand. C'est pourquoi, en RIE, le silicium se grave plus vite en plasma fluoré, qu'en plasma chloré et en plasma bromé, cependant les profils obtenus sont plus anisotropes avec Br, que Cl et que F (cf. figure 3.13).
  Les chimies fluorées utilisées pour graver le silicium présentent donc l'inconvénient de générer de la gravure chimique sous le masque et provoquent alors une perte de contrôle des dimensions. Il est malgré tout possible d'améliorer l'anisotropie en utilisant un mélange de gaz, comprenant non seulement des gaz réactifs susceptibles de graver le matériau voulu, mais également, des additifs passivants capables de former une couche de passivation protectrice sur les flancs des motifs (en cours de gravure) pour limiter la gravure latérale.
- Le bombardement ionique L'anisotropie de la gravure RIE dépend aussi du flux d'ions incidents. En effet, celui-ci doit être suffisamment dense, énergétique et directionnel (gaine non collisionnelle grâce à une basse pression) pour empêcher la formation de la couche de passivation ou pour exalter la gravure chimique dans le fond des motifs uniquement. Comme nous le verrons dans la sous-section 3.2.4, le bombardement ionique est contrôlé par plusieurs paramètres inter-dépendants : tension d'auto-polarisation, pression, puissance... Des perturbations du flux d'ions peuvent entraîner des défauts d'anisotropie : cf. figure 3.14.

Maintenir l'équilibre entre une gravure suffisamment anisotrope et une passivation, ou une protection contrôlée par un film, peut s'avérer extrêmement délicat. En effet, il faut faire en sorte

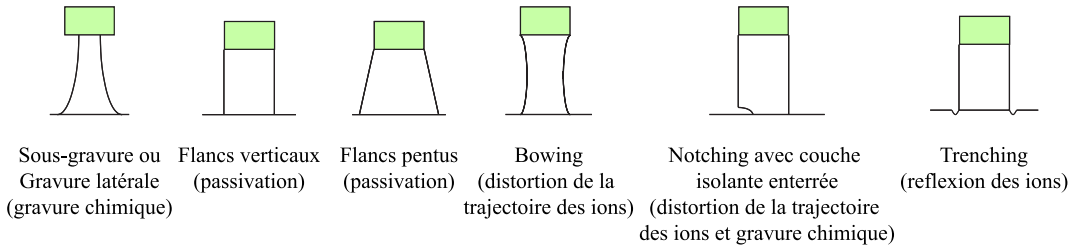


FIG. 3.14 – Représentation schématique des différents types de profil de gravure.

GAZ	RADICAUX	PRODUITS	INHIBITEUR
SF_6	F, SF_5	SiF_4	$Si_xS_yF_z{}^{\alpha}$
CHF_3	CF_2	HF, (SiF_4)	$Si_xC_yF_z$
SF_6/O_2	SF_5, F, O	SiF_4, SOF_4	$Si_xO_yF_z$
SF_6/CHF_3	SF_5, F, CF_2	SiF_4, HF	$Si_xC_yF_z$
$SF_6/O_2/CHF_3$	SF_5, F, CF_2, O	SiF_4, HF, SOF_4	$Si_xO_yF_z$

$^{\alpha}$uniquement avec un refroidissement cryogénique.

TAB. 3.4 – Gaz ou mélange de gaz disponibles, susceptibles de graver le Si avec leurs radicaux, produits et inhibiteur. [11]

que

- latéralement, la vitesse de dépôt soit supérieure à la vitesse de gravure (passivation), et
- verticalement, la vitesse de dépôt soit largement inférieure à la vitesse de gravure.

Le flux et l'énergie des ions doivent être suffisants pour empêcher la formation de ces couches sur le fond du motif et permettre la gravure verticale. En même temps, le flux d'ions ne doit pas endommager l'échantillon. De plus, si le dépôt du film inhibiteur sur les flancs des motifs est trop important, sa suppression peut ensuite s'avérer délicate.

Dans notre cas, étant donné les gaz disponibles dans notre système, intéressons-nous au plasma à base $SF_6/O_2/CHF_3$ dans lequel chaque gaz a une fonction spécifique et son influence sur le profil. Le SF_6 produit les radicaux $F^{\cdot}$ qui réagissent chimiquement avec le Si et forment le produit volatile SiF_4. L'oxygène, par l'intermédiaire des radicaux $O^{\cdot}$, permet la passivation de la surface de Si avec $Si_xO_yF_z$. Le CHF_3 (ou SF_6) est la source d'ions CF_x^+ (ou SF_x^+), responsable du décapage de la couche de $Si_xO_yF_z$ au fond du motif par formation du volatil CO_xF_y (ou SO_xF_y). Compte tenu de ces informations, le mélange de ces gaz peut permettre d'obtenir une gravure anisotrope en contrôlant le profil de gravure par le débit de chaque gaz.
Il est possible d'utiliser un plasma à base de SF_6 ou CHF_3 seul, ou un mélange des 2. Toutes ces possibilités peuvent mener à la formation d'un inhibiteur de gravure sur la surface de Si, donc, à une éventuelle gravure anisotrope : cf. tableau 3.4.
De façon générale, les potentialités de gravure du Si par les gaz fluoro-carbonés (CHF_3 ou CF_4) peuvent être expliquées par le modèle à rapport F/C établissant une ligne frontière entre gravure et dépôt (polymérisation). Ce modèle qui synthétise le comportement physico-chimique des décharges à gaz fluoro-carbonés permet de prévoir l'action des divers paramètres en gravure : il traite le plasma comme un rapport des espèces F et C qui peuvent interagir avec la surface de Si. La génération ou l'élimination de ces espèces actives par divers mécanismes ou par des gaz additionnels va modifier le rapport F/C du gaz de gravure. [10, 11]

Un moyen supplémentaire d'améliorer l'anisotropie est de diminuer la température du sub-

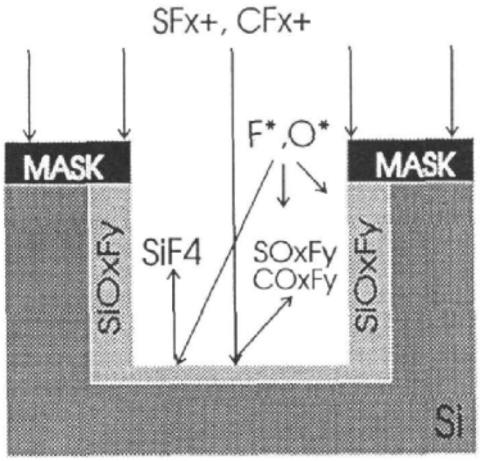


Fig. 3.15 – Gravure RIE avec un plasma $SF_6/O_2/CHF_3$. [27]

strat. Ceci a pour effet de ralentir les réactions chimiques en surface (régies par la loi d'Arrhenius), responsables de la gravure latérale, sans altérer l'assistance des ions sur le fond des motifs.

Comme les électrons sont accélérés par des champs électriques axiaux dans les réacteurs à couplage capacitif, il faut que la pression de travail soit assez élevée pour que le libre parcours moyen des électrons soit inférieur à la distance inter-électrode et entretenir ainsi le plasma. Or, à ces pressions élevées les gaines sont collisionnelles et les ions bombardant le substrat ont une distribution angulaire autour de la normale à la surface qui est significative. Il en résulte une perte de l'anisotropie dans les procédés de gravure assistés par bombardement ionique, favorisant les phénomènes de *micro-trenching*, de *bowing* et de gravure latérale sous le masque (cf. figure 3.14). [9]

Bien que l'anisotropie de gravure permette de contrôler la dimension latérale des motifs, elle nécessite presque toujours un bombardement ionique suffisamment dense et énergétique qui, en contrepartie, nuit à la sélectivité, donc au maintien des dimensions du masque. C'est le sujet du paragraphe suivant.

C. Sélectivité

On recherche des conditions de gravure anisotropes et sélectives, permettant un transfert fidèle du motif dans le substrat, tout en préservant le masque. Malheureusement, l'obtention d'une gravure anisotrope nécessite en général un bombardement ionique énergétique, incompatible avec la notion de sélectivité.

En effet, au cours du transfert des motifs dans le substrat, le bombardement ionique pulvérise le masque de résine verticalement et latéralement : érosion du masque. Il s'ensuit que les dimensions des motifs de résine sont élargies et que la profondeur de gravure est limitée par la durée de vie du masque (épaisseur). Cette situation problématique peut être améliorée par une adaptation des conditions de gravure (gaz, proportion de gravure chimique/physique) ou un changement du matériau constituant le masque.

En gravure RIE, la sélectivité entre la résine et le Si n'est jamais très élevée et, est très difficile à contrôler, spécialement lorsque le plasma contient des atomes de F et de O. Dans le cas de notre plasma fluoré, la résine est gravée simultanément au Si (formation d'un produit volatil par

réaction des atomes de F avec le carbone de la résine), ce qui altère la sélectivité. Cependant, plusieurs solutions existent pour diminuer l'attaque du masque de résine et, ainsi, améliorer la sélectivité du procédé :

- diminuer la température du substrat (ralenti la gravure chimique de la résine),
- réduire l'énergie des ions par une diminution de la tension d'auto-polarisation (diminue la pulvérisation de la résine),
- ajouter du CHF_3 générant des monomères de CF_x qui, une fois adsorbés à sa surface, peuvent protéger la résine.

Même si nous pouvons toutes les appliquer, ces solutions peuvent avoir des conséquences sur d'autres paramètres, comme l'anisotropie, qu'il est important de considérer. La diminution de la température est avantageuse à la fois pour la sélectivité et l'anisotropie. Par contre, la diminution de l'énergie des ions détériore l'anisotropie. Le CHF3, avec son plasma fluoro-carbonés grave moins rapidement la résine, mais employé pur, il conduit à des difficultés pour graver des nano-motifs. C'est pourquoi il faut l'associer au SF6 (cf. paragraphe concernant l'anisotropie). Compte tenu de ces informations, il est possible avec ces conditions de réaliser une gravure sélective vis à vis d'un masque de résine, mais, en partie, au détriment de l'anisotropie. [9, 11]

Le matériau du masque a des conséquences sur la gravure puisqu'il est exposé au plasma et peut réagir avec les espèces présentes. Par exemple, il peut contribuer, par son re-dépôt (fragment de résine pulvérisée), à la formation d'une couche inhibant la gravure, ou avoir l'effet d'un catalyseur sur les réactions de gravure en générant les espèces adéquates par son interaction avec le plasma (dissociation)... On distingue couramment 2 catégories de masque : les masques de résine et les masques durs. Ces derniers, constitués de métal ou d'oxyde, résistent généralement mieux au bombardement ionique. Par contre, leur élimination après gravure n'est pas toujours évidente. Dans notre cas, les métaux étant susceptibles de polluer la surface de silicium, le seul masque dur que nous puissions utiliser est un masque de SiO_2. Sachant que ce masque est à base de Si, il peut aussi être gravé par les gaz fluorés que nous allons utiliser. Le choix de ce masque ne nous permet donc pas de prévoir pour le moment l'obtention d'une amélioration significative de sélectivité par rapport au masque de résine. De plus, l'utilisation d'un tel masque introduit une étape technologique supplémentaire, c'est-à-dire un risque supplémentaire de détériorer la résolution.

Bien que le choix des gaz ne soit pas totalement adapté au masque de résine dans notre cas[23], la sélectivité peut être ajustée par une optimisation des paramètres du procédé de gravure : pression dans l'enceinte, puissance délivrée, rapport entre les débits des différents gaz, température... C'est ce que nous avons tenté de faire.

D. Effet de charge : vitesse de gravure, uniformité...

Contrairement à la gravure humide où le nombre de molécules permettant de graver est 10^5 fois supérieure au nombre d'atomes à retirer ; en gravure sèche, la quantité de radicaux dans le plasma est du même ordre de grandeur que le nombre d'atomes à retirer [13]. Le nombre d'atomes pouvant être gravé est donc étroitement lié à la concentration d'espèces réactives contenues dans le plasma. Il s'ensuit que la vitesse de gravure dépend de la quantité de matériau à graver [23]. Cette dépendance correspond à l'effet de charge[24]. Suivant l'échelle de son intervention (échantillon, inter-motif et intra-motif), il en existe 3 catégories :

- effet de charge macroscopique (*macroloading*) : la vitesse de gravure dépend de la quantité globale de matériau à graver, et donc, de la couverture du substrat par le masque.

[23] L'utilisation d'un plasma à base de Cl_2 ou HBr attaque beaucoup moins la résine et améliore ainsi la sélectivité.
[24] A ne pas confondre avec une accumulation de charges électriques.

Ce phénomène d'effet de charge macroscopique se produit lorsque le principal mécanisme de consommation des espèces réactives de la phase gazeuse est la gravure par réaction chimique. Lorsque la quantité de matériau à graver augmente, ce mécanisme de gravure chimique peut entraîner un appauvrissement des espèces réactives de la phase gazeuse et conduire à une diminution de la vitesse de gravure. Une minimisation de cet effet est possible en utilisant des conditions de gravure du matériau privilégiant d'autres mécanismes de perte des radicaux que la réaction chimique. On cherchera par exemple à privilégier des mécanismes de gravure assistée par les ions.

– effet de charge microscopique (*microloading*) : la vitesse de gravure varie suivant la quantité locale de matériau à graver, c'est-à-dire, suivant l'environnement du motif considéré. Ce phénomène d'effet de charge local est causé par un appauvrissement local en espèces réactives du plasma au voisinage des zones de forte densité de motifs. La densité de motifs provoque, dans ce cas, des variations locales de la vitesse de gravure ; les motifs très rapprochés (forte densité) sont gravés avec une vitesse inférieure à celle d'un motif isolé de même géométrie (faible densité). L'homogénéisation de la concentration des espèces réactives étant favorisée par un grand libre parcours moyen, cet effet est minimisé à basse pression. Une solution complémentaire est de modifier le masque en rendant sa densité de motifs plus uniforme, si possible.
– ARDE, pour *Aspect Ratio Dependent Etching* : pour les petits motifs, la vitesse de gravure du matériau dépend de la taille des ouvertures dans le masque. C'est pourquoi, les trous et les tranchées de petit diamètre sont gravés plus lentement, que des trous et tranchées de plus grand diamètre. Ce ralentissement de la gravure, aussi appelé *RIE lag*, conduit à une variation de la profondeur gravée, donc du facteur de forme, en fonction de la taille de l'ouverture du motif. Le facteur de forme, s'accentuant au cours de la gravure, rend plus difficile l'accès des espèces au fond du motif, ce qui a pour effet de ralentir progressivement la gravure. La vitesse de gravure va alors diminuer au fur et à mesure que le facteur de forme augmente. Ainsi, plus le motif est étroit moins il se grave vite. Ce phénomène de ARDE, relativement complexe, dépend des conditions de transport des ions et des espèces neutres vers le fond du motif [28], de l'état de surface des flancs de gravure (passivation...) et de l'évacuation des produits volatils de gravure chimique hors du motif, perturbée par l'étroitesse de ce dernier (confinement). La diffusion des espèces dans la structure est conditionnée par l'énergie et la dispersion angulaire des ions, mais aussi par le facteur de forme et par le parcours des espèces neutres dans le motif (réactifs ou produits de réaction). L'effet d'ARDE témoigne donc d'une assistance ionique trop faible. Il peut notamment entraîner des défauts d'anisotropie. Pour réduire cet effet, il est conseillé de diminuer la concentration de radicaux soit en changeant la composition du gaz, soit en diminuant la pression. [4, 8, 9, 11, 19, 29]

Il n'existe aujourd'hui pas de solutions vraiment fiables pour éliminer les effets de charge, car ils résultent d'une propriété intrinsèque du plasma. [9]

E. Autres critères de qualité

D'autres paramètres interviennent aussi dans la définition de la qualité d'une gravure plasma, comme la contamination de la surface et les défauts induits, ainsi que la reproductibilité du procédé.

– Contamination de la surface et défauts induits L'opération de gravure plasma peut être la cause directe de la dégradation de la surface gravée des échantillons, en la contaminant ou en y induisant des défauts. Ces effets non désirés peuvent provenir de causes diverses :

· dépôt de résidus inhibiteurs dans un procédé de gravure de grande anisotropie,
· projection de particules métalliques, provenant des électrodes et des parois du réacteur, sur la surface de l'échantillon,
· induction de défauts dans le réseau cristallin près de la surface de l'échantillon par le fort bombardement ionique durant le procédé de gravure,
· rugosité de la surface de l'échantillon provenant du micromasquage par des résidus non volatils déposés pendant la gravure.

Ces différents dommages subis par la surface structurée par litho-gravure peuvent être gênants pour son utilisation future (restructuration de la surface sous recuit, reprise de croissance).

– Reproductibilité du procédé Les différents procédés de gravure conduisent souvent à un dépôt de contaminants sur les parois du réacteur (dépôt de films fluoro-carbonés isolants dans le cas de gaz fluorés) qui modifient petit à petit les caractéristiques de gravure du plasma par interaction électrique et chimique avec la décharge. Or, à basse pression où la diffusion des neutres est rapide, ce sont les parois du réacteur qui déterminent les concentrations d'espèces réactives en phase gazeuse (et donc les propriétés de la gravure) en se comportant comme des régions de perte (parfois de sources) des radicaux réactifs. Si l'état des parois change, alors la probabilité de réaction en surface des radicaux change également, ce qui se répercute sur leur concentration en phase gazeuse, et la vitesse de gravure dérive. Pour s'affranchir de ce phénomène, les parois peuvent être chauffées jusqu'à 200°C afin d'éviter le dépôt de polymère sur ces dernières. Ces mesures préventives sont en général complétées par des nettoyages (par plasma) réguliers du réacteur. On garantit ainsi une meilleure reproductibilité du procédé de gravure avec le temps. [8–10]

F. Bilan

Après cette explication des mécanismes de la gravure RIE et leur incidence sur la qualité de gravure (cf. figure 3.16), on réalise que cette technique est assez complexe et qu'il n'est pas toujours évident de prévoir les résultats.

En nous basant sur les informations réunies ci-dessus, il nous faut trouver les conditions de gravure et la composition gazeuse pour atteindre une anisotropie suffisante qui ne nuit pas à la sélectivité, donc au masque, et permette d'obtenir un facteur de forme supérieur à 1. Pour cela, il va falloir agir sur le bombardement ionique, la contribution de chaque mécanisme de gravure... par l'intermédiaire des commandes disponibles sur le dispositif de RIE (puissance, pression...).

3.2.4 Influence des paramètres ajustables de la RIE

Pour commencer cette partie, voici une citation qui illustre parfaitement le fonctionnement d'une RIE : «*The result of a RIE process depends in a non linear way on a great number of parameters*». [11] On comprend par cette phrase toute la difficulté que représente l'optimisation d'un procédé de gravure RIE.
L'objectif est de parvenir à contrôler les propriétés du plasma (densité, flux de neutres et d'électrons, ...) influençant la gravure par l'intermédiaire de l'ensemble des paramètres d'un réacteur (composition des gaz, pression, débit des gaz, puissance,...) pour atteindre les qualités de gravure souhaitées (vitesse de gravure, sélectivité, anisotropie, ...). La figure 3.17 illustre parfaitement cette problématique.

Le rôle respectif des paramètres de la RIE, ajustables par l'expérimentateur, est souvent

difficile à décrire car leurs effets ne sont pas indépendants. Pour cette raison, le tableau 3.5, bien que schématique, sert à simplifier la compréhension en résumant les informations essentielles concernant la gravure abordées dans les précédents paragraphes.

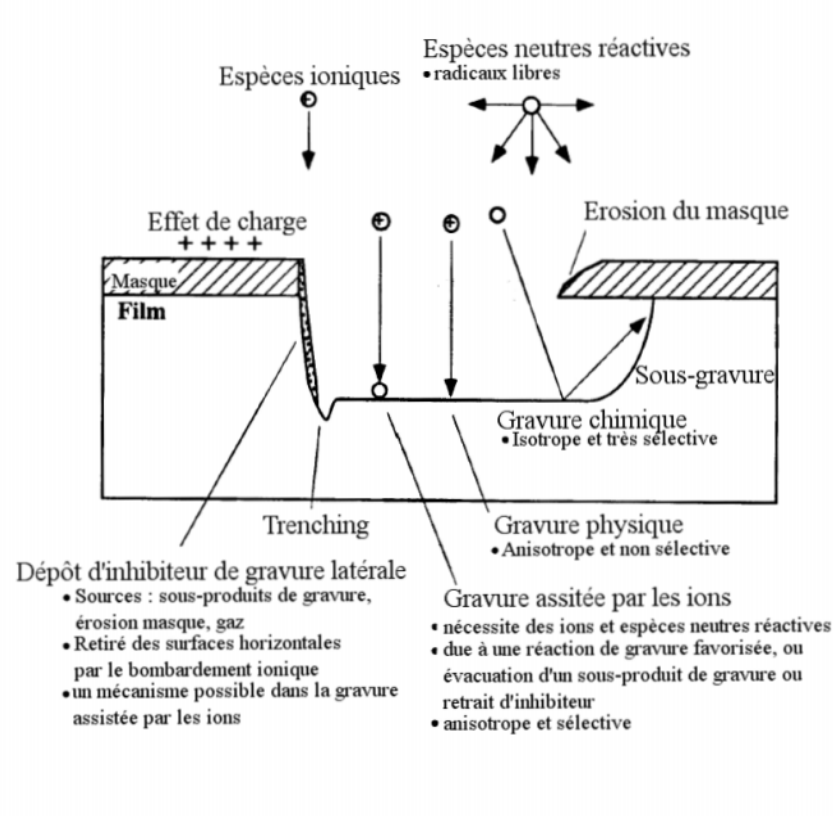


Fig. 3.16 – Résumé schématique des différents mécanismes intervenant dans une gravure RIE.

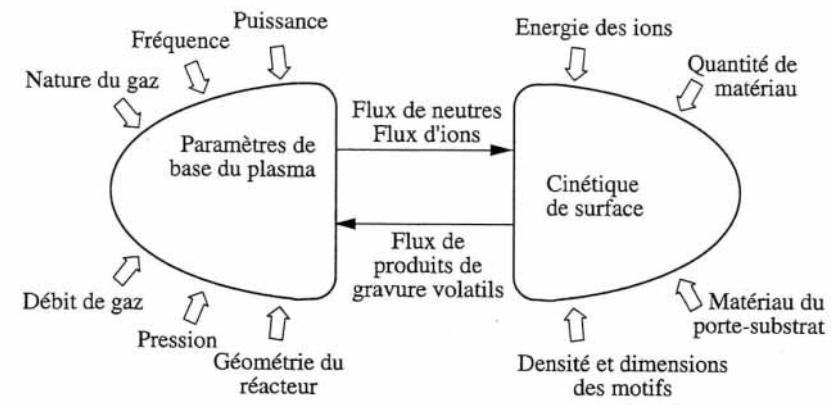
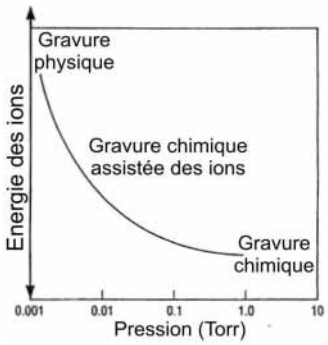


Fig. 3.17 – Problématique d'un procédé de gravure plasma. [8]

Paramètres réglables	Influence sur le plasma et l'interaction particules-surface	Conséquences sur la gravure
Température de la surface de l'échantillon	⇒ augmente avec le bombardement ionique, les réactions exothermiques... ⇒ est contrôlée par un système de thermalisation des échantillons via l'électrode porte-échantillon. ⇒ contrôle la cinétique des réactions chimiques et la cinétique d'adsorption-désorption en surface. *La vitesse d'une réaction chimique varie en fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius :* $$k(T) = A(T)\exp-(\frac{E_a}{RT}) \quad (3.5)$$ *où A est un paramètre faiblement dépendant de la température, E_a l'énergie d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfait.* ⇒ affecte peu le bombardement ionique en surface.	⇒ La *vitesse de gravure* augmente avec la température. ⇒ La *sélectivité* de la gravure entre 2 matériaux différents peut être notablement affectée par une variation de la température du fait que E_a de la loi d'Arrhenius dépend du matériau. ⇒ L'*anisotropie* est favorisée à basse température. En effet, dans ce cas, la gravure chimique spontanée et, par conséquent, la vitesse de gravure latérale, sont ralenties, alors que la gravure chimique assistée par les ions, et donc, la vitesse de gravure verticale, contrôlées par le flux d'ions, est peu modifiée par la température. ⇒ Inversement, l'isotropie est améliorée par une élévation de température du substrat qui favorise la gravure chimique. ⇒ Une température trop élevée du substrat peut avoir des conséquences néfastes sur les résultats de gravure : dégradation du masque de résine, rugosité des surfaces gravées...
Puissance (électrique)	⇒ délivrée par le générateur RF. ⇒ agit essentiellement sur la densité du plasma (densité électronique augmente avec la puissance), donc ⇓ sur la concentration en ions et en espèces réactives dans le plasma (via le taux de réaction)	***Une augmentation de la puissance électrique*** → intensifie le flux d'ions incidents sur la surface. → entraîne une forte augmentation de la tension d'auto-polarisation de la cathode et donc du flux et de l'énergie des ions qui bombardent la surface. (réacteurs de type diode RF à couplage capacitif) ⇓ Il en résulte une augmentation de la composante physique (pulvérisation) de la gravure RIE : *gain en anisotropie* et *perte en sélectivité* (érosion du masque). → provoque une augmentation de la vitesse de gravure chimique par l'augmentation de la concentration des espèces réactives. ⇛ Globalement, une augmentation de la puissance conduit à une augmentation de la vitesse de gravure.

Paramètres réglables	Influence sur le plasma et l'interaction particules-surface	Conséquences sur la gravure
Pression	⇒ est déterminée par le rapport entre le débit des gaz injectés dans le réacteur et la vitesse de pompage de l'enceinte (position de la vanne de laminage). ⇒ détermine le temps de résidence des espèces gravantes (par l'intermédiaire de la vitesse de pompage), agissant sur le temps dont elles disposent pour réagir avec la surface. ⇒ influence la fréquence de collisions électron-neutre (via le libre parcours moyen), et donc, la concentration en espèces chimiquement réactives du plasma (radicaux). ⇒ a un impact sur la quantité de collisions subie par les ions en traversant la gaine de charge d'espace cathodique, et donc, sur le flux, l'énergie et la dispersion angulaire, des ions incidents.  	⇒ Lorsque la pression augmente par modification de la vitesse de pompage, le temps de résidence[25]et, donc, la concentration en espèces chimiquement réactives augmentent, alors que le bombardement ionique en surface est faible (gaine collisionnelle et diminution de la tension d'auto-polarisation). Il en résulte une *gravure chimique*, *isotrope* et *sélective*. Dans ce cas, la *vitesse de gravure* dépend de la pression. ⇒ Lorsque la pression diminue, le rapport entre le flux d'ions incidents et le flux de neutres augmente, les ions incidents sont énergétiques (cf. suivant) et ont une faible dispersion angulaire (gaine non collisionnelle), tandis que la concentration en espèces réactives chimiquement est faible. Dans ce cas, la *gravure* est essentiellement *physique*, *anisotrope* et *non sélective*. ⇒ Pour les réacteurs de type diode RF à couplage capacitif, la diminution de la pression entraîne une forte augmentation de la tension d'auto-polarisation de la cathode (à cause de la condition d'égalité des flux d'ions et d'électrons) et donc, du flux et de l'énergie des ions qui bombardent la surface.
Composition gazeuse	⇒ choisi en fonction du matériau à graver avec lequel les espèces actives du plasma (molécules, atomes, radicaux) doivent réagir chimiquement, avec ou sans assistance ionique, en produisant un produit de réaction volatil dans les conditions de température et de pression du procédé. ⇒ doit également satisfaire les exigences de sélectivité par rapport au matériau du masque de gravure. ⇒ est associée avec des additifs pour satisfaire aux exigences (ci-dessus) et optimiser ainsi le procédé. (Liste et fonction des différents additifs dans [8, 11, 13])	⇒ Selon la nature de l'agent de gravure (rayon atomique), la contribution chimique conduit à une gravure plus ou moins anisotrope (cf. page 134). ⇒ Possibilité de jouer sur la composition du gaz introduit pour favoriser la formation (ou la destruction) de telle ou telle espèce, ou pour induire tel ou tel type de réaction, et modifier profondément la nature de l'interaction entre le plasma et la surface : *flexibilité* dans l'*anisotropie* et la *sélectivité* de gravure. ⇒ La proportion de chacun des gaz lors de la gravure joue un rôle dans la prépondérance de l'action physique ou chimique.

Paramètres réglables	Influence sur le plasma et l'interaction particules-surface	Conséquences sur la gravure
Débit des gaz	⇒ réglé à l'aide des débitmètres. ⇒ ajuste la composition du mélange gazeux du plasma : proportion relative de chaque espèce. ⇒ agit sur le temps de résidence des espèces (cf. p 130), en général celui-ci est grand devant le temps moyen entre deux collisions.	⇒ La *vitesse de gravure* présente un optimum pour une valeur particulière du débit qui dépend de la nature, de la pression (partielle) du gaz et des conditions de gravure. ⇒ Un flux excessif réduit le temps de résidence et peut entraîner une diminution de la quantité d'espèces réactives présentes dans le plasma. Inversement, un flux trop faible, donc un temps de résidence relativement long, peut entraîner un appauvrissement de la phase gazeuse en espèces réactive, par une consommation trop rapide due à des vitesses de réactions chimiques de surface trop grandes. [8] ⇒ La proportion relative de chaque espèce va favoriser plus ou moins les réactions possibles (dépôt ou gravure).

Tab. 3.5: Influences des paramètres expérimentaux de la RIE sur le plasma, l'interaction particules-surface et sur la gravure. [8, 9, 11]

Les variations de la puissance injectée dans le système influent à la fois sur l'énergie et sur le flux des ions assistant la gravure. Une hausse du flux d'ions, désirable pour augmenter les vitesses de gravure, nécessite d'augmenter la puissance afin d'accroître la densité électronique. Ceci se répercute simultanément par une hausse de l'énergie des ions (tension d'auto-polarisation) et peut être catastrophique pour certains procédés (perte de la sélectivité ou génération de défauts). C'est une des limitations principales de la RIE. C'est pour cette raison qu'il est difficile d'obtenir une gravure à la fois anisotrope et sélective. Pour y parvenir, il faut éviter les plasmas «énergétiques», nocifs pour la sélectivité, en «jonglant» sur les paramètres du tableau 3.5. Dans les plasmas de haute densité, la densité et l'énergie des ions peuvent être découplées en utilisant une source de puissance pour générer le plasma et une source de puissance indépendante pour polariser l'échantillon.

A l'issue de cette synthèse, on se rend compte qu'il est difficile de prévoir les conditions permettant d'atteindre notre objectif : les réactions sont complexes, l'action des facteurs se répercute sur plusieurs facteurs de qualité de la gravure...

Bien que la littérature apporte beaucoup d'informations, les procédés sont tellement délicats qu'ils ne sont pas reproductibles d'une enceinte à l'autre. Pour optimiser un procédé, il faut donc procéder à des tests préliminaires puis à des optimisations progressives (cf. section 3.3). Ceci permet de connaître le système. On peut ensuite envisager d'utiliser un moyen plus efficace, s'il est bien mené, un plan d'expériences (cf. section 3.4).

[25] Si la pression varie par la modification du débit pour une vitesse de pompage constante, le temps de résidence reste constant (cf. équation 3.4).

3.3 Premières optimisations de gravure

Cette section montre les résultats des premières optimisations, qui permettront par la suite la construction d'un plan d'expériences.
Au début, nous recherchions des conditions de gravure isotrope pour former des nano-cuvettes, et observer sur leur flanc des marches atomiques, comme il est possible de le faire dans des cuvettes micrométriques [30]. Malheureusement, lors des essais de recuit sous ultravide (cf. chapitre 4), nous avons constaté que les trous disparaissaient. Dans un premier temps, nous nous sommes aperçus que la surface, bien que nettoyée chimiquement, présentait encore une contamination. Pour éliminer cette contamination, il fallait recuire longtemps et à haute température, ce qui était fatal aux trous (annihilation). Par un procédé de nettoyage chimique, nous sommes parvenus à éliminer cette contamination de surface d'origine organique, produite par le procédé de RIE. Cependant, les trous, en proie au phénomène de diffusion atomique de surface, disparaissaient encore lors du recuit.
Afin d'augmenter leur «durée de vie» lors du recuit thermique, nous avons alors décidé de réaliser des trous de faibles diamètres mais profonds. C'est l'objectif des optimisations présentées dans la suite de ce chapitre. Pour graver profondément sans élargir le motif, il faut réunir des conditions de gravure sélectives et anisotropes. Nous nous heurtons alors au problème de la gravure RIE : la densité du flux d'ions ne peut pas être augmentée indépendamment de son énergie.

3.3.1 Gravures isotropes

En s'appuyant sur l'étude menée par A. Amara durant son stage de DEA, nous avons trouvé les conditions de gravure du tableau 3.6. Ces dernières ont permis de transférer des réseaux plus ou moins denses des structures suivantes : nano-cuvettes (cf. figure 3.18), nano-trous (cf. figure 3.19) et nano-piliers (cf. figure 3.20).

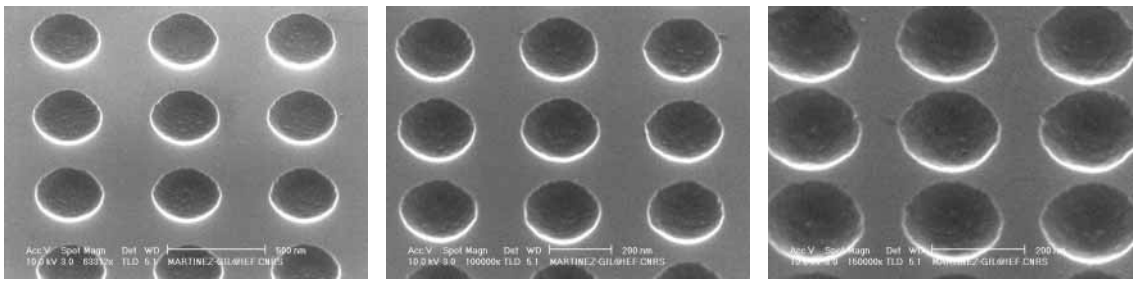
Etant données les conditions de gravures isotropes, les structures obtenues à partir des ouvertures circulaires du masque de résine ont la forme de cuvettes (cf. figure 3.18). Sur les photos, on peut remarquer la rugosité de leur surface qui peut être due à un phénomène de micromasquage (cf. p 140).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le motif *dot* permet d'obtenir, suivant la dose d'exposition (lors de la lithographie électronique), soit des ouvertures circulaires dans la résine, soit des piliers de résine inversée, soit un motif intermédiaire (ouverture avec pilier central). On retrouve ces possibilités après une gravure dans les conditions du tableau 3.6.
Pour de faibles doses (cf. figure 3.19), nous obtenons des réseaux de trous plus au moins denses, avec des trous de faibles diamètres, ≈ 34 nm étant le plus petit observé. L'observation de l'échantillon incliné permet de mettre en évidence sa forme hémisphérique, typique d'une gravure isotrope.
Pour de fortes doses (cf. figure 3.20), nous obtenons des réseaux de piliers de Si. Le profil de ces derniers montre clairement que la gravure est isotrope. Plus les piliers sont proches, plus la résine les séparant à tendance à s'inverser (cf. figures 3.20(h), 3.20(i), 3.20(j) et 3.20(k)), jusqu'à provoquer la fusion totale des piliers (cf. figure 3.20(l)). Cette couche de résine inversée, préservée par les conditions de gravure sélectives, au même titre que la résine non inversée et les piliers, gêne le transfert des piliers.

Comme ces conditions de gravures permettent une gravure sélective (persistance de la résine) et isotrope, on en déduit que le mécanisme de gravure prédominant est la gravure chimique spontanée.

Matériau gravé	Débit O_2 (sccm)	Débit SF_6 (sccm)	Débit CHF_3 (sccm)	Pression (Torr)	Puissance (W)	Temps de gravure (min)	Tension d'auto-polarisation (V)	Température (°C)
Si	10	45	0	0,1	30	1	55	20

TAB. 3.6 – Conditions de gravure du Si au travers d'un masque de PMMA : gravure isotrope et peu profonde des premiers échantillons. sccm est la notation américaine pour exprimer un débit : 1 sccm=1cm^3.min^{-1}



(a) $\Delta = 600$ nm (b) $\Delta = 400$ nm (c) $\Delta = 300$ nm

FIG. 3.18 – Images MEB de réseaux de cuvettes de diamètre programmé égal à la moitié de la distance centre-à-centre les séparant, lithographiés avec la même dose de 375 μC/cm^2 (spot 1) et gravés avec les conditions de gravure du tableau 3.6.

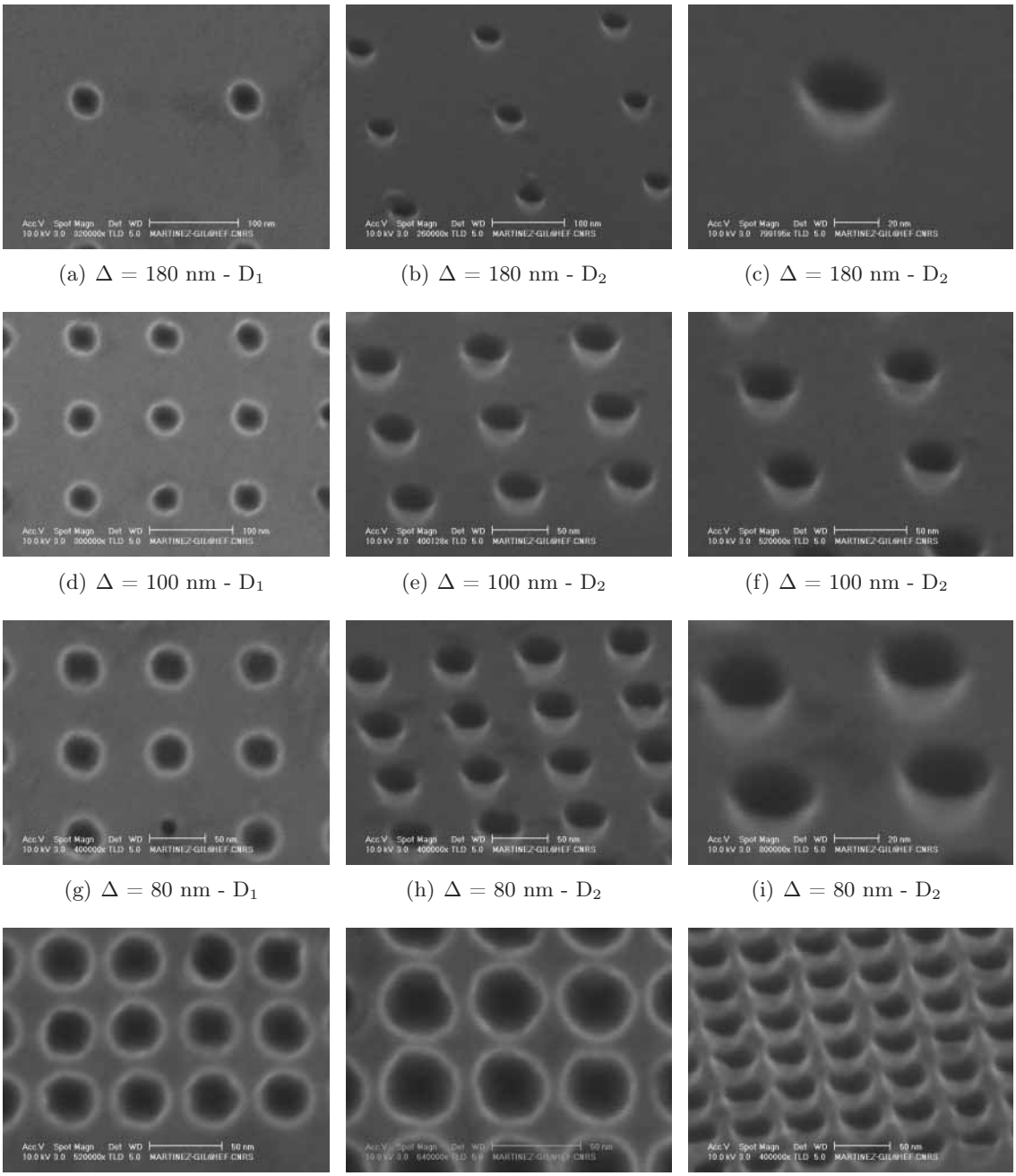
A ce stade, la contamination de surface persistante et leur faible volume font que les trous ne résistent pas au recuit sous ultravide (cf. Chapitre 4). Pour augmenter leur résistance à cette étape après un parfait nettoyage de la surface, il faut réaliser des réseaux de trous profonds et de faibles diamètres. C'est ce que nous allons tenter de faire lors des prochaines optimisations.

3.3.2 Evolution des conditions de gravure vers l'anisotropie

Afin de trouver les conditions permettant de reproduire les motifs du masque de résine dans le Si, nous avons effectué de nombreux tests en utilisant des conditions déduites de tests précédents ou des conditions inspirées d'articles. Toutes n'ayant pas abouti, nous allons décrire notre démarche dans ses grandes lignes.

Pour obtenir des conditions de gravure anisotropes, nous avons progressivement modifié les conditions de gravure isotropes précédentes. Dans un premier temps, nous avons diminué le débit de O_2 afin de réduire la gravure de la résine. Sachant que la pression influence beaucoup le profil de gravure par l'intermédiaire du bombardement ionique, nous avons diminué la pression pour évoluer vers des conditions de gravures anisotropes (augmentation de la tension d'auto-polarisation). A l'issue de quelques essais, les constatations sont les mêmes. Les photos des structures obtenues (cf. figures de 3.22(a) à 3.22(c)) montrent que les trous ne sont plus circulaires mais carrés et que leur dimension latérale a notablement augmenté par rapport aux motifs initialement définis dans le masque. Ces deux manifestations sont représentatives d'une érosion du masque de résine, essentiellement provoquée par le bombardement ionique. Comme elle entraîne une consommation précoce du masque de résine, l'érosion de ce dernier limite la profondeur qu'il est possible de graver.

Dans un deuxième temps, pour que le masque résiste plus longtemps, nous avons décidé d'aug-



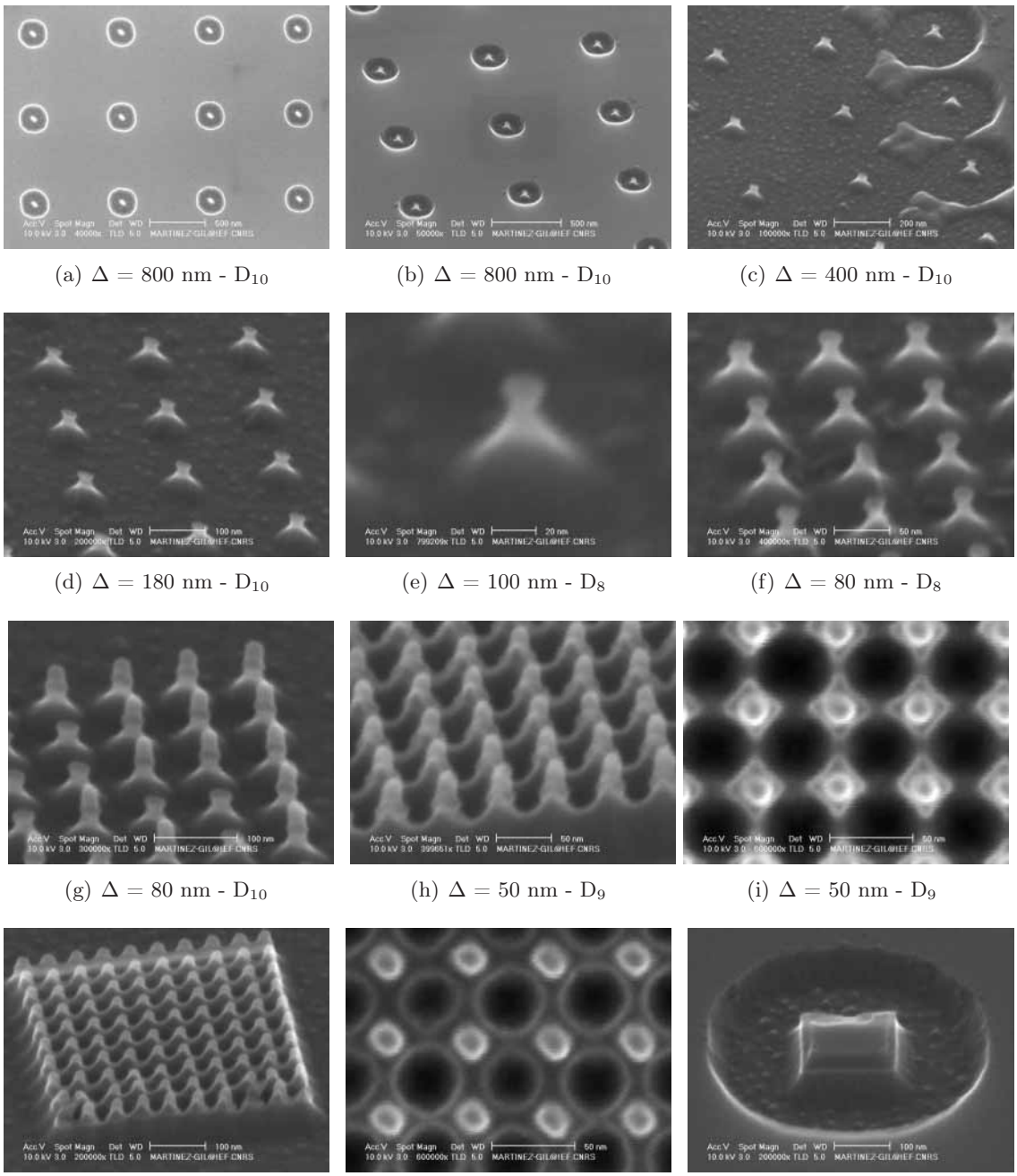
(a) $\Delta = 180$ nm - D_1 (b) $\Delta = 180$ nm - D_2 (c) $\Delta = 180$ nm - D_2

(d) $\Delta = 100$ nm - D_1 (e) $\Delta = 100$ nm - D_2 (f) $\Delta = 100$ nm - D_2

(g) $\Delta = 80$ nm - D_1 (h) $\Delta = 80$ nm - D_2 (i) $\Delta = 80$ nm - D_2

(j) $\Delta = 50$ nm - D_1 (k) $\Delta = 50$ nm - D_2 (l) $\Delta = 50$ nm - D_2

FIG. 3.19 – Images MEB de réseaux de trous (*dots*) espacés d'une distance centre-à-centre variable, lithographiés avec différentes doses et gravés avec les conditions de gravure du tableau 3.6. D_1= 0,0018 fC ; D_2= 0,0022 fC (spot 1).



(a) $\Delta = 800$ nm - D_{10} (b) $\Delta = 800$ nm - D_{10} (c) $\Delta = 400$ nm - D_{10}

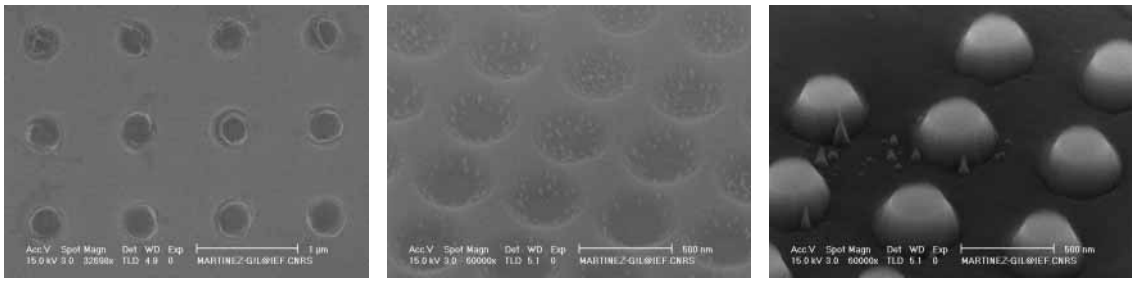
(d) $\Delta = 180$ nm - D_{10} (e) $\Delta = 100$ nm - D_8 (f) $\Delta = 80$ nm - D_8

(g) $\Delta = 80$ nm - D_{10} (h) $\Delta = 50$ nm - D_9 (i) $\Delta = 50$ nm - D_9

(j) $\Delta = 50$ nm - D_{10} (k) $\Delta = 50$ nm - D_{10} (l) $\Delta = 20$ nm - D_7

FIG. 3.20 – Images MEB de réseaux de *dots* avec une distance centre-à-centre différente, lithographiés avec différentes doses (D_7 à D_{10}), et gravés suivant les conditions du tableau 3.6. Pour les structures assez distantes, la dose D_x contribue à inverser la résine au centre des ouvertures. Au fur et à mesure qu'elles se rapprochent, les effets de proximité s'intensifient : seuls les piliers persistent, jusqu'à l'inversion de la résine entre les piliers. D_7= 0,1 fC ; D_8= 0,7 fC ; D_9= 0,9 fC ; D_{10}= 1,1 fC (spot 1).

menter son épaisseur : passage du PMMA A6 (400 nm) au PMMA A10 (2000 nm). La résine épaisse offre la possibilité de graver plus longtemps, donc normalement plus profondément. Mais, du fait de l'augmentation du temps de gravure, elle s'échauffe et se déforme ; ce qui donne des résultats peu satisfaisants. Pour minimiser l'échauffement, l'accumulation de charges électriques et, donc la déformation de la résine, nous avons séquencé la gravure en période de quelques minutes (cf. figures de 3.22(f) à 3.22(i)). Après avoir optimisé les conditions, nous obtenons les structures visibles sur les figures 3.22(j) et 3.22(k). Le trou obtenu est bien circulaire, par contre, son facteur de forme ne dépasse pas 1. En effet, le facteur de forme du motif de résine est tel, que les espèces gravantes n'atteignent pas la surface avant que le facteur de forme du motif de résine le leur permette, après érosion partielle du masque.
Nous avons testé également le SiO_2 en tant que masque. Il appartient à la catégorie des masques durs, plus résistants au bombardement ionique, nécessaire à une gravure anisotrope, que les masques de résine. L'inconvénient de cette option est qu'elle nécessite 2 étapes de gravures : une, pour transférer les motifs de résine dans la couche de SiO_2, et l'autre, pour reproduire les motifs du SiO_2 dans le Si. Ceci implique un risque supplémentaire de détérioration de la résolution. La 1ère partie du transfert utilise des procédés à base de CHF_3. Ce gaz provoque généralement une polymérisation importante sur les surfaces (cf. image 3.21(a)). Malencontreusement, ces essais ont dû être stoppés à cause d'un problème de contamination de la chambre qui provoquait systématiquement du micromasquage[26] : cf. images 3.21(b) et 3.21(c).
Au cours de cette optimisation, nous nous sommes brièvement intéressés à la méthode du «*black silicon*» applicable au plasma à base de $SF_6/O_2/CHF_3$. Cette méthode permet de déterminer les conditions de gravure (puissance, pression, composition gazeuse...) pour obtenir des tranchées profondes à flancs verticaux. Le protocole de cette méthode repose sur un solide raisonnement clairement détaillé dans [27]. Nous l'avons testée et les résultats que nous avons obtenus n'ont pas été concluants.

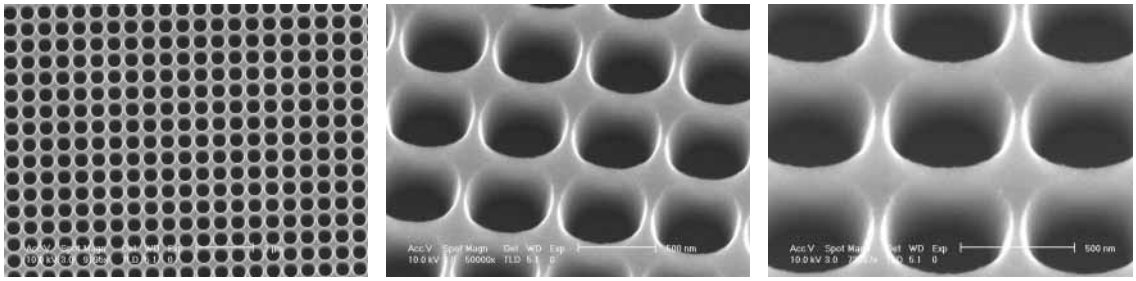


(a) (b) (c)

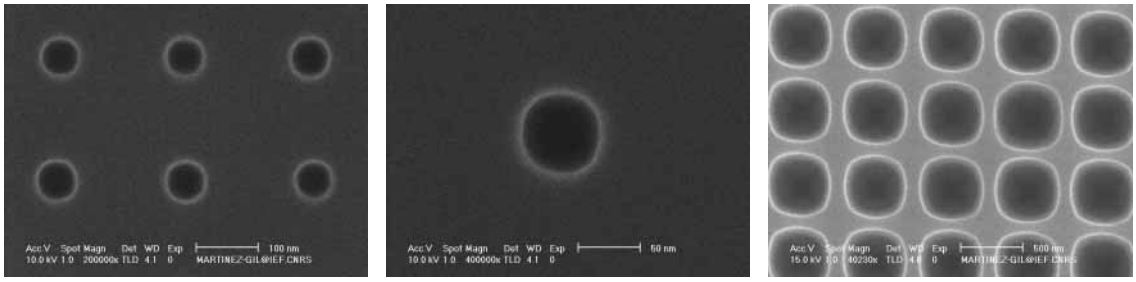
Fig. 3.21 – Images MEB de différentes conditions de gravure. (a) Contamination de la surface lors du transfert des motifs de résine vers la couche de SiO_2. (b) et (c) Effet de micromasquage lors de la gravure du Si au travers du masque de SiO_2.

Ces différentes optimisations montrent qu'il est difficile de graver des trous avec un facteur d'aspect supérieur à 1, sans entamer le masque de PMMA. En effet, les paramètres qui permettent la conservation du masque (gravure sélective) limitent le bombardement ionique et empêchent ainsi une gravure profonde. Chaque amélioration d'un critère de qualité de la gravure se répercute par la détérioration d'un autre critère. En règle générale, la recherche de conditions de gravure sélective et anisotrope est donc critique et délicate ; parfois l'action sur un paramètre peut avoir

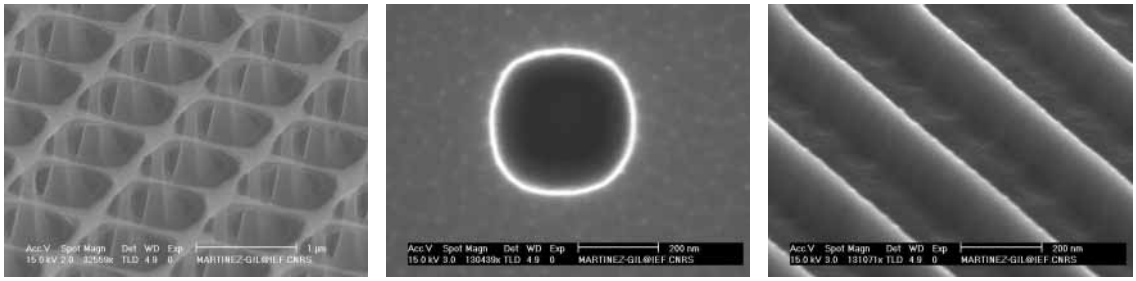
[26]Problème rencontré par plusieurs utilisateurs simultanément, ne provenant donc pas de nos conditions.



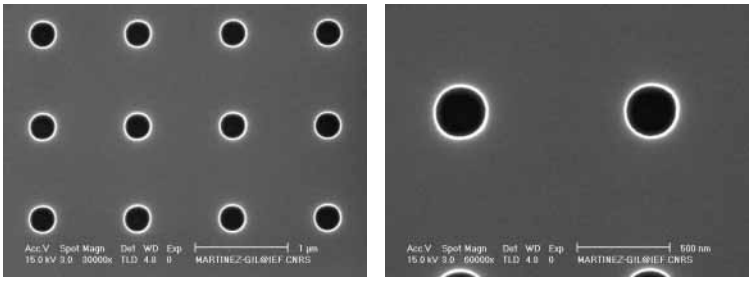
(a) PMMA A6 - conditions 0 (b) PMMA A6 - conditions 0 (c) PMMA A6 - conditions 0



(d) PMMA A6 - conditions 1 (e) PMMA A6 - conditions 1 (f) PMMA A10 - conditions 1



(g) PMMA A10 - conditions 1 (h) PMMA A10 - conditions 1' (i) PMMA A10 - conditions 1'



(j) PMMA A10 - conditions 2 (k) PMMA A10 - conditions 2

FIG. 3.22 – Images MEB de différentes conditions de gravure du Si. Conditions non optimisées → conditions 0, conditions en cours d'optimisation → conditions 1, conditions optimisées → conditions 2.

des effets inattendus sur la gravure. Cette constatation nous a donc poussés à mieux connaître le fonctionnement de notre système pour trouver de manière efficace les conditions recherchées. L'outil capable de répondre à ces attentes est le plan d'expériences.

3.4 Optimisation des conditions de gravure par un plan d'expériences

Pour optimiser un procédé, on s'intéresse généralement à plusieurs grandeurs qu'il est essentiel d'introduire :

- Les variables qui agissent directement sur le procédé sont appelées facteurs. On distingue 2 catégories de facteurs :
  - les *facteurs contrôlés* ou *internes* que l'on peut contrôler et sur lesquels on peut agir.
  - les *facteurs bruits* ou *externes* que l'on subit. Ce sont des variables perturbatrices difficilement maîtrisables. Un plan d'expériences permet généralement de s'en affranchir en diminuant ou en supprimant leurs effets.
- Les valeurs données à un facteur contrôlé au cours des différents essais sont qualifiées de niveaux.
- Les caractéristiques, aussi appelées critères de qualité, permettent d'étudier l'évolution du procédé suivant les niveaux des facteurs. Leur amélioration constitue souvent l'objectif de l'expérimentation.
- Un facteur a un effet sur une caractéristique à optimiser si un changement de son niveau la modifie significativement.
- La réponse est la valeur de la caractéristique mesurée au terme de chaque essai pour connaître l'effet des niveaux des facteurs testés.
- Il y a interaction entre 2 facteurs lorsque l'effet de l'un dépend du niveau de l'autre. [31]

Les essais de mise au point d'un procédé visent à trouver les paramètres expérimentaux (ou facteurs) permettant d'obtenir les performances désirées. Ces essais peuvent être réalisés suivant 2 méthodes d'expérimentation :

les expérimentations ne faisant varier qu'un facteur à la fois

La démarche habituelle est de modifier un seul paramètre à la fois :

- On fixe le niveau de toutes les variables sauf une et on mesure la réponse de la variable non fixée en fonction de plusieurs valeurs. Finalement, on peut établir une courbe montrant l'évolution de la réponse en fonction de la variable. Pour étudier les autres variables, il faut recommencer ce type d'expérience pour chacune. Le nombre d'expériences nécessaire dans ce cas est égal au (nombre de niveaux testés par variable)$^{nombre\ de\ facteurs}$, soit $2^6 = 64$ pour 2 niveaux testés pour 6 facteurs. Le nombre d'expériences devenant très vite prohibitif, il faut souvent envisager de réduire soit le nombre de niveaux, soit le nombre de facteurs, au détriment de la précision de l'étude. [32] Et/ou,
- On procède à tâtons, de manière intuitive, afin de trouver progressivement les bonnes conditions. Chaque nouvel essai découle des observations faites lors du ou des essais précédents. C'est plus ou moins ce que nous avons fait jusqu'à maintenant. Dans ce cas, il est impossible de prévoir combien d'essais seront nécessaires ni s'ils seront finalement couronnés de succès. En effet, la succession d'expériences, basée sur les résultats des précédents essais, est menée sans méthodologie, sans plan d'expérimentation clairement préétabli.

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle n'est pas fiable. En effet, elle suppose que les effets des facteurs sont toujours indépendants les uns des autres et qu'il n'y a jamais de perturbation durant les essais. Plus exactement, chaque valeur de chacun des paramètres n'est testée que dans une seule configuration des autres paramètres. Cette méthode excluant la possibilité que plusieurs facteurs puissent interagir, lorsqu'on réglera chacun des facteurs au niveau jugé le meilleur pour l'objectif à atteindre, on aura très peu de chance d'obtenir

les résultats escomptés. Il est possible d'aboutir plus efficacement à de meilleurs résultats, en bâtissant des plans d'expériences. [31]

les expérimentations avec un plan d'expériences, *Design Of Experiments (DOE)*
Contrairement à la méthode classique (précédente), les niveaux de tous les facteurs sont modifiés simultanément à chaque expérience, mais de manière programmée et raisonnée. Ceci présente de nombreux avantages : diminution du nombre d'essais, nombre de facteurs étudiés suffisant, détection des interactions entre facteurs, détection des niveaux optimaux, meilleure précision sur les résultats[27], optimisation des résultats et modélisation des résultats. Les plans d'expériences permettent ainsi l'étude de nombreux facteurs avec un nombre d'essais raisonnable. *Un plan d'expériences est une suite d'essais entièrement organisée à l'avance visant à déterminer, en un minimum d'essais et avec un maximum de précision, l'influence des différents paramètres possibles sur les propriétés qui nous intéressent, afin d'optimiser les performances du système étudié [31].*

Face aux difficultés rencontrées dans la section précédente, nous avons choisi cette dernière option afin de trouver les conditions de gravure optimales des nano-trous. Comme nous n'avions aucune connaissance dans le domaine des plans d'expériences, nous nous sommes aidés des livres [31–36] pour mettre en place, réaliser et analyser les résultats du plan d'expériences, non sans risques.

3.4.1 Introduction aux plans d'expériences : la méthode Taguchi

Développés au siècle dernier par R.A. Fisher (chercheur en agronomie) et J. Hadamard (mathématicien), les plans d'expériences reposent essentiellement sur des expérimentations multifactorielles[28] et sur un traitement statistique des résultats par l'analyse de la moyenne et de l'écart-type[29] des caractéristiques étudiées. L'influence de chacun des facteurs est ainsi estimée et permet de prévoir les résultats dans le domaine testé pour une certaine combinaison de facteurs. Du fait de leur caractère trop théorique et de leur complexité de mise en œuvre, les plans d'expérience n'ont toutefois pas été immédiatement utilisés dans le domaine de l'expérimentation.

G. Taguchi a contribué à la vulgarisation et à l'amélioration des techniques de plans d'expériences.
Il a notamment réuni une panoplie de *plans standards*[30] auxquels est associé un mode d'emploi permettant de les adapter aux besoins réels. Une grande partie du traitement statistique est ainsi simplifiée. La construction des plans et leur utilisation sont plus accessibles.
Les plans d'expériences selon Taguchi s'inscrivent dans une logique d'amélioration de la qualité : *atteindre l'objectif tout en minimisant la dispersion*[31] (augmentation de la robustesse[32]). Les facteurs à l'origine de la dispersion sont les facteurs bruits, dont les causes ne sont pas toujours identifiées et sur lesquelles il est donc quasiment impossible d'agir. C'est pour cette raison que la démarche Taguchi vise à minimiser l'impact de ces facteurs plutôt que d'essayer d'éliminer leur cause : identification des combinaisons de paramètres qui réduisent les effets des causes, sans s'attaquer directement à celles-ci. La recherche des bons niveaux de valeurs à donner aux facteurs contrôlés s'effectue de façon expérimentale afin que le procédé à optimiser :

[27] Dans le cadre d'une expérience de pesée de 2 objets, Hotelling a fait remarquer que, pour un même nombre d'essais, il était possible d'obtenir une meilleure précision à condition de faire participer les 2 objets à chaque pesée : intervention de tous les facteurs à chaque essai. L'erreur de mesure passe ainsi de σ à $\sigma/\sqrt{2}$. [32]

[28] On fait varier tous les facteurs simultanément.

[29] Mesure statistique de la dispersion des mesures.

[30] Disponibles auprès de l'*American Supplier Institute*.

[31] Etalement des valeurs mesurées autour d'une valeur centrale correspondant à la moyenne arithmétique.

[32] Qualifie les procédés donnant une faible dispersion de leurs caractéristiques malgré les fluctuations engendrées par les bruits.

– respecte les performances désirées et,
– soit robuste, c'est à dire insensible aux facteurs bruits.

Alors que la méthode classique des plans d'expériences ne considère que les valeurs moyennes des caractéristiques à optimiser, les plans Taguchi traitent à la fois la moyenne et la variabilité de ces valeurs. Ils utilisent pour cela un indicateur de performance, le *rapport signal/bruit*, qui prend en compte simultanément

– la valeur à atteindre
– la variabilité indésirable de cette valeur (le bruit), à combattre.

L'utilisation de cet indicateur de performance permet de trouver la combinaison des niveaux de facteurs contrôlés qui s'avère la plus insensible aux facteurs de bruits, celle présentant le plus grand rapport signal/bruit. L'élimination des effets parasites est ainsi possible sans en supprimer la cause.

En s'appuyant sur ce *rapport signal/bruit*, G. Taguchi a mis au point un concept qui permet l'évaluation du coût de la qualité, la *fonction perte de qualité*.

Après cette présentation avantageuse des plans d'expériences selon Taguchi, passons à la mise en place de notre plan.

3.4.2 Mise en place du plan d'expériences (1ère à 3ème étapes)

Le plan d'expériences va nous permettre :

– une acquisition progressive des connaissances,
– de réduire le nombre d'expériences,
– d'obtenir une meilleure précision sur les résultats.

Un plan d'expériences peut s'avérer très efficace ou décevant suivant l'usage qu'on en fait. Pour réussir le plan d'expériences et, ainsi, obtenir le maximum d'informations avec le maximum d'efficacité en un minimum d'essais expérimentaux, il faut donc suivre rigoureusement la démarche et appliquer les consignes, données dans [31–33, 36]. Malgré tout, on n'est jamais à l'abri d'une erreur (oubli de considérer un facteur influent ou une interaction non négligeable...). En effet, même si le plan d'expériences est une technique utile et puissante, sa mise en place, la maîtrise de l'expérimentation et la responsabilité des conclusions restent entre les mains de l'expérimentateur. Le succès du plan d'expériences dépendant essentiellement de sa préparation, il ne faut pas négliger cette phase.

La mise en place du plan d'expériences s'effectue par une série d'étapes incontournables que nous allons brièvement illustrer avec le cas étudié :

1. Définition de l'objectif et des moyens
2. Synthèse du savoir-faire
3. Construction du plan
4. Conduite des essais
5. Analyse et interprétation des résultats
6. Validation des résultats
7. Mise en œuvre et suivi

Aucune de ces étapes ne doit être négligée ou erronée, sinon, c'est le plan complet qui en subit les conséquences. Dans cette sous-section, nous aborderons les 3 premiers points. Les autres points seront développés dans les sous-sections suivantes.

Les différentes gravures déjà réalisées constituent une étude préalable et vont nous être utiles pour déterminer les facteurs pertinents, les niveaux à tester et les sources de bruit.

1. Définition de l'objectif et des moyens

Le problème qui nous pousse à réaliser ce plan d'expériences va déterminer l'objectif à atteindre. En effet, nous avons constaté qu'il était difficile d'optimiser les conditions de gravure du silicium au travers du masque de PMMA par rapport à nos exigences :

- conservation des dimensions et des formes des motifs du masque de résine (transfert fidèle),
- facteur de forme (ou d'aspect) supérieur à 1 afin que les trous résistent au recuit sous ultravide (cf. chapitre 4),
- reproductibilité de la gravure,
- uniformité de la gravure sur l'ensemble de la surface,
- contamination et détérioration minimales de la surface.

Cette liste montre l'objectif que nous souhaitons atteindre : *optimisation des conditions de gravure RIE des motifs nanométriques dans le silicium, au travers d'un masque de PMMA, afin de satisfaire toutes les exigences, les 2 premières en particulier.* Ceci implique que les conditions de gravure optimisées doivent conserver le masque de résine tout en permettant une gravure fidèle et profonde.

Il nous faut maintenant choisir les caractéristiques traduisant cet objectif et les moyens disponibles pour les mesurer. En se basant sur les 2 premières exigences, nous remarquons que les principales caractéristiques à optimiser sont les dimensions des motifs gravés (cf. sous-section 3.4.4), sans oublier, les dimensions du masque de résine. Ceci revient à tenir compte de :

- l'épaisseur de résine restante et le diamètre des trous qui y sont définis. Plus le masque résiste aux conditions de gravure, plus il permet de graver :
  - profondément grâce au maintien d'une épaisseur suffisante de résine, critère à maximiser,
  - fidèlement par la conservation des dimensions des motifs, critère ciblé.
- les dimensions horizontales (diamètre, largeur...) : critère ciblé, i.e. devant être égal aux dimensions de l'ouverture définie dans la résine, ou à minimiser,
- la profondeur : critère à maximiser.

Pour les mesurer après chaque essai, nous effectuerons des observations de la surface et de la section de l'échantillon avec un microscope électronique à balayage (MEB).

De manière générale, il faut choisir des critères qui agissent sur l'énergie du système étudié [31] et faire en sorte que les moyens de les mesurer soient suffisamment précis. Il est notamment préférable d'obtenir une réponse quantitative plutôt que qualitative à l'issue d'un essai. De plus, il est conseillé d'effectuer plusieurs mesures pour correctement estimer la moyenne et la variabilité (rapport signal/bruit) des résultats relatifs à un essai.

2. Synthèse du savoir-faire

Après avoir identifié les réponses que nous allons étudier, cette synthèse du savoir-faire s'effectue en plusieurs étapes :

- *Recensement des facteurs pouvant influencer les caractéristiques étudiées* : le tableau 3.7 liste les facteurs contrôlés dont les dimensions des motifs gravés peuvent dépendre.
  Afin de se focaliser uniquement sur la gravure, nous avons décidé de fixer les facteurs relatifs à la lithographie (résine, épaisseur de résine et substrat, motif...). Ainsi, comme les échantillons pour le plan auront les mêmes caractéristiques initiales, il sera possible de les comparer après les essais (pas de problèmes d'effet de charge...).
  Parmi les paramètres habituels contrôlant une gravure RIE (pression, puissance, débit de gaz... cf. sous-section 3.2.2), nous avons trouvé pertinent de fixer le temps de gravure à 2 minutes. En effet, ce dernier n'influence pas les phénomènes mais plutôt leur ampleur.

Liste des facteurs	Intervention dans le plan	Valeurs des niveaux		Intéractions étudiées				
Matériau du masque	*constant*	PMMA A6						
Epaisseur du masque	*constant*	~ 440 nm						
Matériaux gravé	*constant*	Si						
Gaz et débit								
O2 (sccm)	*2 niveaux*	***O1***	***O2***	O_S_	O_C_	O_O/F		O_T_
		0	10					
SF6 (sccm)	*2 niveaux*	***S1***	***S2***	O_S_				
		5	45					
CHF3 (sccm)	*2 niveaux*	***C1***	***C2***		O_C_			
		0	25					
Pression (Torr)	*à lire*							
Position vanne de laminage	*2 niveaux*	***O***	***F***			O_O/F	P_O/F	
		ouverte	fermée					
Puissance (W)	*2 niveaux*	***P1***	***P2***				P_O/F	
		20	60					
Tension d'autopolarisation (V)	*à lire*							
Temps de gravure	*constant*	2'						
Température (°C)	*2 niveaux*	***T1***	***T2***					O_T_
		-10	40					

Tab. 3.7 – Tableau récapitulant les facteurs contrôlés choisis et leurs niveaux ainsi que les interactions étudiées. Le _ remplace l'indice correspondant au niveau 1 ou 2.

Le fait de fixer la durée de gravure va ainsi nous permettre d'évaluer et de comparer les vitesses des phénomènes de gravure mis en jeu.
La pression dépend du débit des gaz injectés dans le réacteur et de la vitesse de pompage de l'enceinte (position de la vanne de laminage). Pour s'affranchir de cette interaction, nous avons choisi comme facteur la position de la vanne de laminage. Elle commandera en partie la pression de l'enceinte qui sera donnée par l'affichage du capteur de pression.
La tension d'auto-polarisation sera aussi lue et nous permettra d'évaluer le bombardement ionique sur la surface.

– *Identification des interactions susceptibles d'exister* : lorsque l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre, il y a interaction entre les 2 facteurs. Le traitement des interactions constitue l'un des aspects importants de l'application des plans d'expériences. Dès qu'elles existent, il est intéressant de les prendre en compte afin d'éviter les associations néfastes et de bénéficier de combinaisons favorables. Le tableau 3.7 montre les interactions qu'il nous semble pertinent d'étudier dans notre plan d'expériences. Ces interactions pouvant être responsables des difficultés d'optimisation du procédé que nous avons rencontrées, leur étude nous paraît indispensable. De plus, elles peuvent nous aider à comprendre des phénomènes et à identifier les mécanismes qui influencent les caractéristiques étudiées (dimensions...).
Les interactions que nous avons choisies de prendre en compte sont :
  · les interactions entre les gaz, O_2-SF_6 et O_2-CHF_3. Elles indiquent si les gaz concernés sont engagés dans les mêmes réactions : gravure, formation d'une couche de passivation... On sait, par exemple, que l'ajout d'une faible quantité d'O_2 dans un plasma de SF_6 tend à augmenter la concentration en atomes F [11] et entraîne ainsi une augmentation de

la vitesse de gravure des matériaux gravés par le fluor, en l'occurrence le silicium et la résine.

· l'interaction entre le débit de O_2 et la pression (position de la vanne de laminage) informe sur l'influence du temps de résidence : vitesse de gravure...

· l'interaction entre la pression (position de la vanne de laminage) et la puissance permet d'évaluer leur dépendance mutuelle. En effet, il est connu que, dans un réacteur comme le nôtre, ces 2 facteurs agissent simultanément sur le flux et l'énergie des ions bombardant la surface, via la tension d'auto-polarisation.

· l'interaction entre le débit de O_2 et la température de la surface de l'échantillon donne une indication sur la cinétique des réactions chimiques et la cinétique d'adsorption-désorption en surface de l'O_2. De plus, on sait que l'anisotropie d'une gravure du Si peut ainsi être améliorée par l'addition d'oxygène dans un plasma SF_6, en opérant à basse température (généralement pas très adapté au masque en résine) [9].

Le nombre et la nature des interactions qu'il est possible d'étudier est restreint par la table d'expériences (cf. construction du plan) que nous allons choisir. Nous aurions, par exemple, souhaité étudier l'interaction entre le SF_6 et le CHF_3, le premier gravant le Si et le second passivant ses flancs (adapté au masque de résine) [9].

Suivant la caractéristique étudiée, l'impact de chaque interaction différera.

– *Dissociation des facteurs principaux des facteurs bruits* : les facteurs contrôlés sont listés dans le tableau 3.7. En ce qui concerne les facteurs bruits, il n'est pas toujours évident de tous les recenser : peu ou pas de variations des conditions environnementales (car essais réalisés en salle blanche), pollution persistante de la chambre de RIE malgré un nettoyage systématique... L'avantage à l'issue du plan d'expériences est que leur impact sur le procédé (dispersion des résultats) peut être normalement minimisé même s'ils n'ont pas été clairement identifiés.

– *Détermination des niveaux (nombre et valeurs), du domaine d'étude pour chacun des facteurs* : le tableau 3.7 fournit les niveaux que nous avons choisis pour chaque facteur contrôlé. Leur détermination s'est effectuée grâce à la connaissance acquise lors des précédentes gravures. Nous avons longuement hésité sur le nombre de niveaux à tester. Bien que l'utilisation de trois niveaux donne généralement un bon aperçu de l'effet du paramètre et permette ainsi une étude phénoménologique (non-linéarité, par exemple), elle rend plus compliquée la compréhension des interactions et augmente le nombre d'essais. Nous avons donc opté pour 2 niveaux afin de mettre en évidence et bien comprendre l'intervention des interactions. En ce qui concerne les niveaux de facteurs, leur écart doit être suffisant pour produire des effets observables si le facteur a une influence. Il semblerait que la meilleure précision soit obtenue lorsque les points expérimentaux sont aux extrémités du domaine expérimental[33] [32]. C'est ce que nous avons fait en choisissant les niveaux des facteurs aux extrémités de notre champ de connaissance de la RIE.

Le choix des facteurs concerne donc leur nature, leur nombre, leur indépendance respective et les niveaux auxquels il faut les tester.

De façon générale, les facteurs à tester doivent être en relation directe avec l'énergie utilisée dans le système étudié, tout comme le choix des critères de qualité [31]. Les facteurs qui accroissent, consomment ou transforment cette énergie peuvent sans aucun doute influencer les résultats obtenus.

[33]Le choix des niveaux de facteurs à tester joue un rôle décisif dans le succès d'une expérimentation. Le plus souvent, ils doivent être ni trop proches ni trop éloignés. S'ils sont trop proches et que leurs effets sont faibles, le risque est de déduire à tort que le facteur n'est pas influent.

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

TAB. 3.8 – Table de Taguchi L_{16}. [37]

Les nombres de facteurs, de niveaux et d'interaction testés doivent s'adapter aux tables standards de Taguchi disponibles (cf. construction du plan) : leur choix définitif sera conditionné et confirmé par le choix de la table. Bien que cette synthèse du savoir-faire soit présentée de manière synthétique, elle est issue d'un long travail de réflexion basé sur les expériences déjà menées, la littérature, des discussions...
Le réglage des facteurs doit être si possible indépendant les uns des autres. En tout cas, chaque facteur doit pouvoir être réglé à ces niveaux de test quelle que soit la configuration des autres facteurs.
Dans une expérimentation, plus on teste de facteurs, plus on accroît les chances de trouver les facteurs influents, et mieux on assure la reproductibilité des résultats. L'optimisation recherchée résulte de l'équilibre des niveaux des différents facteurs du système étudié. Le processus devient naturellement insensible aux bruits grâce à la conjonction des effets de ces facteurs. Cet équilibre est d'autant plus consolidé que le nombre de facteurs testés augmente [31].

3. Construction du plan

Cette étape consiste à traduire toute la réflexion élaborée jusqu'à maintenant, en un outil exploitable pour mener notre expérimentation. Nous allons ainsi faire en sorte d'adapter notre problème à la méthodologie des plans d'expériences, en établissant un plan qui sera le reflet de notre réflexion et le support de notre expérimentation.

Dans ce but, nous allons utiliser une table. Servant à construire des plans d'expériences, la table est un outil mathématique pur qui se présente sous la forme d'un tableau matriciel (cf. tableau 3.8) : les colonnes sont associées aux facteurs testés ou à leur interaction, et chaque ligne correspond à un essai à réaliser et donne les niveaux à tester des différents facteurs. Il en existe 2 types :

– les plans factoriels complets. Ils étudient toutes les combinaisons possibles des niveaux de

facteurs et sont ainsi théoriquement parfaits. Par contre, ils nécessitent un grand nombre d'essais ((nombre de niveaux testés par facteur)$^{nombre\ de\ facteurs}$).

– les plans factoriels fractionnaires. Un plan factoriel fractionnaire est une fraction d'un plan factoriel complet ayant conservé la propriété d'orthogonalité[34] des colonnes. Du fait que certains essais des plans factoriels complets apportent moins d'informations que d'autres, les plans factoriels fractionnaires ont été mis au point pour regrouper uniquement les essais les plus instructifs et ainsi réduire considérablement le nombre d'essais à effectuer. L'expérimentation devient donc plus efficace. La construction de ces plans n'étant pas à la portée des non-spécialistes [32] (propriété d'orthogonalité du plan à respecter...), des matrices d'expériences standards sélectionnées par G. Taguchi permettent de faire face à la plupart des situations. Il faut bien comprendre que pour obtenir une information utile tout en diminuant le nombre d'essais, il a fallu faire des hypothèses simplificatrices. Ces hypothèses sont utiles et même indispensables mais, pour qui les oublie, le danger de commettre une erreur est grand. Notamment, ces plans se limitent à l'étude des interactions de 1er ordre, c'est-à-dire entre 2 facteurs, et négligent les interactions d'ordre supérieur, c'est-à-dire entre plus de 2 facteurs.

Nous avons choisi la table de notre plan d'expériences parmi ces matrices standards.

En considérant le nombre de facteurs choisis, le nombre de niveaux et le nombre d'interaction à tester, nous avons choisi la table L_{16} (cf. tableau 3.8). Comme nous l'avons déjà évoqué, G. Taguchi a prévu un mode d'emploi pour chaque table. En effet, la réduction du nombre d'essais en utilisant un plan factoriel fractionnaire a une contrepartie : les effets déduits de certaines colonnes du plan ne sont plus purs, mais confondus, ou dits *aliasés*. Ils représentent l'interaction entre 2 autres colonnes. Pour éviter ce mélange d'effets susceptible de rendre l'interprétation du plan trop complexe, des graphes linéaires[35] (cf. figure 3.23(b)) et/ou un triangle des interactions (cf. figure 3.23(a)) sont fournis avec chaque table standard, et aident à l'attribution des facteurs aux colonnes.

En se reportant au triangle d'interactions de la figure 3.23(a), on remarque que la colonne 2 contient le résultat de l'interaction de la colonne 5 et de la colonne 7. Si un facteur est affecté à cette colonne (2), son effet sera mélangé avec celui de l'interaction des facteurs attribués aux colonnes 5 et 7. L'interprétation de son effet risque d'être erronée. Par contre, on affectera volontairement des facteurs aux colonnes 5 et 7 pour étudier leur interaction par l'intermédiaire de la colonne 2. Il faut donc veiller à ne pas attribuer un facteur à une colonne traduisant déjà l'interaction entre 2 autres colonnes, mais plutôt profiter de ce type de colonne pour étudier les interactions existant entre 2 facteurs. C'est ainsi que nous avons procédé. Bien que cette étape soit délicate, nous sommes parvenus à un compromis. L'attribution des facteurs et des interactions aux colonnes de la table L_{16} est indiquée sur le tableau 3.9 et repose essentiellement sur le graphe linéaire de la figure 3.23(b).

Les premières colonnes de gauche des tables subissent moins de changement de niveau que les autres. Il est intéressant d'exploiter cette caractéristique en affectant à ces colonnes des facteurs qui se modifient avec difficulté dans le contexte de l'expérience. Dans les graphes linéaires, le symbole associé aux colonnes montre le type de facteur qu'il est préférable de leur affecter (figure 3.23(b)) : facteur difficile ou facile à modifier.

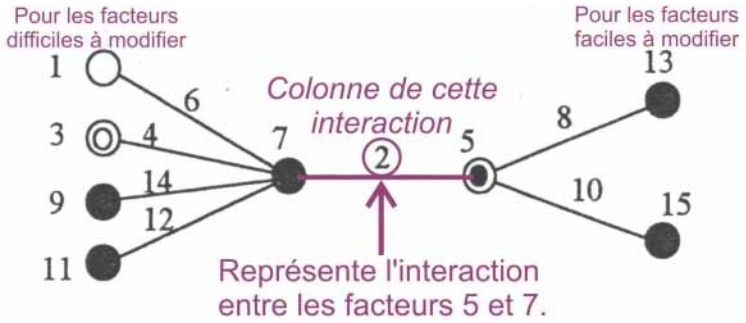
[34]Condition indispensable pour pouvoir calculer les effets d'un facteur indépendamment des autres facteurs testés simultanément, dans des conditions variées. Pour qu'une table respecte cette condition d'orthogonalité, il faut que chaque niveau de chaque facteur soit combiné à chaque niveau des autres facteurs un même nombre de fois. Ceci assure une analyse correcte de l'influence des niveaux des différents facteurs.

[35]Représentation graphique partielle d'une table triangulaire.

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(1)	3	2	5	4	7	6	9	8	11	10	13	12	15	14
(2)		1	6	7	4	5	10	11	8	9	14	15	12	13
(3)			7	6	5	4	11	10	9	8	15	14	13	12
(4)				1	2	3	12	13	14	15	8	9	10	11
(5)					3	2	13	12	15	14	9	8	11	10
(6)						1	14	15	12	13	10	11	8	9
(7)							15	14	13	12	11	10	9	8
(8)								1	2	3	4	5	6	7
(9)									3	2	5	4	7	6
(10)										1	6	7	4	5
(11)											7	6	5	4
(12)												1	2	3
(13)													3	2
(14)														1

La colonne 2 contient le résultat de l'interaction de la colonne 5 et de la colonne 7. Si un facteur est affecté à cette colonne (2), son effet sera mélangé avec celui de l'interaction des facteurs attribués aux colonnes 5 et 7.
L'interprétation de son effet risque d'être erronée.

(a) Triangle des interactions



(b) Graphe linéaire

FIG. 3.23 – Le triangle d'interaction et un des graphes linéaires de la table L_{16} aident à l'attribution des colonnes aux facteurs pour éviter les alias, confusion des effets de facteurs sous-jacente à la table. Les graphes linéaires tiennent compte des éventuelles difficultés pour changer le niveau d'un facteur. [33]

Dans tous les plans d'expériences standards, tous les facteurs sont au niveau 1 lors du 1er essai (1ère ligne de la matrice d'expériences). Si certaines valeurs de facteurs peuvent poser des difficultés de réalisations, il peut être judicieux de les mettre au niveau 1. Ainsi, dès le premier essai, il est possible de constater les éventuelles incompatibilités et de modifier en conséquence les niveaux, dès le début, pour éviter d'avoir à recommencer les essais.

Les prochaines étapes du plan d'expériences sont :
- Conduite des essais (cf. sous-section 3.4.3)
- Analyse et interprétation des résultats (cf. sous-section 3.4.4)
- Validation des résultats (cf. sous-section 3.4.5)
- Mise en œuvre et suivi

3.4.3 Conduite des essais (4ème étape)

Sans minutie, précision et rigueur dans la réalisation des essais et des mesures des caractéristiques à optimiser, l'interprétation des résultats et leur reproductibilité risquent de ne pas être

	T° (°C)	O2 (sccm)	SF6 (sccm)	CHF3 (sccm)	Position Vanne	Puissance (W)	Interaction O2-vanne	Interaction O2-SF6	Interaction O2-température	Interaction Vanne - Puissance	Interaction O2-CHF3
N° essai	1	7	3	9	5	13	2	4	6	8	14
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	1	2	1	1	1	2	2
3	1	2	1	1	2	2	1	2	2	1	2
4	1	2	1	2	2	1	1	2	2	2	1
5	1	2	2	1	1	1	2	1	2	1	2
6	1	2	2	2	1	2	2	1	2	2	1
7	1	1	2	1	2	2	2	2	1	1	1
8	1	1	2	2	2	1	2	2	1	2	2
9	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
10	2	2	2	1	2	1	1	1	1	2	2
11	2	1	2	2	1	1	1	2	2	1	2
12	2	1	2	1	1	2	1	2	2	2	1
13	2	1	1	2	2	2	2	1	2	1	2
14	2	1	1	1	2	1	2	1	2	2	1
15	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	1
16	2	2	1	1	1	2	2	2	1	2	2

TAB. 3.9 – Notre plan d'expériences avec l'attribution des colonnes à chaque facteur et chaque interaction.

satisfaisantes. Pour éviter cela, nous nous sommes astreints à suivre la procédure suivante.

Préparation des échantillons

Les substrats de silicium utilisés pour ces expériences sont du type (100) et présentent une faible résistivité. De manière à garantir un même traitement des échantillons, ils ont subit toutes les étapes suivantes simultanément : nettoyage du substrat, enrésinement et recuit. En ce qui concerne la lithographie électronique, la mise en place a été un peu plus délicate. Bien qu'une expérience de lithographie ne soit pas parfaitement reproductible (mise au point, horizontalité du substrat...), nous avons tenté de réunir les conditions optimales pour qu'elle le soit.

Dans un premier temps, en se basant sur notre expérience pour le choix des doses, nous avons conçu un ensemble de motifs destiné à être reproduit sur chacun des échantillons afin d'avoir le même pourcentage de couverture du masque lors de la gravure... Il contient :

- des réseaux de trous (*dot*) : distance centre-à-centre de 500 nm et dose ponctuelle de 0,14 fC obtenue à partir du spot 1.
- des réseaux de lignes : distance centre-à-centre de 500 nm et dose SPL (*single pixel line*) de 1500 pC/cm obtenue à partir du spot 1.
- quelques motifs de test, susceptibles d'être utiles en cas de problème.

Les réseaux de trous et de lignes vont être l'objet de notre étude. A cet effet, ils sont répétés

plusieurs fois pour s'assurer que la fissure amorcée par le clivage les traverse. Pour pouvoir observer la section des trous et mesurer leur profondeur, il faut aussi que cette fissure passe à travers quelques trous. A cet effet, nous avons fait plusieurs compromis :

- entre la densité du réseau et le temps de lithographie dont nous disposions. Plus le réseau est dense plus la probabilité d'observer la section d'un trou à l'issue du clivage augmente.
- entre le diamètre des trous que nous souhaitions étudier (inférieur à 100 nm) et celui permettant la section d'un trou et une mesure précise de ses caractéristiques (supérieur à 100 nm).

De manière à assurer la reproductibilité, nous avons fait en sorte qu'une lithographie sur un substrat (10x10 mm) permette de générer 4 échantillons «identiques». Pour cela, il a fallu modifier l'ensemble de motifs afin que la lithographie ne dure pas plus d'une nuit, et veiller au bon positionnement[36] de ce dernier sur le substrat pour l'obtention de 4 échantillons «identiques» à la suite du clivage. Le substrat est ensuite développé dans les conditions données dans le chapitre 2 (MIBK : IPA (1 : 3)) puis clivé.

Nettoyage de la chambre de RIE

Avant chaque gravure dictée par le plan d'expériences, la chambre de RIE est systématiquement nettoyée dans des conditions similaires (plasma O_2).

Essai à vide

Cet essai à vide permet de configurer les paramètres du bâti de RIE suivant le plan d'expériences pour l'essai de gravure, mais aussi de finaliser l'étape de nettoyage de la chambre.

Essai de gravure

L'échantillon est nettoyé par un flux d'azote afin de retirer les poussières de la surface... Il est ensuite placé au centre du plateau porte-échantillon de la chambre de RIE (électrode). Celle-ci est alors pompée jusqu'à une pression inférieure ou égale à 10^{-5} Torr. Des précautions sont prises à l'amorçage du pompage (fermeture vanne de laminage) pour éviter que l'échantillon soit aspiré par la pompe turbo-moléculaire. Les gaz sont introduits dans la chambre puis, 1 minute après, le plasma est amorcé à partir des niveaux de facteurs précédemment réglés et correspondant à ceux définis dans le plan. On estime que l'échantillon a atteint la température imposée par le plateau porte-échantillon[37] pendant le temps de pompage ($\approx$ 5 minutes), avant l'amorçage du plasma. Au bout du temps imparti, le plasma est arrêté, l'arrivée des gaz dans la chambre est coupée, la chambre est pompée pour évacuer les différents gaz puis remise à pression atmosphérique.

Observations MEB pour mesurer les caractéristiques des trous

L'échantillon (5x5 mm) subit ensuite un clivage à travers les motifs puis est recouvert d'Au pour permettre une observation plane et transversale des réseaux de trous avec le masque de résine persistant. Les observations MEB ont pour but de mesurer les différentes caractéristiques qui nous intéressent : l'épaisseur de résine restant après la gravure, le diamètre des trous dans la résine et dans le substrat ainsi que leur profondeur... Comme toutes les étapes précédentes de la procédure, il est important que les mesures soient réalisées avec soin.

Ces 4 dernières opérations sont répétées pour chaque essai du plan d'expériences. Ceux-ci sont réalisés dans l'ordre de la table. L'idéal aurait été de réaliser au moins 2 échantillons par essai pour juger de la reproductibilité des résultats, donc du procédé. Malheureusement, bien que cette

[36] L'ensemble de motifs est aligné par rapport aux bords de l'échantillon, <011>.

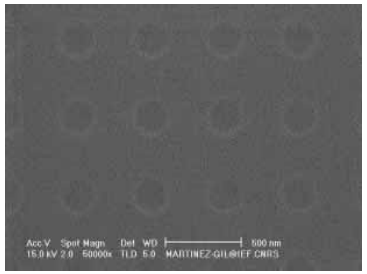
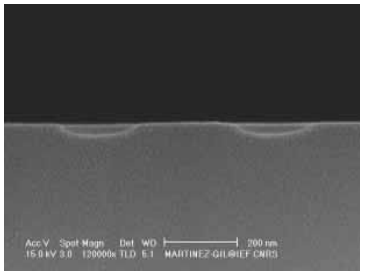
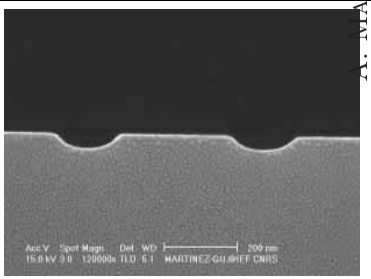
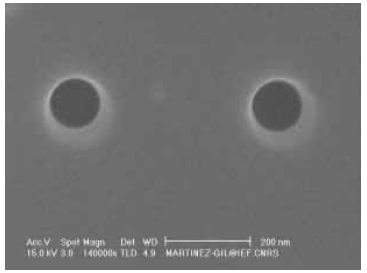
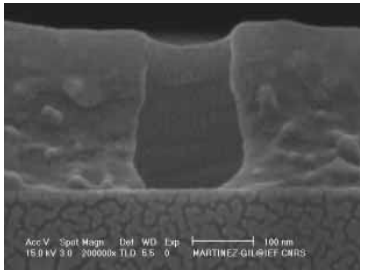
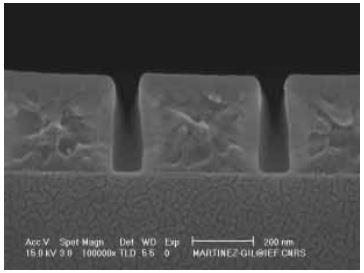
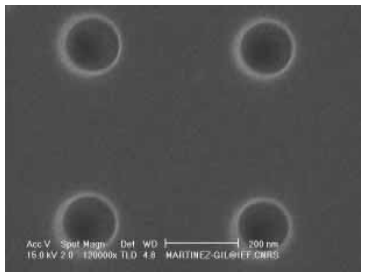
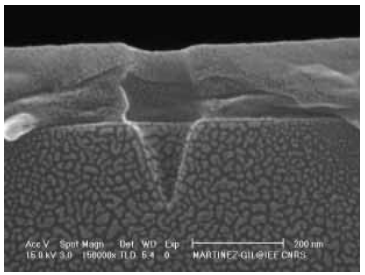
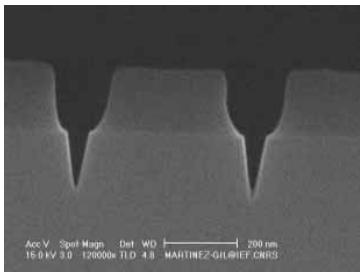
[37] Afin de ne pas polluer l'échantillon, nous n'avons pas utilisé de pont thermique (graisse) permettant d'améliorer la thermalisation entre l'échantillon et l'électrode.

approche augmente la précision du rapport signal/bruit calculé par la suite, elle aurait nécessité plus de lithographies et d'observations MEB, ce qui n'était pas possible dans la durée impartie. Nous nous sommes donc résignés à ne produire qu'un seul échantillon par essai. Nous avons tout de même pu effectuer plusieurs mesures par échantillon pour accéder à la dispersion et évaluer, de cette manière, le rapport signal/bruit. A l'issue des différents essais, nous avons récolté une quantité importante de données que nous avons exploitée.

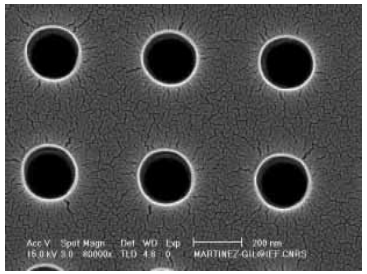
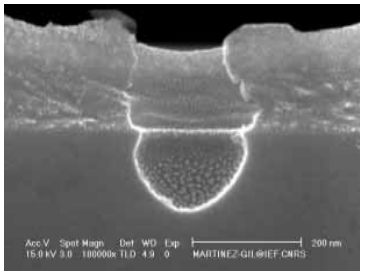
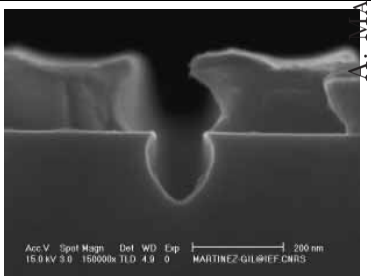
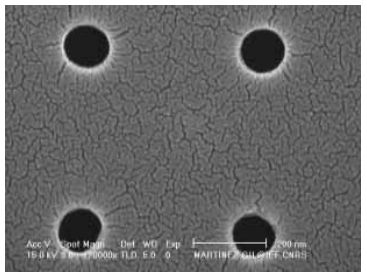
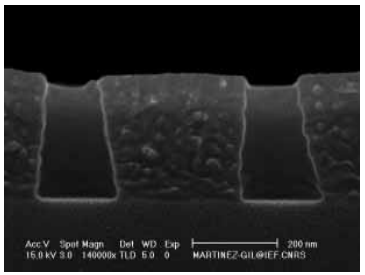
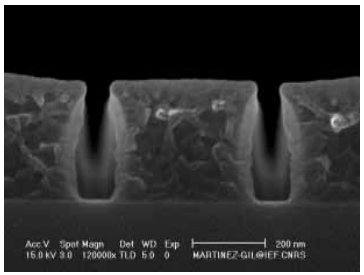
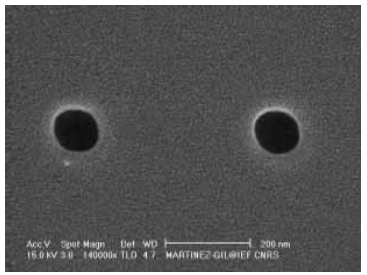
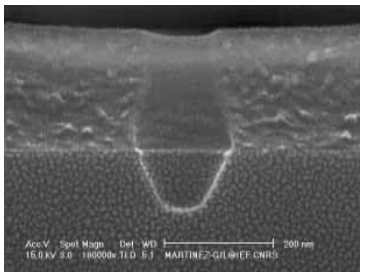
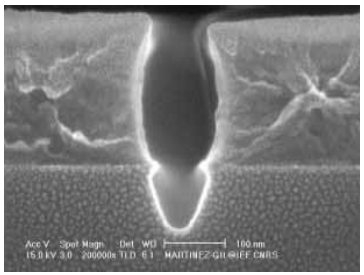
3.4.4 Analyse et interprétation des résultats (5ème étape)

Dans le but de définir la configuration devant optimiser les conditions de gravure, nous allons analyser les résultats obtenus à chaque essai.

Essai n°	T(°C)	O_2 (sccm)	SF_6 (sccm)	CHF_3 (sccm)	Vanne	P (W)	Dot	Dot	Single pixel line
0									
1	T1 -10	O1 0	S1 5	C1 0	O	P1 20			
2	T1 -10	O1 0	S1 5	C2 25	O	P2 60			

Essai n°	T(°C)	O_2 (sccm)	SF_6 (sccm)	CHF_3 (sccm)	Vanne	P (W)	Dot	Dot	Single pixel line
3	T1 -10	O2 10	S1 5	C1 0	F	P2 60			
4	T1 -10	O2 10	S1 5	C2 25	F	P1 20			
5	T1 -10	O2 10	S2 45	C1 0	O	P1 20			

Essai n°	T(°C)	O_2 (sccm)	SF_6 (sccm)	CHF_3 (sccm)	Vanne	P (W)	Dot	Dot	Single pixel line
6	T1	O2	S2	C2	O	P2			
	-10	10	45	25		60			
7	T1	O1	S2	C1	F	P2			
	-10	0	45	0		60			
8	T1	O1	S2	C2	F	P1			
	-10	0	45	25		20			

Essai n°	T(°C)	O_2 (sccm)	SF_6 (sccm)	CHF_3 (sccm)	Vanne	P (W)	Dot	Dot	Single pixel line
9	T2 40	O2 10	S2 45	C2 25	F	P2 60			
10	T2 40	O2 10	S2 45	C1 0	F	P1 20			
11	T2 40	O1 0	S2 45	C2 25	O	P1 20			

Essai n°	T(°C)	O_2 (sccm)	SF_6 (sccm)	CHF_3 (sccm)	Vanne	P (W)	Dot	Dot	Single pixel line
12	T2	O1	S2	C1	O	P2			
	40	0	45	0		60			
13	T2	O1	S1	C2	F	P2			
	40	0	5	25		60			
14	T2	O1	S1	C1	F	P1			
	40	0	5	0		20			

Essai n°	T(°C)	O_2 (sccm)	SF_6 (sccm)	CHF_3 (sccm)	Vanne	P (W)	Dot	Dot	Single pixel line
15	T2 40	O2 10	S1 5	C2 25	O	P1 20		Si très peu gravé et flancs de résine endommagés lors du clivage : pas d'images montrables	
16	T2 40	O2 10	S1 5	C1 0	O	P2 60	Ne reste plus de résine et Si non gravé		

Tab. 3.10: Images MEB des trous et des lignes obtenues à l'issue de chaque essai du plan et de l'essai de validation.

A. Approche qualitative

Tout d'abord, intéressons-nous au tableau 3.10 qui montre, pour chaque essai, les résultats de la gravure : les vues planes et transversales des trous, et les vues transversales des lignes.

N'ayant pas de moyen pour diagnostiquer la densité du plasma au cours des différents essais, nous n'allons pas pouvoir confronter les résultats de la gravure à la physico-chimie du plasma. Seul une appréciation qualitative des profils de gravure est donc possible.

L'essai n° 0 montre le masque de gravure avant les essais. Dans le cas des *dots*, le motif défini débouche bien sur le substrat, ce qui n'est pas le cas des lignes. Dans ces conditions, nous n'analyserons pas les données relatives aux lignes puisque leur interprétation serait trop complexe : intervention d'une étape de gravure du masque avant l'étape de gravure du substrat. Toutefois, l'observation des lignes va nous aider à dégager quelques conclusions : identifier les essais présentant une bonne sélectivité (essais 1 et 2), c'est-à-dire ceux respectant plus la résine que d'autres, montrer l'éventuelle différence de profil de gravure suivant la géométrie du motif initial de résine, trou ou ligne, (essais 13)...
Nous allons faire quelques remarques à partir des photos issues de chaque essai :

1. Les conditions de gravure sont très sélectives : respect du masque de résine (cf. lignes). Le profil de gravure du trou est correct, les flancs sont assez verticaux, mais son facteur d'aspect est inférieur à 1.
2. Les conditions de gravure sont assez sélectives verticalement mais pas latéralement (cf. lignes). Le trou obtenu est large, peu profond et présente des flancs inclinés.
3. Les conditions de gravure ne sont pas du tout sélectives par rapport au matériau constituant le masque. A l'issue de cet essai, il ne reste plus de résine. Il faut donc être prudent et critique sur les observations que nous pouvons faire. En effet, on ne sait ni à quel moment de la gravure la résine a disparu, ni comment la forme et les dimensions des trous et des lignes ont évolué à partir de cet instant. Dans ce cas, le profil de gravure semble résulter d'une gravure quasi-isotrope de faible vitesse : trou quasi-hémisphérique. La vitesse de gravure latérale du Si semble plus grande que la vitesse de gravure verticale.
4. Les conditions de gravure sont sélectives : respect du masque de résine (cf. lignes). Le silicium est à peine gravé : faible vitesse de gravure. On peut remarquer que le profil des lignes dans la résine est très correct. Ces conditions peuvent éventuellement servir à nettoyer les ouvertures de la résine PMMA avant de procéder à un lift-off sur du silicium.
5. Les trous ont un facteur d'aspect supérieur à 1 et une forme conique. Cette forme peut être intéressante pour amorcer une gravure électrochimique [38].
6. Les conditions de gravure ne sont pas du tout sélectives. A l'issue de cet essai, il ne reste plus de résine. Il faut donc être prudent et critique sur les observations que nous pouvons faire. En effet, on ne sait ni à quel moment de la gravure la résine a disparu, ni comment la forme et les dimensions des trous et des lignes ont évoluées à partir de cet instant. Bien que les trous ne soient plus circulaires mais plutôt carrés, le facteur d'aspect est proche de 1 et le profil des trous et des lignes est, malgré tout, très correct : gravure quasi-anisotrope avec des flancs relativement verticaux. Cet essai souligne la difficulté d'obtenir des conditions de gravure qui soient à la fois sélectives (sans consommation prématurée ou érosion du masque de résine) et anisotropes (flancs verticaux) et qui permettent de graver en profondeur. Nous avons observé la surface entre les trous et nous constatons que le plasma auquel elle a été exposée, à défaut d'être protégée par le PMMA, l'a sérieusement endommagée (cf. figure 3.24).

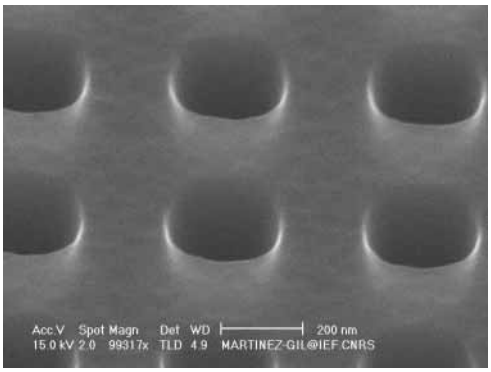


FIG. 3.24 – Observation de la qualité de la surface exposée involontairement au plasma : une certaine rugosité est visible.

7. Les trous ont une forme pyramidale et un facteur de forme supérieur à 1. Le trou dans le silicium n'a plus une section circulaire mais carrée. Le masque de résine est suspendu au-dessus de la base de la pyramide, bien plus large : phénomène de sous-gravure, typique de la gravure chimique. Tout laisse penser que cette gravure est purement chimique (donc sélective vis à vis du PMMA) et s'effectue suivant des plans de type 111 du cristal de Si. Sachant que la surface de l'échantillon est un plan (100)[38] et que les plans (111) et (100) forment un angle de 54.7° [13], il est possible de le vérifier en mesurant l'angle sur la photo. Or, on trouve que l'angle formé par le prolongement du flanc et la surface (plan 100) est de l'ordre de 60° - 70° (cf. figure 3.25). La gravure ne s'effectue donc pas exactement suivant les plans (111) du Si(100), il y a certainement une contribution des ions.
   Le profil de gravure obtenu pour ces conditions sera donc différent avec un substrat de Si(111).

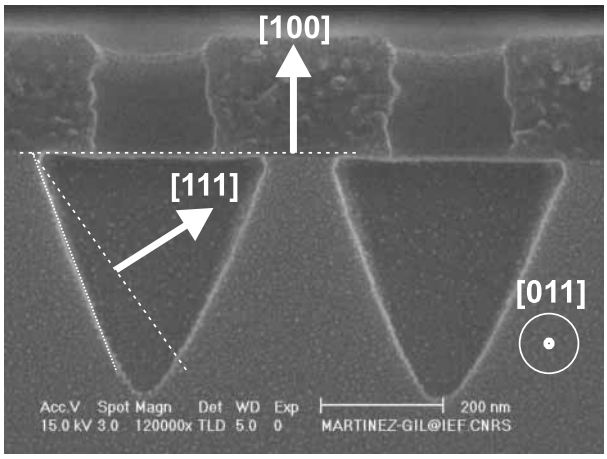


FIG. 3.25 – Image du profil de trous gravés dans les conditions n° 7 avec des indications sur les directions cristallographiques du Si.

8. Les conditions de gravure sont assez sélectives latéralement, un peu moins verticalement, (cf. lignes) et le silicium est très peu gravé.

[38] Le silicium utilisé étant du silicium 100.

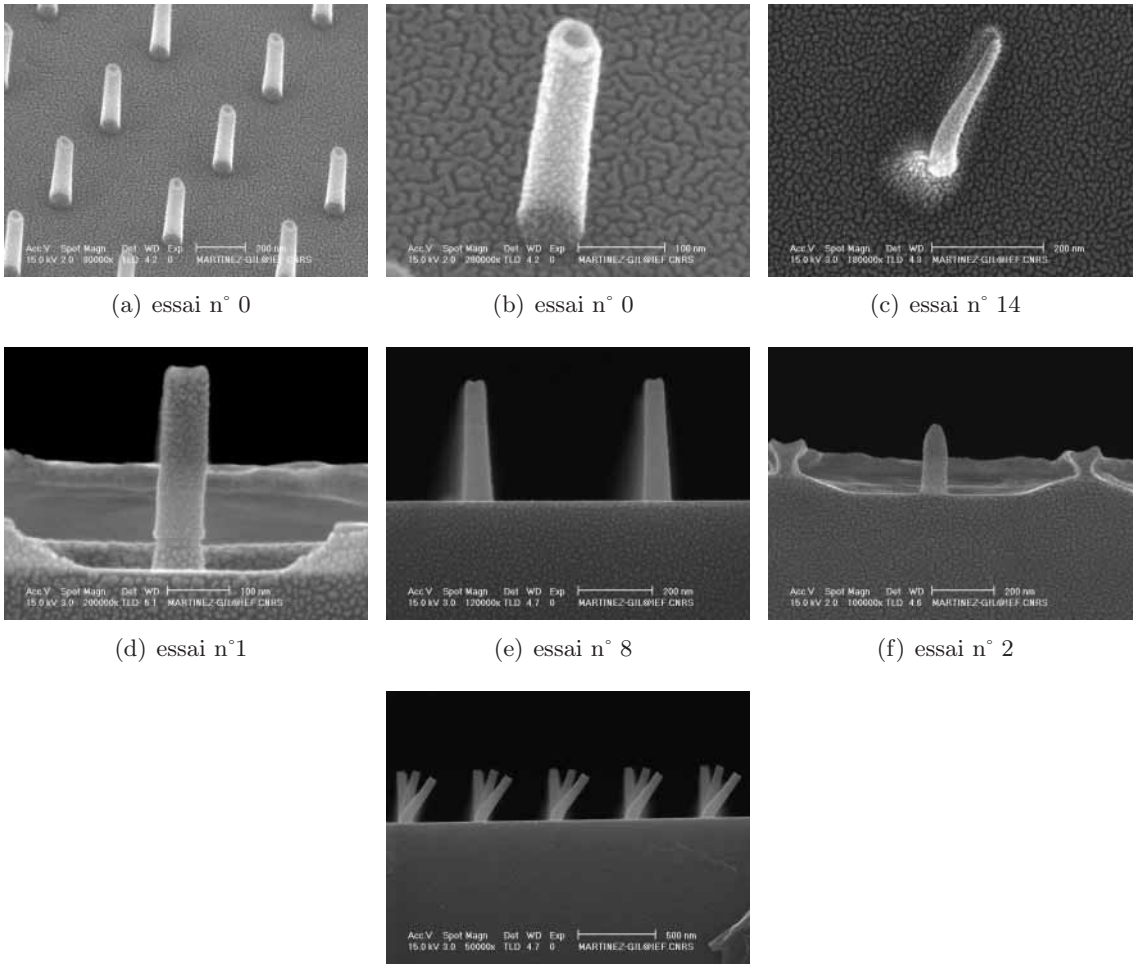
9. Le profil de gravure du trou est intéressant mais, son facteur d'aspect est inférieur à 1 et il présente un phénomène de *bowing* (cf p 137).
10. Les conditions de gravure sont assez sélectives, même si les ouvertures dans la résine sont assez élargies. Le silicium est très peu gravé.
11. Bien que le trou ait une forme de cône tronqué et présente un facteur d'aspect inférieur à 1, son profil de gravure est intéressant.
12. Les conditions de gravure ne sont pas du tout sélectives. A l'issue de cet essai, il ne reste plus de résine. Il faut donc être prudent et critique sur les observations que nous pouvons faire (même remarque que l'essai n° 6). La disparition du masque de résine a peut-être favorisé la forte gravure latérale du silicium, ou inversement.
13. La forme du trou est proche d'une demi-sphère (gravure quasi-isotrope). Il n'en est pas de même pour le profil de la ligne.
14. Les trous ont la forme d'un cône tronqué et un facteur d'aspect supérieur à 1.
15. Les conditions de gravure sont assez sélectives (cf. lignes) et le silicium est très peu gravé.
16. Les conditions de gravure ont seulement gravé la résine.

Les conditions ne gravant pas ou peu le silicium (essais n° 4, 8 et 10) et celles gravant toute la résine (essais n° 3, 6) sont néfastes pour la précision de notre plan d'expériences. Nous avons dû faire des approximations des caractéristiques que nous ne pouvions mesurer, sinon le plan d'expériences ne pouvait être réalisé : approximation du diamètre du trou dans la résine avec le diamètre de l'embouchure du trou dans le Si quand la résine a totalement été consommée, et l'inverse, lorsque le Si a été tellement peu gravé qu'on ne peut évaluer le diamètre du trou ...
Il arrive parfois qu'un des essais du plan satisfasse directement l'objectif. Dans notre cas, certains essais en étaient proches, comme l'essai n° 5 qui présente des trous avec un petit diamètre d'embouchure et un facteur de forme supérieur à 1. Comme visible dans la figure 3.27, ces conditions ont permis d'obtenir des trous avec un diamètre autour de 30 nm et espacés d'une distance centre-à-centre de 80 nm (cf. images 3.27(b)), ou, des trous avec un diamètre autour de 26 nm et espacés d'une distance centre-à-centre de 100 nm (cf. images 3.27(d)). Néanmoins, les flancs des trous ne sont pas assez verticaux. L'exploitation du plan d'expériences est donc nécessaire pour déterminer les conditions de gravure satisfaisant nos exigences. Il faut préciser que les conditions des essais n° 1, 2, 4, 8, 10, 13, 14, 15 préservent les piliers de résine inversée, obtenus à partir de points d'insolation (*dot*) : cf. photo de la figure 3.26. Ceci témoigne de la sélectivité des conditions de gravure de ces essais.

B. Traitement des données

Après cette rapide appréciation qualitative, il faut passer au traitement statistique des caractéristiques mesurées. Ne disposant pas de logiciel dédié aux plans d'expériences, nous avons utilisé le logiciel EXCEL de Microsoft pour ces feuilles de calcul. Nous avons procédé étape par étape :

1. **Etablissement d'une fiche contenant les caractéristiques résultant de chaque essai**
   Pour chaque essai, un tableau comme le tableau 3.12 a permis de récapituler :
   - les caractéristiques mesurées : épaisseur de résine restante, diamètre du trou dans la résine (observation à plat), diamètre de l'embouchure du trou à la surface de Si, diamètre au fond du trou et profondeur du trou.
   - les caractéristiques calculées : différentes vitesses de gravure, volume du trou, le facteur d'aspect, degré d'anisotropie, sélectivité de gravure et inclinaison des flancs.



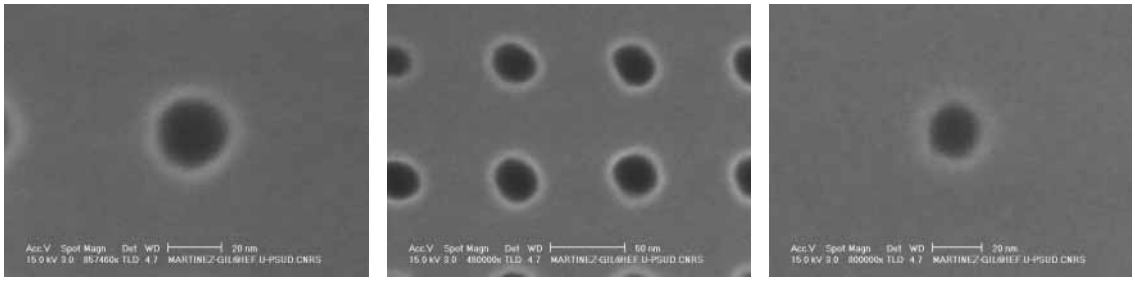
(a) essai n° 0 (b) essai n° 0 (c) essai n° 14

(d) essai n°1 (e) essai n° 8 (f) essai n° 2

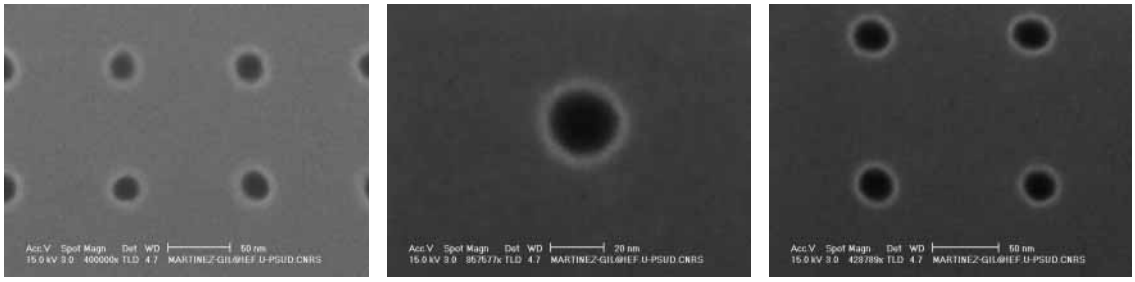
(g) essai n° 8

Fig. 3.26 – Images MEB de piliers de résine inversée avant gravure et à l'issue de différents essais du plan d'expérience. (a) et (b) Les piliers espacés de 500 nm ont été obtenus avec une dose ponctuelle de 0,7 fC à partir du spot 1. (c) Même couché, le pilier a protégé le Si sous-jacent de la gravure. (d) La résine inversée ayant résisté aux conditions de gravure, le pilier a été transféré dans le Si. (e) et (g) Les conditions de l'essai n° 8 ont préservé les piliers de résine inversée sans pour autant graver le Si. (f) Bien que les conditions de gravure de l'essai n° 2 maintiennent le pilier de résine inversée et permettent son transfert, celui-ci subit une érosion.

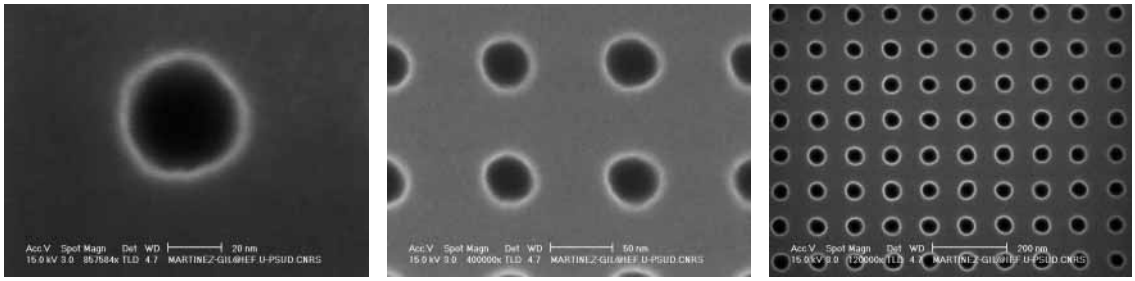
– leur traitement statistique : moyenne, écart-type et rapport signal/bruit (S/B). Ce dernier est calculé à partir de la moyenne et de l'écart-type (dispersion des mesures effectuées sur le seul échantillon de chaque essai). Comme le montre le tableau 3.11, son expression diffère suivant que le critère, la caractéristique mesurée à améliorer, est :
  ∘*à minimiser* : on cherche à ce que la caractéristique soit la plus petite possible,
  ∘*ciblé* : l'optimum est une valeur nominale à atteindre, comme le diamètre du trou dans la résine après l'essai de gravure,
  ∘*à maximiser* : on cherche à ce que la caractéristique soit la plus grande possible.
  Quel que soit le type de critère, la valeur en dB de ce rapport est à maximiser pour



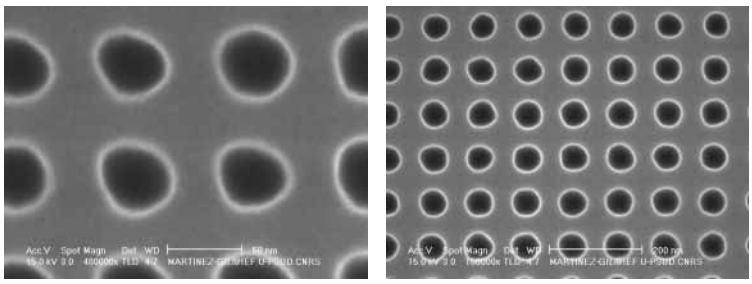
(a) $\Delta = 80$ nm - D_1 (b) $\Delta = 80$ nm - D_1 (c) $\Delta = 100$ nm - D_1



(d) $\Delta = 100$ nm - D_1 (e) $\Delta = 200$ nm - D_1 (f) $\Delta = 200$ nm - D_1



(g) $\Delta = 100$ nm - D_2 (h) $\Delta = 100$ nm - D_2 (i) $\Delta = 100$ nm - D_2



(j) $\Delta = 80$ nm - D_2 (k) $\Delta = 100$ nm - D_3

FIG. 3.27 – Images MEB de réseaux de trous obtenus avec les conditions de l'essai n° 5. La distance centre-à-centre évolue de 80 à 200 nm et les doses sont les suivantes : D_1=0,008fC - D_2=0,01fC - D_3=0.014fC

.

s'approcher au mieux de la valeur souhaitée tout en ayant une faible dispersion (i.e. insensibilité aux bruits). De plus, indépendamment de la grandeur qu'il représente, son unité étant le décibel, il est possible de comparer des rapports signal/bruit entre eux.

Critère	Rapport signal/bruit	
À minimiser	$S/B(dB) = -10\log(\mathrm{s}^2 + \overline{\mathrm{y}}^2)$	(3.6)
ciblé	– avec valeurs positives $S/B(dB) = 10\log[(\frac{\overline{\mathrm{y}}}{\mathrm{s}})^2 - \frac{1}{n}]$	(3.7)
	– avec valeurs positives et négatives $S/B(dB) = -10\log \mathrm{s}^2$	(3.8)
À maximiser	$S/B(dB) = -10\log[(\frac{1}{\overline{\mathrm{y}}^2})(1 + 3\frac{\mathrm{s}^2}{\overline{\mathrm{y}}^2})]$	(3.9)

avec
- $\overline{\mathrm{y}} \rightarrow$ moyenne arithmétique des valeurs mesurées
- $\mathrm{s} \rightarrow$ écart-type des valeurs mesurées
- $\mathrm{n} \rightarrow$ nombre de mesures effectuées.

Tab. 3.11 – Tableau récapitulant les formules pour calculer le rapport signal/bruit en fonction du type de caractéristique (critère) considéré. [31]

Au final, on peut recenser toutes les moyennes des différentes grandeurs dans un tableau, comme le tableau 3.13. Il est possible de faire de même avec les rapports S/B de chaque caractéristique.

	Epaisseur de résine restante (nm)	Vitesse de gravure verticale (nm/min)	Diamètre dans résine (nm) à plat	Diamètre dans résine (nm) en coupe	Vitesse de gravure latérale de la résine (nm/min)	Diamètre de l'embouchure du trou dans le Si (nm) à plat	Diamètre de l'embouchure du trou dans le Si (nm) en coupe	Vitesse de gravure latérale du Si (nm/min)	Diamètre du fond du trou dans le Si	Profondeur du trou dans le Si (nm)	Vitesse de gravure verticale (nm/min)	Volume du trou (nm^3)	Facteur d'aspect P/Φa	Degré d'anisotropie résine	Degré d'anisotropie Si	Sélectivité Si/PMMA verticale	Sélectivité Si/PMMA latérale	Inclinaison des flancs
	e	V_{RV}	Φ_{r1}	Φ_{r2}	V_{RL}	Φ_{a1}	Φ_{a2}	V_{SiL}	Φ_b	P	V_{SiV}	V	F	A_r	A_{si}	Sv	S_L	I
Critère à	*maximiser*	*minimiser*	*ciblé*	*ciblé*	*minimiser*	*ciblé / minimiser*	*ciblé / minimiser*	*minimiser*	*maximiser*	*maximiser*	*maximiser*	*maximiser*	*maximiser*	*maximiser*	*maximiser*	*maximiser*	*minimiser*	*ciblé*
Valeur moyenne	226	85,6	143,55		9,42		151,7	60,68	100,35	63,23	25,29	8E+05	0,42	0,89	-1,41	0,30	6,67	0,66
Ecart Type	11,21	4,48	4,23		1,69		10,83	4,33	11,29	1,74	0,70	1E+05	0,03	0,02	0,17	0,02	1,38	0,06
Rapport Signal/Bruit CIBLE (dB)	26,09	25,62	30,62		14,90		22,92	22,92	18,97	31,19	31,19	15,92	22,83	34,17	18,32	24,68	13,68	20,64
Rapport Signal/Bruit MIN (dB)	-47,09	-38,66	-43,14		-19,62		-43,64	-35,68	-40,08	-36,02	-28,06	-118,20	7,56	1,00	-3,02	10,58	-16,67	3,54
Rapport Signal/Bruit MAX (dB)	47,05	38,61	43,13		19,08		43,55	35,59	39,87	36,01	28,05	117,77	-7,65	-1,00	2,77	-10,64	15,96	-3,69
Nombre de valeurs	18	18	11	0	11	0	10	10	10	12	12	10	10	11	10	12	10	10
Valeur Min	206	78,8	138		7,2		136	54,4	85,1	59,6	23,84	7E+05	0,36	0,87	-1,74	0,27	5	0,53
Valeur Max	243	93,6	149		11,6		174	69,6	123	65,7	26,28	1E+06	0,48	0,92	-1,07	0,32	9	0,74
	347,2	440			120			Φ_{a2}/2,5			P/2,5		P/Φa	1-(V_{RL}/V_{RV})	1-(V_{SiL}/V_{SiV})	V_{SiV}/V_{RV}	V_{SiL}/V_{RL}	Φb/Φa

Tab. 3.12 – Fiche de l'essai n° 1 contenant les mesures des caractéristiques, le calcul de grandeurs caractéristiques et leur traitement statistique.

2. **Calcul des effets des facteurs sur les caractéristiques mesurées** (leur valeur et leur rapport S/B)

   Afin d'exploiter les données précédentes, il est nécessaire de calculer un certain nombre de grandeurs permettant de déduire les effets des facteurs contrôlés et des interactions sur les caractéristiques étudiées (valeur et rapport signal/bruit). Sans entrer dans les détails, nous fournissons juste les expressions permettant le calcul de ces effets, qui s'appliquent tant aux valeurs mesurées qu'aux rapports signal/bruit des caractéristiques étudiées.

Essai n°	**Epaisseur de résine restante e (nm)**	**Diamètre dans résine Φr1 (nm)**	**Diamètre de l'embouchure du trou dans le Si Φa2 (nm)**	**Profondeur du trou dans le Si P (nm)**	**Diamètre du fond du trou dans le Si Φb (nm)**	Vitesse de gravure verticale de la résine V_{RV} (nm/min)	Vitesse de gravure latérale de la résine V_{RL} (nm/min)	Vitesse de gravure verticale du Si V_{SIV} (nm/min)	Vitesse de gravure latérale du Si V_{SIL} (nm/min)	Volume du trou V (nm^3)	Facteur d'aspect P/Φa2	Degré d'anisotropie résine Ar	Degré d'anisotropie Si Asi	Sélectivité Si/PMMA verticale Sv	Sélectivité Si/PMMA latérale SL	Inclinaison des flancs I	Pression (Torr) (lue)	Tension d'autopolarisation (V) (lue)
1	226,00	143,55	151,70	63,23	100,35	85,60	9,42	25,29	60,68	8,03E+05	0,42	0,89	-1,41	0,30	6,67	0,66	0,0007	175
2	179,33	238,44	152,67	42,84	111,40	104,27	47,38	17,14	61,07	5,79E+05	0,29	0,54	-2,55	0,15	1,26	0,75	3,85E-03	710
3	0,10	229,95	217,56	33,99	108,89	175,96	43,98	13,60	87,02	7,03E+05	0,15	0,76	-5,73	0,08	1,99	0,50	4,79E-02	357
4	333,74	125,88	104,88	2,00	21,53	42,51	2,35	0,80	41,95	7,81E+03	0,02	0,95	-5,0E+01	0,02	25,78	0,21	1,09E-01	44
5	202,87	154,77	186,99	229,71	38,15	94,85	13,91	91,88	74,80	2,12E+06	1,23	0,85	0,17	0,93	4,75	0,20	8,03E-03	74
6	0,10	285,94	288,33	262,25	198,33	175,96	66,38	104,90	115,33	1,23E+07	0,91	0,61	-0,10	0,60	1,71	0,69	2,17E-02	340
7	218,04	209,16	350,50	408,08	97,10	88,78	35,66	163,23	140,20	1,31E+07	1,16	0,60	0,14	1,81	3,94	0,28	1,19E-01	90
8	344,71	70,10	124,69	11,94	26,19	38,12	-19,96	4,78	49,88	5,91E+04	0,10	1,63	-9,58	0,11	-2,08	0,21	0,208	20
9	203,93	209,56	183,20	157,59	58,48	94,43	35,83	63,04	73,28	3,08E+06	0,86	0,61	-0,17	0,67	2,08	0,32	0,244	76
10	334,83	123,58	184,75	10,66	38,07	42,07	1,43	4,27	73,90	1,17E+05	0,06	0,95	-17,30	0,11	147,96	0,21	1,70E-01	24
11	287,36	111,60	154,48	117,57	57,89	61,06	-3,36	47,03	61,79	1,09E+06	0,76	1,07	-0,31	0,88	-29,32	0,38	1,34E-02	69
12	0,10	503,81	479,86	201,57	259,80	175,96	153,53	80,63	191,94	2,24E+07	0,42	0,12	-1,38	0,45	1,25	0,54	7,07E-03	335
13	158,68	165,13	156,37	56,33	72,81	112,53	18,05	22,53	62,55	5,95E+05	0,36	0,84	-1,79	0,20	3,44	0,45	9,33E-02	376
14	281,52	116,86	158,12	211,00	37,60	63,39	-1,26	84,40	63,25	1,80E+06	1,34	1,02	0,25	1,22	85,36	0,24	1,63E-02	61
15	267,59	131,04	164,00	8,00	34,47	68,96	4,42	3,20	65,60	6,81E+04	0,05	0,93	-20,53	0,04	15,41	0,21	5,86E-03	200
16	0,10	800,00	800,00	0,00	120,17	175,96	272,00	0,00	320,00	1,97E+01	0,00	-0,55	-1,0E+02	0,00	1,18	0,15	1,34E-03	675

TAB. 3.13 – Tableau récapitulant les valeurs de caractéristiques mesurées (en gras) et des grandeurs calculées pour tous les essais. A titre indicatif : 1 Torr $\sim$ 133 Pascal.

A l'aide de ces formules (cf. tableau 3.14), de nos mesures et de leur traitement statistique, l'effet des facteurs contrôlés sur les caractéristiques étudiées est évalué et recensé dans le tableau 3.15. Un moyen plus pratique d'analyser cet effet est d'établir un diagramme d'effet.

3. **Diagramme d'effets**

Le calcul des effets des facteurs sur la valeur et sur le rapport S/B de chaque caractéristique permet de dresser des diagrammes d'effet ou graphiques de réponses. Afin de visualiser les résultats du plan d'expériences, ces diagrammes représentent
– soit l'effet sur la valeur de la caractéristique[39]
– soit l'effet sur le rapport S/B de la caractéristique
en fonction des niveaux des facteurs contrôlés et des interactions (cf. figure 3.30). Les 2 niveaux de chaque facteur sont reliés par une droite par convention afin de visualiser clairement la différence. Cette droite n'implique pas nécessairement une variation linéaire entre les 2 niveaux.
L'examen de ces diagrammes est indispensable pour avoir une vision globale des effets des facteurs et des interactions. Lorsque plusieurs caractéristiques sont étudiées, ces graphiques permettent de lire rapidement les convergences et les contradictions, et constituent ainsi un excellent outil d'aide à la décision. Bien que leur lecture semble simple, il faut toutefois être vigilant car de mauvaises interprétations sont toujours possibles. Généralement, plus la pente représentant l'effet d'un facteur est forte, plus ce dernier est influent.
Le calcul des effets, tout comme les diagrammes qui en sont issue, ne sont pas prévus pour l'analyse de grandeurs calculées à partir de caractéristiques mesurées (ex : facteur

[39] Variation induite sur la valeur d'une caractéristique par le niveau d'un facteur.

Calcul de	Expression		Explications
La réponse moyenne du facteur A pour le niveau 1	$\overline{A_1} = \dfrac{R1 + R2 + \ldots + Rn}{n}$	(3.10)	Moyenne des réponses (R) de tous les essais n où le facteur A se trouve au niveau 1.
La moyenne générale des réponses du facteur A	$\overline{T} = \dfrac{\overline{A_1} + \overline{A_2}}{2}$	(3.11)	Moyenne des réponses du facteur A pour l'ensemble des essais.
L'effet moyen sur la réponse du facteur A au niveau 1	$\mathrm{E}_{A_1} = \overline{A_1}\text{-}\overline{T}$		L'effet moyen de chaque niveau de facteur est estimé par rapport à la moyenne générale de l'ensemble des essais.
L'interaction entre le facteur A au niveau i et le facteur B au niveau j	$\mathrm{I}_{A_iB_j} = \overline{A_i}\ \overline{B_j}\text{-}\overline{T}\text{-}\mathrm{E}_{A_i}\text{-}\ \mathrm{E}_{B_j}$		$\overline{A_i}\ \overline{B_j}$ est la moyenne des réponses lorsque A=i et B=j. L'interaction $\mathrm{I}_{A_iB_j}$ est égale à la réponse du système dans la configuration A_iB_j, moins la moyenne générale $\overline{T}$, moins la somme des effets de chacun des facteurs.
La réponse et l'effet d'un facteur, tout comme l'interaction entre 2 facteurs, sont étudiés en se basant sur les valeurs moyennes et/ou les rapports signal/bruit des caractéristiques mesurées. Ces expressions s'appliquent donc aux 2.			

Tab. 3.14 – Expression permettant le dépouillement des résultats du plan d'expériences : effet de chaque facteur sur la valeur et sur le rapport S/B de chaque caractéristique étudiée. [31]

Critères	Grandeur	T1	T2	O1	O2	S1	S2	C1	C2	O	F	P1	P2	O1O	O1F	O2O	O2F	O1S1	O1S2	O2S1	O2S2	O1T1	O1T2	O2T1	O2T2	OP1	OP2	FP1	FP2	O1C1	O1C2	O2C1	O2C2
e	MOY		2	22			9		32		45	95		6			6	8			8	32			32	6			6	1			1
	S/Bmax		0	8			0		8		9	18		0			0	8			8	9			9	8			8	0			0
ΦR1	MOY	-44		-31			-18		-59		-70	-104		-15			-15	-46			-46		-14	-14		-57			-57	-10			-10
	S/BcbI	0			0	1		1		1			1	0			0	1			1	0			0	0			0	1			1
	S/Bmin	1		1			0		2		2	4			0	0		1			1	0			0	1			1		0	0	
Φa2	MOY	-44		-25		-3			-75		-56	-87		-37			-37	-58			-58		-23	-23		-46			-46	-6			-6
	S/BcbI		1	0			3	3		1			4	1			1	0			0		2	2			1	1		1			1
	S/Bmin	1		1		1			2		1	3		1			1	1			1		0	0		1			1		0	0	
Φb	MOY	1		9			10	14		29			42	8			8		4	4			13	13			15	15		15			15
	S/Bmax	0		1			0	2		3			5	1			1	0			0		1	1			0	0		1			1
P	MOY	18		26			61	31		2			32		35	35		16			16		26	26		21			21	51			51
	S/Bmax	6		11			12		3		4	2		4			4	11			11		10	10		10			10	9			9

Tab. 3.15 – Tableau récapitulant les effets des facteurs testés sur la valeur et le rapport S/B des caractéristiques mesurées ou calculées. Seuls sont mis en évidence les niveaux de facteurs favorables à nos exigences concernant les caractéristiques.

d'aspect) et leur interprétation est risquée. Nous allons donc exclusivement nous intéresser aux diagrammes d'effet relatifs aux grandeurs lues et aux caractéristiques directement mesurées :

◇ pression dans l'enceinte
◇ tension d'auto-polarisation
◇ épaisseur de résine restante : e
◇ diamètre du trou dans la résine : ϕ_{r_1}
◇ diamètre de l'embouchure du trou dans le Si : ϕ_{a_2} (*une des plus importantes*)
◇ diamètre du fond du trou dans le Si : ϕ_b
◇ profondeur du trou : P (*une des plus importantes*)

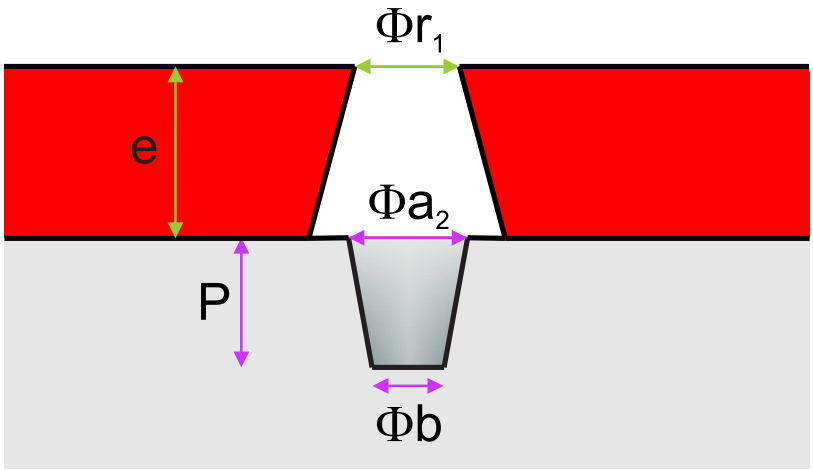


FIG. 3.28 – Schéma d'un trou montrant les différentes caractéristiques étudiées par le plan d'expériences.

Pour chaque caractéristique étudiée, nous allons tenter de dégager de leurs diagrammes d'effet :
- les facteurs influents
- les interactions non négligeables
- une justification physique de la sensibilité de la caractéristique face à ces facteurs et interactions, lorsque cela sera possible.

Voici l'analyse des diagrammes d'effet des grandeurs relevées et des caractéristiques mesurées, citées ci-dessus :

◇ **Pression dans l'enceinte** : Comme nous l'avons vu, la pression de l'enceinte influence la composition du plasma et le flux d'ions incidents (cf. tableau 3.5 p 144). Au moment de la mise en place du plan d'expériences, nous savions que la pression dépendait essentiellement de la position de la vanne de laminage et du débit des gaz. Ceci est confirmé par le diagramme d'effet de la figure 3.29(a).
Ainsi, les facteurs des plus influents au moins influents sont :
- la position de la vanne de laminage : la pression augmente lorsque la vanne est fermée,
- le débit de SF_6 : la pression augmente lorsqu'il augmente,
- le débit de CHF_3 : la pression augmente lorsqu'il augmente,
- le débit d'O_2 : la pression augmente lorsqu'il augmente.

Ceci justifie bien que la pression est déterminée par le rapport entre le débit des gaz injectés dans le réacteur et la vitesse de pompage de l'enceinte (position de la vanne

de laminage), comme nous l'avions indiqué dans le tableau 3.5 p 144, ou d'après l'expression 3.4 du temps de résidence p 130. Le débit de chaque gaz intervient en fonction de son importance de variation ; c'est pour cette raison que l'effet du SF_6, dont le débit varie le plus, est le plus grand, après l'effet de la vanne de laminage.

Les interactions non négligeables pour la pression sont les interactions entre

- le débit d'O_2 et la température : la température contrôlant la cinétique d'adsorption-désorption des molécules d'O_2 en surface, on comprend qu'elle puisse influencer la pression de l'enceinte. L'effet de cette interaction dépend des niveaux des facteurs choisis et s'ajoute à leur effet respectif. Par exemple, il contribue à augmenter la pression lorsque le débit d'O_2 et la température sont simultanément à leur niveau haut.
- le débit d'O_2 et la position de la vanne : l'interaction existant entre ces 2 facteurs est matérialisée par l'expression 3.4 du temps de résidence p 130. A volume constant, la pression est proportionnelle au rapport entre la quantité de gaz injectée dans l'enceinte (débit d'O_2) et la capacité de pompage (position de la vanne). L'effet de cette interaction dépend des niveaux des facteurs choisis et s'ajoute à leur effet respectif. Par exemple, il contribue à augmenter la pression lorsque le débit d'O_2 et la vanne sont simultanément à leur niveau haut.

Les informations fournies par le diagramme d'effet sont donc cohérentes avec notre connaissance de la RIE.

◇ **Tension d'auto-polarisation** : Elle agit surtout sur l'énergie des ions bombardant la surface. Plus la différence de potentiel entre le plasma et le substrat est grande, i.e. plus la tension d'auto-polarisation est négative, grande en valeur absolue, plus les ions accélérés dans la gaine de charge d'espace acquièrent de l'énergie.

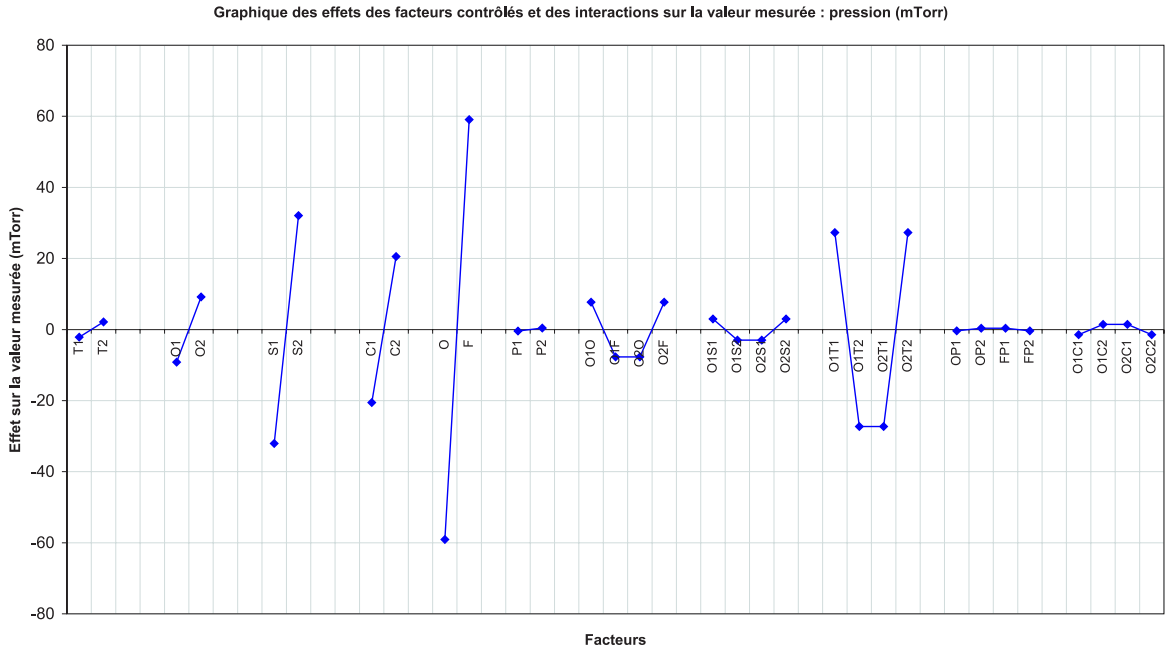
En analysant le diagramme d'effet de la figure 3.29(b), on remarque que les facteurs des plus influents au moins influents sont :

- la puissance : la tension d'auto-polarisation augmente avec la puissance. En effet, la puissance agit sur la densité du plasma à laquelle la tension d'auto-polarisation est sensible.
- le débit de SF_6 : la tension d'auto-polarisation augmente lorsqu'il diminue, i.e. la pression diminue,
- la position de la vanne de laminage : la tension d'auto-polarisation augmente lorsqu'elle est ouverte, i.e. la pression diminue.

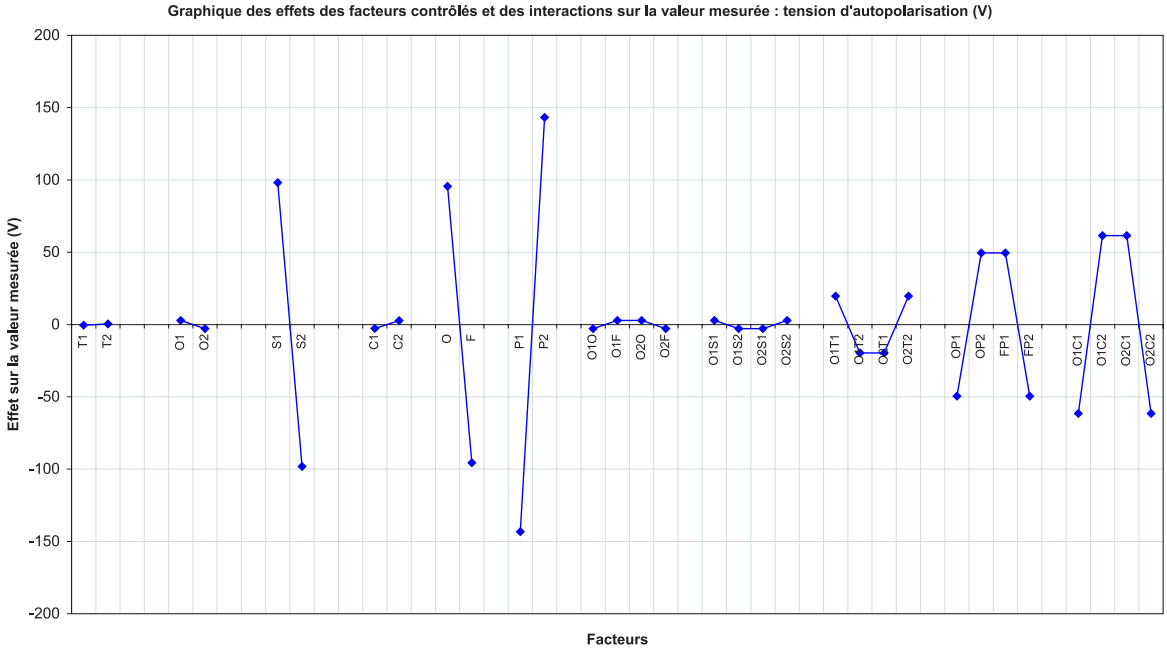
Ce diagramme d'effet confirme que la puissance et la pression (via la position de la vanne et le débit de SF_6 : cf. la pression, ci-dessus) agissent simultanément sur la tension d'auto-polarisation. L'effet du débit de SF_6 sur la tension d'auto-polarisation est légèrement plus important que l'effet de la position de la vanne. C'est peut-être le résultat d'un phénomène supplémentaire à la pression : les ions accélérés dans la gaine de charge d'espace sont peut-être des ions SF_x^+.

Pour la tension d'auto-polarisation, les interactions non négligeables sont les interactions entre :

- le débit d'O_2 et le débit de CHF_3 : alors que leur effet respectif direct est très faible sur la tension d'auto-polarisation, ils interviennent par l'intermédiaire de cette interaction.
- la position de la vanne et la puissance : cette interaction démontre que leurs effets sur la tension d'auto-polarisation sont liés.
- le débit d'O_2 et la température : nous avons vu que cette interaction agit sur la pression. C'est peut-être pour cette raison qu'elle intervient sur la tension d'auto-



(a)



(b)

FIG. 3.29 – Diagramme des effets des différents facteurs testés sur la valeur de (a) la pression de l'enceinte et (b) la tension d'auto-polarisation. Les 2 niveaux de chaque facteur sont reliés par une droite par convention afin de visualiser clairement la différence. Cette droite n'implique pas nécessairement une variation linéaire entre les 2 niveaux.

polarisation. L'effet de cette interaction dépend des niveaux des facteurs choisis et s'ajoute à leur effet respectif. Par exemple, il contribue à augmenter la tension d'auto-polarisation lorsque le débit d'O_2 et la température sont simultanément à leur niveau bas, i.e. pression diminuée.

◇ **Conservation du masque de résine** : épaisseur de résine restante, e, (cf. figure 3.30 p 182), et diamètre du trou dans la résine, ϕ_{r_1}, (cf. figure 3.31 p 183)

Ayant constaté que leur diagramme d'effet présentait beaucoup de similitudes, nous allons les analyser simultanément.

Lors d'une gravure, l'objectif est de préserver du masque de résine :

- son épaisseur pour protéger du plasma la surface ne devant pas être gravée afin de graver le plus profondément possible les motifs.
- la forme et la dimension de ses motifs pour permettre leur fidèle reproduction dans le substrat.

Avec leur diagramme d'effet, nous allons tenter de déterminer les conditions remplissant cet objectif.

Sur leur diagramme d'effet, on remarque que les facteurs influents sont, par ordre d'importance :

- la puissance. Dans la RIE, la puissance contrôle en partie le bombardement ionique, en agissant sur la tension d'auto-polarisation. Celui-ci peut pulvériser la résine s'il est trop important (gravure non sélective). Pour préserver notre masque de résine, il faut donc une faible puissance (*P1*), i.e. un faible bombardement ionique.
- la position de la vanne. Elle, aussi, agit sur le bombardement ionique par l'intermédiaire de la pression dans la chambre (qui influence la tension d'auto-polarisation avec la puissance). En effet, lorsque la vanne est ouverte, la pression de la chambre est basse et contribue à augmenter le flux d'ions incidents, parallèle à la direction perpendiculaire à la surface du substrat. Pour préserver la résine et éviter l'érosion progressive du masque (qui provoque l'élargissement de ses motifs), la vanne doit donc être fermée (*F*).
- le débit en CHF_3. Ce type de gaz, fluoro-carboné, présente l'avantage de graver le Si tout en limitant la consommation de la résine organique (cf. p 137). Un fort débit de CHF3 (*C2*) permet alors de conserver le masque de résine.
- la température. Comme nous l'avons vu dans la sous-section traitant de la sélectivité (cf. p 137), une température basse (*T1*) ralentit la consommation du masque, en freinant les réactions, thermiquement activées, responsables de la gravure de la résine.
- le débit d'oxygène. Les plasmas oxygénés réagissent avec la résine pour former du dioxyde de carbone, volatil. Ils gravent ainsi la résine organique. Pour limiter cette consommation du masque et l'élargissement de ses motifs (trous), mieux vaut limiter le débit d'oxygène (*O1*).

L'interaction entre le débit d'oxygène et la température a le plus d'effet sur l'épaisseur de résine restante. En effet, on sait que l'oxygène peut réagir avec le carbone de la résine. Or, la cinétique de cette réaction dépend de la température : la réaction est d'autant moins rapide que la température est basse (loi d'Arrhenius).

Cette interaction est présente dans l'étude du diamètre des trous dans la résine, mais elle est précédée de l'interaction entre la position de la vanne et la puissance, et de l'interaction entre l'oxygène et le débit de SF_6.

On comprend que l'association d'une vanne ouverte (basse pression) et d'une forte puissance, via la tension d'auto-polarisation, augmente considérablement le bombar-

dement ionique, néfaste pour la conservation du masque.
Concernant l'interaction entre l'oxygène et le débit de SF_6, on constate qu'il est préférable d'associer de faibles débits d'O_2 et de SF_6, afin de minimiser la taille des trous dans la résine. En effet, il est connu que l'ajout d'une faible quantité d'O_2 dans un plasma de SF_6 tend à augmenter la concentration en atomes F [11] et entraîne ainsi une augmentation de la vitesse de gravure des matériaux gravés par le fluor, en l'occurrence la résine.
L'interaction entre le débit d'O_2 et la position de la vanne montre que le temps de résidence de l'O_2 a une influence sur la gravure des motifs du masque de résine. En effet, tout comme la cinétique de réaction est freinée par la température, un temps de résidence faible peut ralentir la vitesse de gravure.

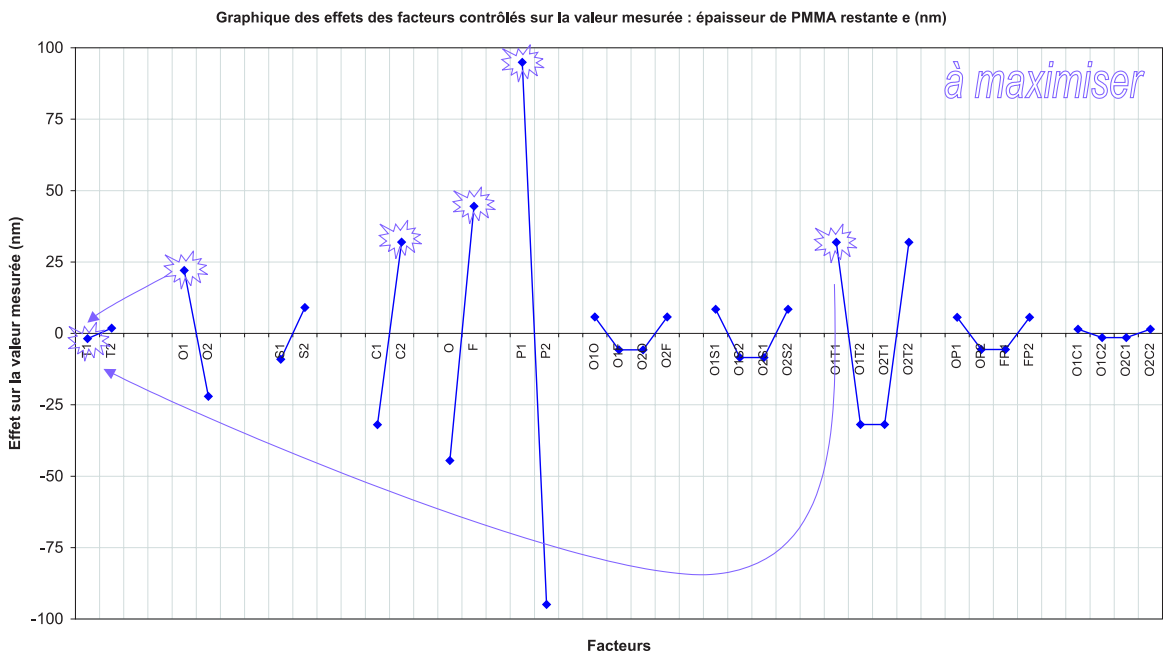
Bien que les facteurs influents sur l'épaisseur de résine (vitesse de gravure verticale) et sur le diamètre des trous dans la résine (vitesse de gravure latérale) soient les mêmes, leurs effets et, surtout, les interactions prédominantes diffèrent. Ceci montre l'importance des interactions dans les mécanismes de gravure RIE.

Pour préserver l'épaisseur de résine ainsi que ses motifs, la meilleure combinaison tant du point de vue de la valeur que du rapport S/B est donc $T1 - O1 - S1 - C2 - F - P1$.

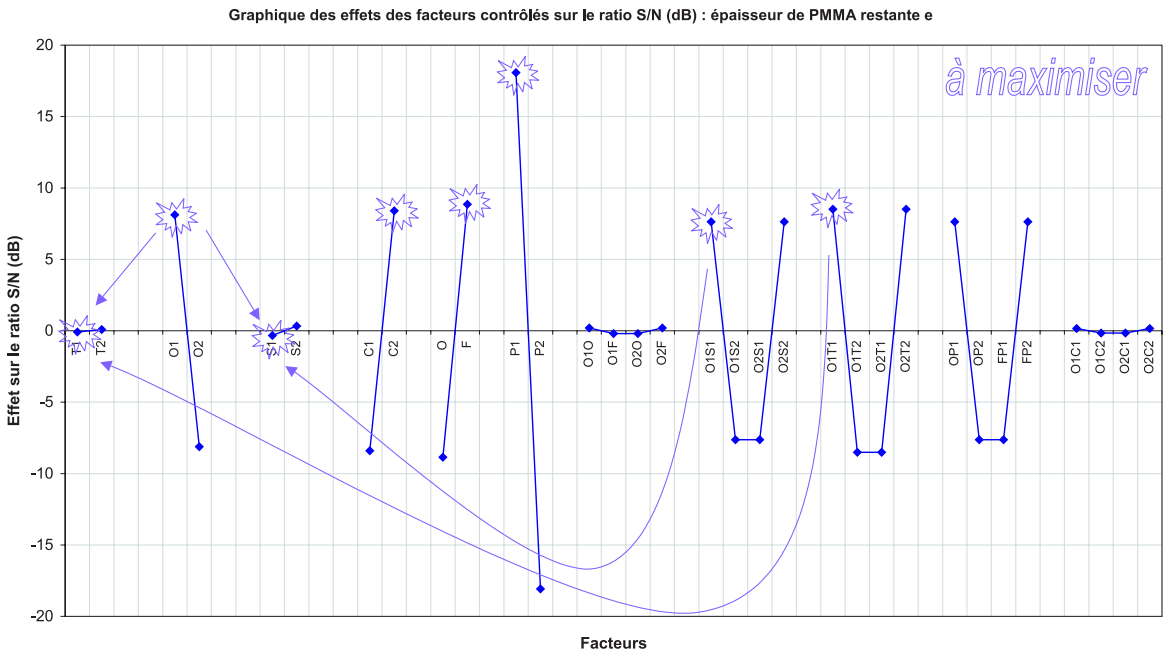
◇ **Diamètre de l'embouchure du trou dans le Si :** ϕ_{a_2} (cf. figure 3.32 p 185)

Le diamètre de l'embouchure du trou dans le Si doit être égal au diamètre du trou défini dans la résine,ϕ_{r_1}, pour que le transfert soit fidèle. On peut tolérer qu'il soit plus petit que ϕ_{r_1} mais pas qu'il soit plus grand (incidence sur la densité du réseau). Nous allons donc rechercher les conditions qui minimisent cette caractéristique.
Sachant que le trou est gravé dans le Si au travers du masque de résine, il est possible que les mêmes facteurs interviennent.
En analysant le diagramme d'effet, on peut classer les facteurs des plus influents au moins influents :

- la puissance. Elle a une incidence sur le bombardement ionique, donc, sur l'élargissement des motifs du masque. Une forte puissance tend donc à élargir le motif du masque donc le diamètre de l'embouchure du trou dans le Si ; ce qu'il faut éviter (*P1*).
- le débit de CHF_3. Comme ce gaz limite la consommation de la résine organique (cf. p 137), son fort débit (*C2*) contribue à préserver les motifs du masque de résine et aide à la réalisation d'un bon transfert.
- la position de la vanne. Elle a une incidence sur le bombardement ionique, donc, sur l'élargissement des motifs du masque. Lorsque la vanne est fermée (*F*), la pression dans l'enceinte est élevée, ce qui contribue à préserver les motifs du masque de résine (faible flux ionique) et aide à la réalisation d'un meilleur transfert. Pourtant, lorsque la pression augmente, la gravure, qui devient chimique et isotrope, induit une attaque latérale détériorant la qualité du transfert. On en déduit donc que le bombardement ionique engendre une érosion du masque de résine provoquant une gravure latérale des motifs de Si plus importante que celle résultant de la gravure chimique.
- la température. Comme nous l'avons vu dans la sous-section traitant de la sélectivité (cf. p 137), une température basse (*T1*) ralentit la consommation du masque, en freinant les réactions responsables de la gravure de la résine, et autorise ainsi un bon transfert des motifs du masque vers le Si.
- le débit d'O_2. Les plasmas oxygénés gravent la résine organique. Pour limiter l'élar-

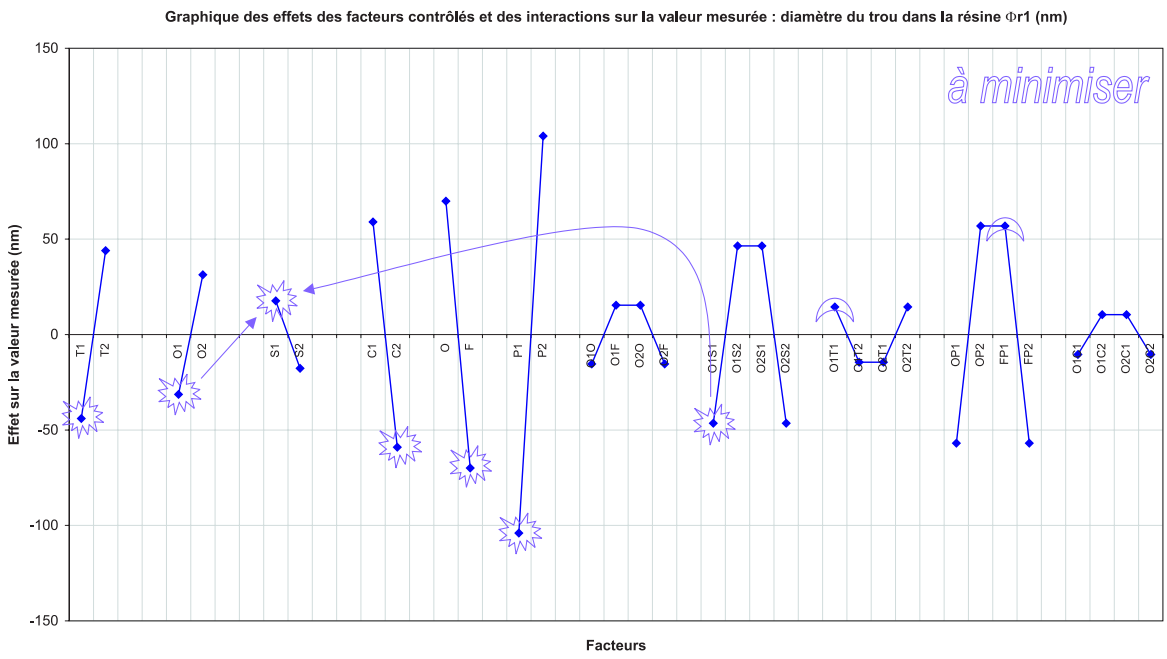


(a)

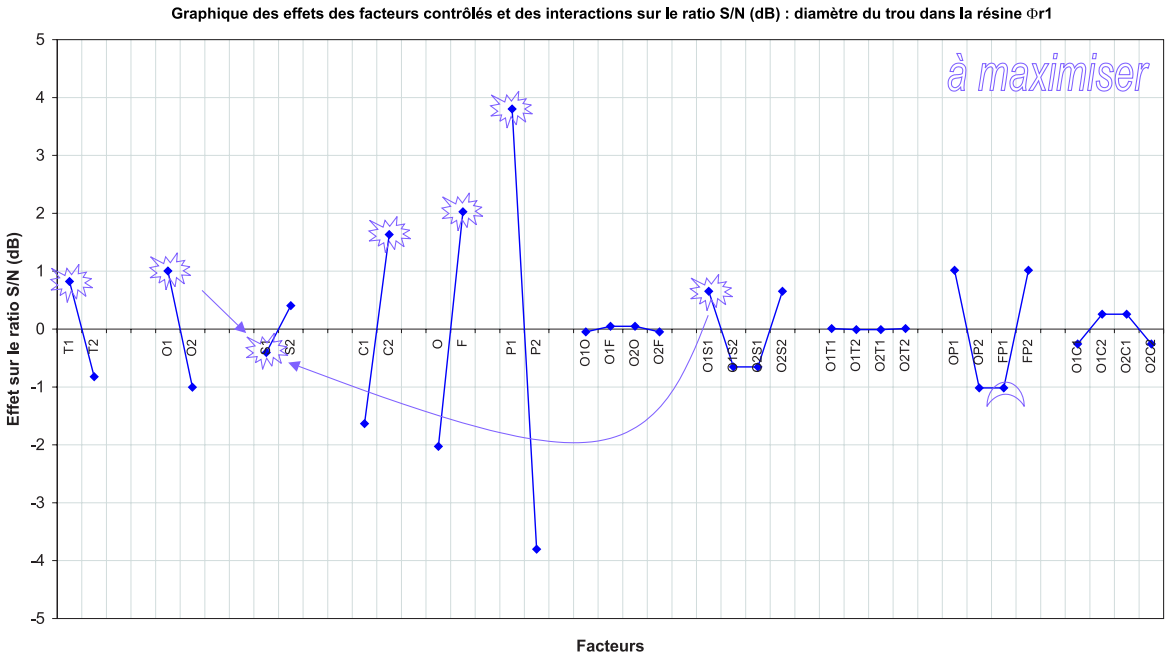


(b)

FIG. 3.30 – Diagramme des effets des différents facteurs testés sur la valeur, (a), et sur le rapport S/B, (b), de l'épaisseur de PMMA restante, e. Les petits soleils indiquent les niveaux ayant un effet positif, et les demi-lunes, ceux ayant une influence négative sur la caractéristique, par rapport au but à atteindre. Les 2 niveaux de chaque facteur sont reliés par une droite par convention afin de visualiser clairement la différence. Cette droite n'implique pas nécessairement une variation linéaire entre les 2 niveaux.



(a)



(b)

FIG. 3.31 – Diagramme des effets des différents facteurs testés sur la valeur, (a), et sur le rapport S/B, (b), du diamètre du trou dans la résine, ϕ_{r_1}. Les petits soleils indiquent les niveaux ayant un effet positif, et les demi-lunes, ceux ayant une influence négative sur la caractéristique, par rapport au but à atteindre. Les 2 niveaux de chaque facteur sont reliés par une droite par convention afin de visualiser clairement la différence. Cette droite n'implique pas nécessairement une variation linéaire entre les 2 niveaux.

gissement des motifs du masque afin de les reproduire fidèlement dans le silicium, mieux vaut limiter le débit d'oxygène (*O1*).

Les facteurs influençant le diamètre de l'embouchure du trou dans le Si sont les mêmes que ceux influençant le diamètre du trou dans la résine. En effet, si les motifs de résine ne sont pas conservés pendant la gravure, leur transfert dans le Si sera de qualité médiocre.

Pour cette caractéristique, de nombreuses interactions interviennent entre :
- le débit d'O_2 et le débit de SF_6
- la position de la vanne et la puissance
- la position de la vanne et le débit d'O_2
- le débit d'O_2 et la température

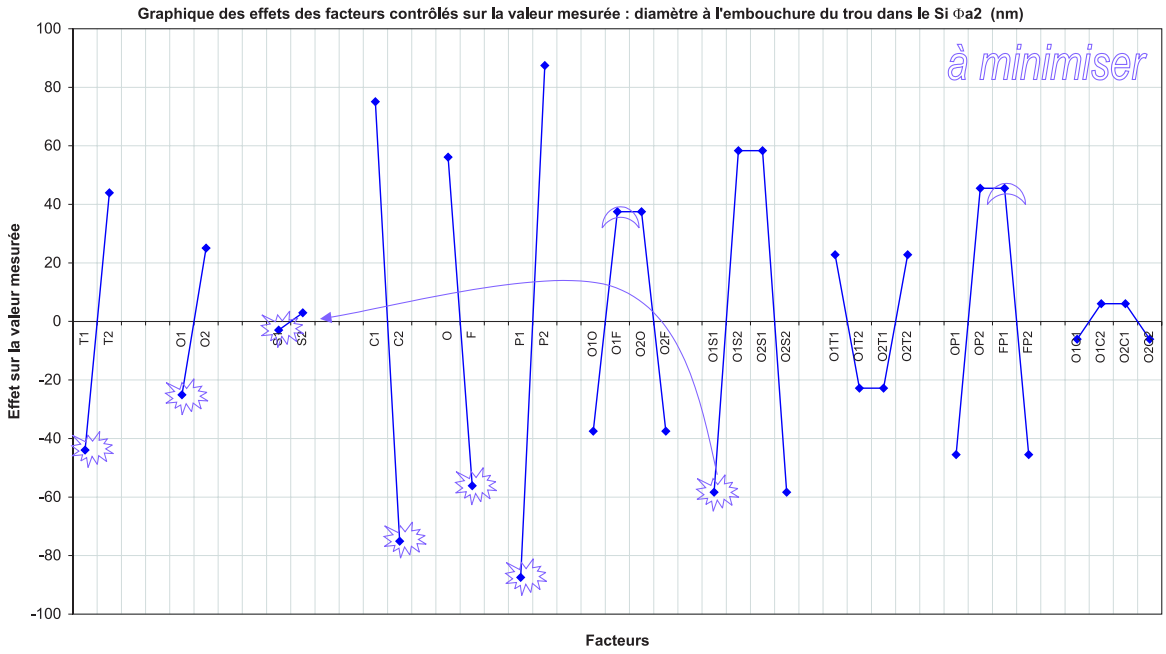
Bien que leur importance soit différente, les interactions non négligeables constatées pour le diamètre du trou dans le Si sont de même nature que celles concernant le diamètre des motifs dans la résine. Leur justification étant similaire, nous ne la redétaillerons pas. On peut toutefois justifier l'importance de l'interaction entre le débit d'O_2 et le débit de SF_6. Celle-ci permet d'agir sur la concentration d'atomes de fluor, qui influence à la fois la gravure de la résine et du silicium dans ce cas. C'est pour cette raison que l'interaction a plus d'effet.

Pour avoir un diamètre de l'embouchure du trou dans le Si inférieur ou égal à ϕ_{r_1}, la meilleure combinaison tant du point de vue de la valeur que du rapport S/B est donc $T1 - O1 - S1 - C2 - F - P1$. Cette combinaison est la même que celle permettant une bonne conservation de l'épaisseur et des motifs du masque pendant la gravure.

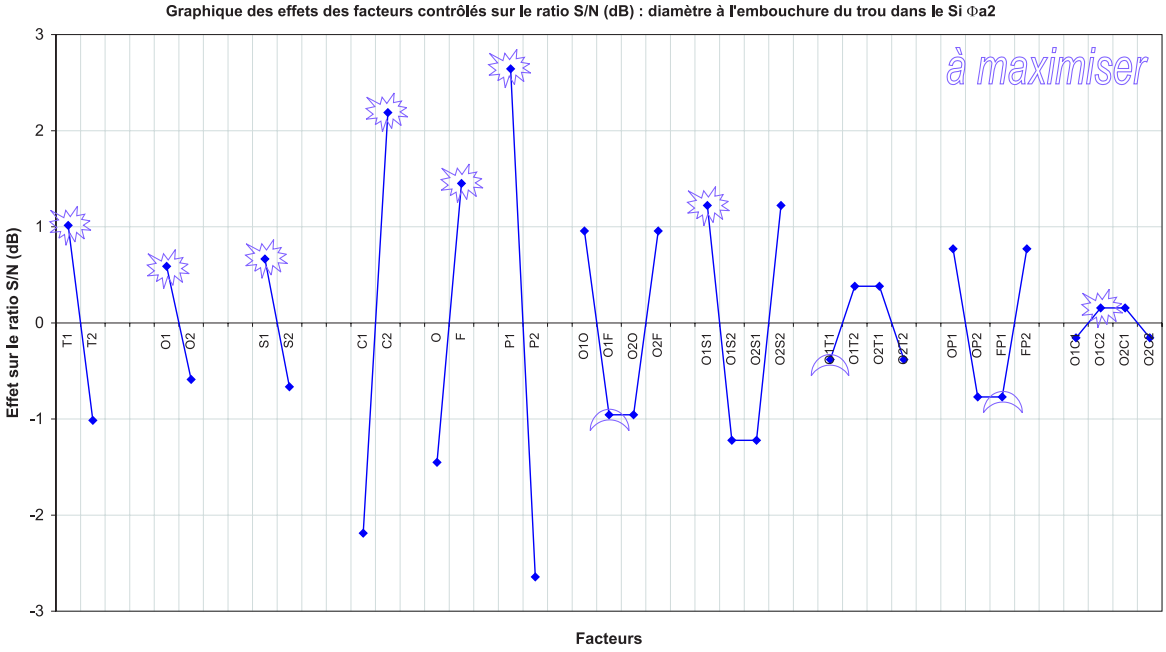
◇ **Profondeur du trou : P** (cf. figure 3.33 p 187)

Pour prolonger la «durée de vie» des trous au recuit sous ultravide (cf. chapitre 4), nous désirons que la profondeur des trous soit la plus grande possible. Généralement, plus on veut une gravure profonde, plus il faut graver longtemps, avec comme limite, la résistance du masque aux conditions de gravure. Voici les facteurs favorisant le plus une gravure profonde des trous dans le Si :
- le débit de SF_6 : son augmentation (*S2*) contribue à augmenter la vitesse de gravure du Si.
- la puissance : son augmentation (*P2*) permet d'augmenter l'assistance ionique de la gravure, donc la vitesse de gravure verticale.
- le débit de CHF_3 : son débit nul (*C1*) contribue à une gravure profonde. En effet, ce gaz favorise la formation d'un polymère passivant les surfaces gravées et pouvant ralentir la gravure au fond du trou, malgré l'assistance des ions.
- le débit d'O_2 : son débit nul (*O1*) contribue à une gravure profonde. En effet, ce gaz peut provoquer l'oxydation des surfaces gravées et, ainsi, ralentir la gravure au fond du trou, malgré l'assistance des ions.
- la température : elle agit sur la cinétique des réactions chimiques et influence peu les ions. Une température basse (*T1*) contribue à bloquer la gravure latérale des motifs au profit de la gravure verticale : tous les radicaux n'interagissant pas avec les flancs aident la gravure verticale assistée par les ions.

Les interactions sont très importantes entre
- le débit d'O_2 et le débit de CHF_3. Cette interaction favorise une gravure profonde lorsque les deux facteurs sont au même niveau (niveau bas, débits nuls). Autrement, la réaction entre ces gaz limite la profondeur de gravure : en consommant des atomes de fluor ou par formation d'un polymère,...



(a)



(b)

FIG. 3.32 – Diagramme des effets des différents facteurs testés sur la valeur, (a), et sur le rapport S/B, (b), du diamètre de l'embouchure du trou dans le Si, ϕ_{a_2}. Les petits soleils indiquent les niveaux ayant un effet positif, et les demi-lunes, ceux ayant une influence négative sur la caractéristique, par rapport au but à atteindre. Les 2 niveaux de chaque facteur sont reliés par une droite par convention afin de visualiser clairement la différence. Cette droite n'implique pas nécessairement une variation linéaire entre les 2 niveaux.

- la position de la vanne et le débit d'O_2 qui conditionnent le temps de résidence de ses molécules, donc leur concentration, dans l'enceinte. Lorsque le débit d'O_2 est nul (niveau bas) et que la vanne est fermée, ou inversement, l'effet de l'interaction favorise une gravure profonde. La faible concentration en O_2 qui en résulte limite ainsi la réaction possible entre l'O_2 et le CHF_3 (cf. interaction précédente).
- le débit d'O_2 et la température. Lorsque le débit d'O_2 est nul et que la température est basse, ou inversement, on observe que l'effet de l'interaction nuit à la profondeur de la gravure.
- la position de la vanne et la puissance. Bien que la position de la vanne ait peu d'effet direct sur la profondeur, elle intervient sur cette dernière par l'intermédiaire de cette interaction. Lorsque la vanne est fermée et la puissance est maximum, on constate que l'effet de l'interaction favorise une gravure profonde : le flux d'ions incidents est suffisant.

Pour graver des trous les plus profonds possible, la meilleure combinaison tant du point de vue de la valeur que du rapport S/B est donc $T1 - O1 - S2 - C1 - F - P2$ (conditions de l'essai n° 7). En comparant cette combinaison de niveaux de facteurs avec celle nécessaire au transfert fidèle des motifs dans le Si, on observe que le débit de SF_6, le débit de CHF_3 et la puissance sont en contradiction. L'éternel dilemme : reproduction à l'identique tout en assurant un fort facteur d'aspect.

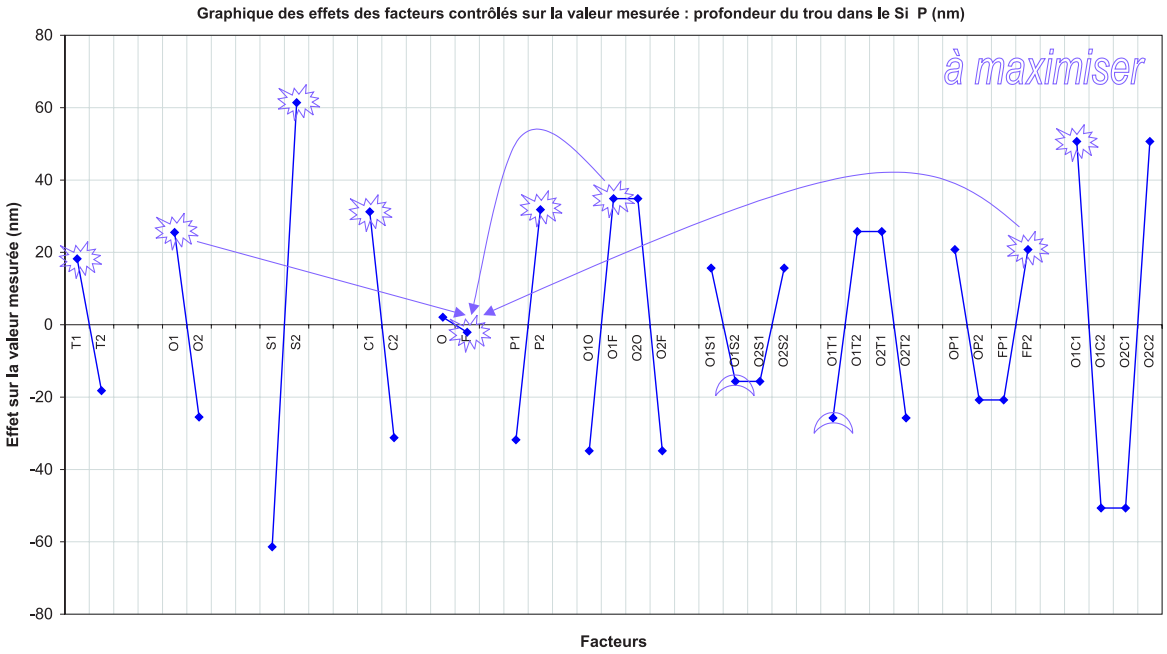
◇ **Diamètre du fond du trou dans le Si :** ϕ_b (cf. figure 3.34 p 189)

Pour résister au recuit, le trou doit non seulement être profond mais avoir les flancs les plus verticaux possibles (volume dégagé par le trou dans le silicium plus grand). C'est par l'intermédiaire du diamètre au fond du trou, ϕ_b, que nous nous y sommes intéressés. Pour obtenir une bonne anisotropie de gravure, ϕ_b doit être le plus grand possible, dans la limite du diamètre de l'embouchure du trou ϕ_{a_2}. Pour cela, les facteurs des plus influents au moins influents sont :

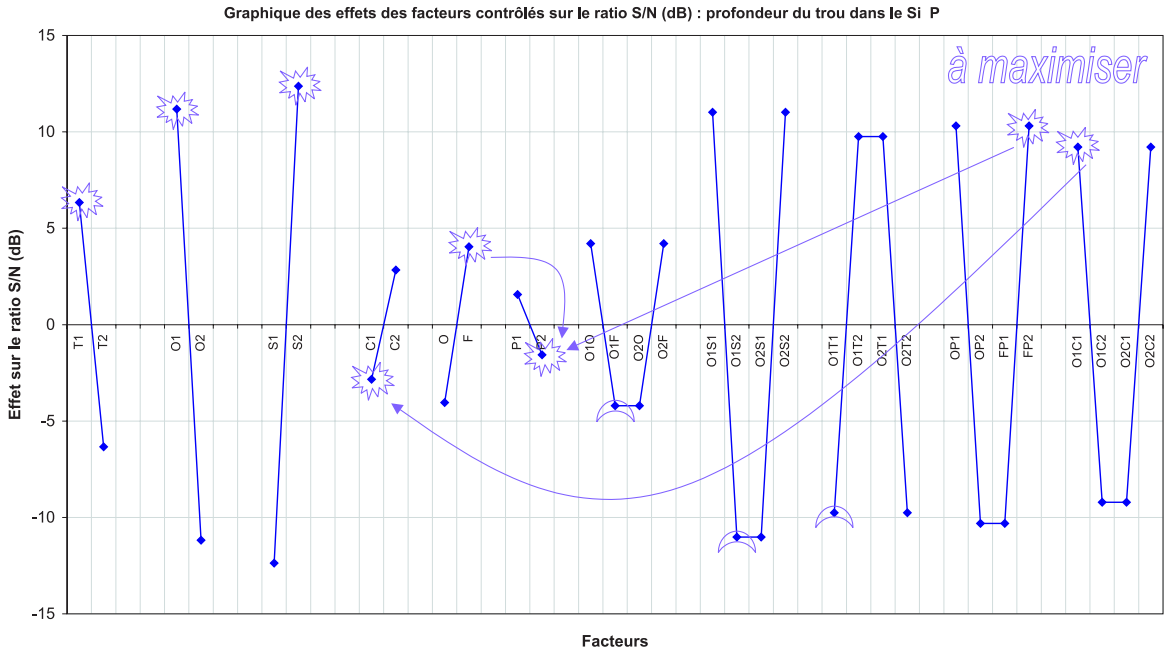
- la puissance : elle conditionne le bombardement ionique (énergie et densité) de la surface. C'est lorsqu'elle est à son niveau haut (*P2*) qu'elle permet d'augmenter ϕ_b, donc l'anisotropie.
- la position de la vanne. Lorsqu'elle est ouverte (*O*), la pression de l'enceinte est basse et contribue à augmenter la tension d'auto-polarisation. Il en résulte un flux d'ions dense, énergétique et directionnel qui favorise l'augmentation du diamètre du fond du trou.
- le débit de CHF_3. Ce gaz génère des espèces polymères qui, si elles passivent trop la surface, peuvent bloquer la gravure, même lorsqu'elle est assistée par les ions. Il en résulte des flancs non verticaux et un diamètre de fond de gravure restreint. C'est pour éviter cela que le diagramme d'effet nous indique qu'il faut utiliser un débit nul de CHF_3 (*C1*).
- le débit de SF_6 : l'augmentation de son débit contribue à élargir ϕ_b. Le fort débit de ce gaz (*S2*) permet à la gravure assistée par les ions au fond des motifs d'être suffisante pour augmenter ϕ_b.
- le débit d'O_2 : son niveau bas (*O1*), i.e. débit nul, favorise l'élargissement du diamètre du fond du trou.

Les interactions sont très importantes entre

- le débit d'O_2 et le débit de CHF_3. Cette interaction favorise l'élargissement de ϕ_b lorsque les deux facteurs sont au niveau bas (débits nuls). Comme pour la profondeur, l'existence de cette interaction suggère que la réaction entre ces gaz limite la



(a)



(b)

FIG. 3.33 – Diagramme des effets des différents facteurs testés sur la valeur, (a), et sur le rapport S/B, (b), de la profondeur du trou dans le Si, P. Les petits soleils indiquent les niveaux ayant un effet positif, et les demi-lunes, ceux ayant une influence négative sur la caractéristique, par rapport au but à atteindre. Les 2 niveaux de chaque facteur sont reliés par une droite par convention afin de visualiser clairement la différence. Cette droite n'implique pas nécessairement une variation linéaire entre les 2 niveaux.

gravure verticale du Si, donc l'anisotropie de gravure : en consommant des atomes de fluor ou par formation d'un polymère,...
- la position de la vanne et la puissance. Lorsque la vanne est ouverte et la puissance maximale, l'effet de cette interaction contribue à augmenter ϕ_b. Cette effet s'ajoute à l'effet de chacun des facteurs engagés dans l'interaction.
- le débit d'O_2 et la température. Lorsque le débit d'O_2 est nul et que la température est basse, ou inversement, on observe que l'effet de l'interaction nuit au diamètre du fond du trou. La température agit sur l'adsorption de l'O_2 sur la surface, donc sur les réactions qui peuvent s'y produire, avec ou sans la participation d'un autre gaz, et influençant ϕ_b.

Pour avoir un diamètre du fond du trou dans le Si le plus grand possible, la meilleure combinaison tant du point de vue de la valeur que du rapport S/B est donc
T2 – O1 – S2 – C1 – O – P2.

Tous ces diagrammes d'effet montrent que les caractéristiques étudiées ne dépendent pas seulement des facteurs, mais qu'elles sont aussi contrôlées par les interactions existantes entre certains facteurs.
Nous sommes parvenus à justifier physiquement, avec plus ou moins de certitude, la plupart des effets des facteurs et des interactions entre facteurs, observés sur ces diagrammes. Dans le cas contraire, les diagrammes d'effet nous permettent de constater des effets des facteurs et des interactions sur les caractéristiques étudiées et de l'existence des interactions. Même si son explication est difficile, la mise en évidence d'une interaction est toujours riche d'enseignements puisqu'elle permet de déceler un phénomène insoupçonné et de planifier de nouvelles études pour mieux comprendre son origine.

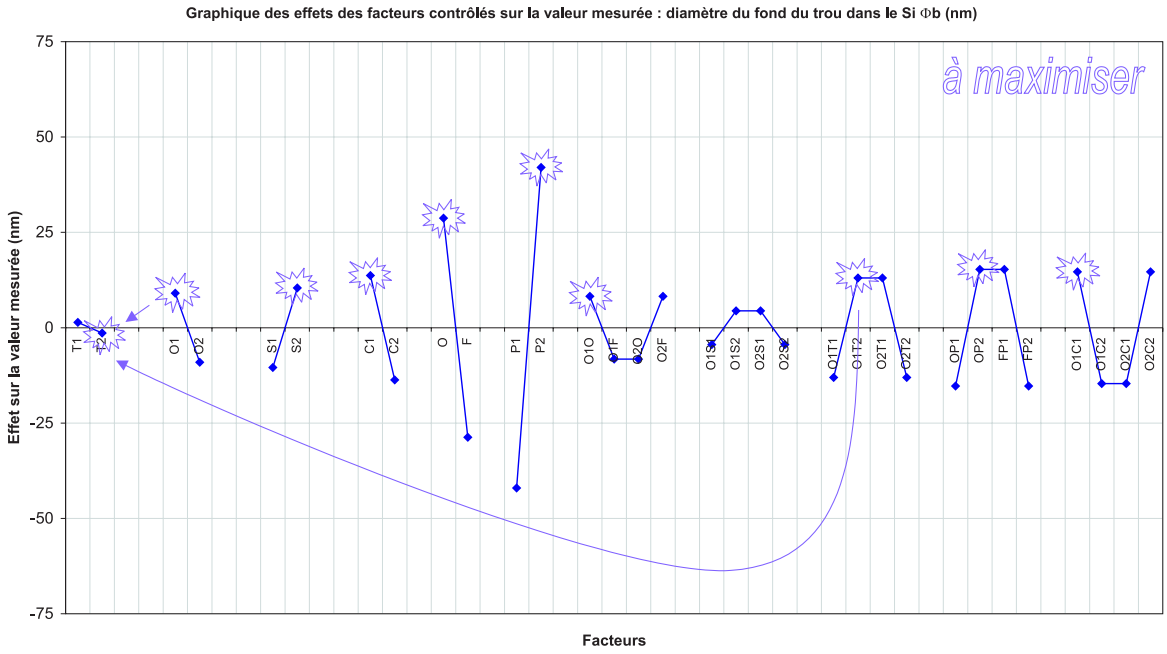
Les conclusions déduites des résultats de ce plan sont cohérentes avec la connaissance que nous avons de la RIE, ce qui laisse penser que les indications fournies par ces diagrammes vont permettre de trouver les conditions de gravure permettant d'atteindre au mieux notre objectif.

4. **Détermination des niveaux de facteurs pour optimiser l'ensemble des critères**

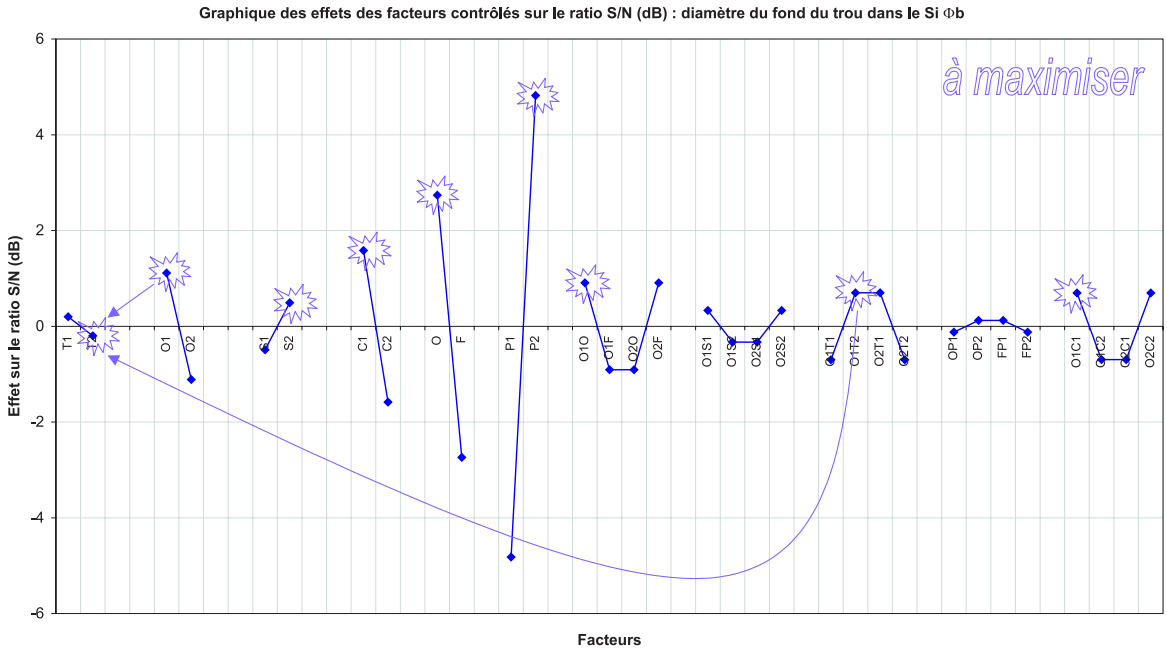
L'étude des effets des facteurs contrôlés sur les caractéristiques va permettre de déterminer la combinaison des niveaux des différents facteurs susceptibles de satisfaire l'objectif du plan d'expériences : transférer des nano-trous avec un facteur d'aspect supérieur à 1.
La recherche de l'optimisation des critères doit toujours être conduite en 2 étapes :
- chercher la combinaison des facteurs contrôlés qui aboutit à la valeur algébrique du rapport signal/bruit la plus grande, pour la caractéristique à optimiser.
- ajuster ensuite, si nécessaire, la valeur résultante de la caractéristique à l'aide des facteurs qui ont le maximum d'influence sur la valeur mesurée et dégradant le moins possible le rapport S/B. [31]

C'est précisément ce que nous avons fait. Le tableau 3.16 montre la combinaison de facteurs, déterminée à partir des diagrammes d'effet, favorable à l'amélioration de la valeur et du rapport S/B de chaque critère étudié.

Dans notre cas, nous nous intéressons à plusieurs critères simultanément. La difficulté est alors de trouver le meilleur compromis possible pour équilibrer les améliorations sur l'ensemble des caractéristiques à optimiser (rapport S/B puis valeur). En effet, hormis le niveau 1 du débit d'O_2 commun à toutes les combinaisons, il existe un conflit entre la combinaison de facteurs permettant de préserver l'épaisseur de résine (e) et les dimensions



(a)



(b)

FIG. 3.34 – Diagramme des effets des différents facteurs testés sur la valeur, (a), et sur le rapport S/B, (b), du diamètre du fond du trou de Si, ϕ_b. Les petits soleils indiquent les niveaux ayant un effet positif, et les demi-lunes, ceux ayant une influence négative sur la caractéristique, par rapport au but à atteindre. Les 2 niveaux de chaque facteur sont reliés par une droite par convention afin de visualiser clairement la différence. Cette droite n'implique pas nécessairement une variation linéaire entre les 2 niveaux.

	Combinaison des niveaux de facteurs					
e	T1	O1	S1	C2	F	P1
ϕ_{r_1}	T1	O1	S1	C2	F	P1
ϕ_{a_2}	T1	O1	S1	C2	F	P1
P	T1	O1	S2	C1	F	P2
ϕ_b	T2	O1	S2	C1	O	P2
$\Rightarrow$	**T1**	**O1**	**S2**	**C1**	**O**	**P1**

TAB. 3.16 – Combinaisons des niveaux de facteurs favorables à l'amélioration de la valeur et du rapport S/B de chaque caractéristique et celle retenue pour atteindre notre objectif.

latérales (ϕ_{r_1} et ϕ_{a_2}), et celle pour graver profondément (P et ϕ_b). Ce conflit concerne essentiellement les facteurs suivant : débit de SF_6 et de CHF_3, puissance et position de la vanne. Afin de ne pas entamer le masque de gravure prématurément, nous avons décidé de fixer la puissance à son niveau bas (P1). Pour compenser, et tout de même graver en profondeur, nous avons choisi les niveaux suivants : S2-C1-O. Finalement, nous avons trouvé le meilleur compromis dans cette combinaison, $T1 - O1 - S2 - C1 - O - P1$.

Avant le plan d'expérience, notre problème était de parvenir à graver profondément les motifs sans les élargir. Bien que cette difficulté soit aussi mise en évidence par le plan d'expériences, ce dernier nous fournit tous les éléments pour la surmonter la plus efficacement possible : effet, interaction, rapport S/B...

Pour pouvoir arbitrer avec plus d'objectivité, il est parfois préférable d'exprimer les effets S/B sous forme de pourcentage de contribution. En effet, même si les effets des facteurs sur les caractéristiques sont tous exprimés en dB, ils peuvent avoir des ordres de grandeur très disparates, difficile à comparer les uns des autres de manière objective [31].

5. **Estimation de la valeur et du rapport S/B des critères** pour la combinaison de facteurs retenue
   Pour estimer la valeur et le rapport S/B de chaque critère avec la combinaison retenue, la théorie des plans d'expériences fait l'hypothèse de l'additivité des effets des facteurs et des interactions par rapport à la moyenne générale de l'ensemble des essais pour chaque caractéristique. Ce qui revient à :

   estimation de la valeur **ou** du rapport S/B d'une caractéristique =
   $$\overline{T} + E_{T_1} + E_{O_1} + E_{S_2} + E_{C_1} + E_O + E_{P_1} + I_{O_1O} + I_{O_1S_2} + I_{O_1T_1} + I_{OP_1} + I_{O_1C_1}$$

   Les valeurs calculées des différentes caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 3.17 .

3.4.5 Validation des résultats (6ème étape)

L'essai de validation permet de vérifier que l'objectif est atteint, ce qui revient à vérifier physiquement l'hypothèse de l'additivité des effets de tous les facteurs et interactions.

Pour cet essai de validation VAL1 (cf. conditions du tableau 3.18), nous avons suivi la même procédure que celle décrite lors de la conduite des essais (4ème étape). Suite aux observations MEB, nous obtenons les images du tableau 3.10 p 168. Le profil du trou et de la ligne présente bien un facteur de forme supérieur à 1 (1,32 exactement) sans avoir des dimensions latérales trop

Critères	Grandeur	Estimation des effets	Moyenne générale	Estimation du résultat
e	MOY (nm)	83,87	189,94	**273,81**
	S/Bmax (dB)	18,06	30,78	**48,85**
Φ_{R1}	MOY (nm)	-89,93	226,21	**136,28**
	S/Bcbl (dB)	0,44	28,52	**28,96**
	S/Bmin (dB)	2,44	-45,36	**-42,92**
$\Phi a2$	MOY (nm)	-30,24	241,13	**210,89**
	S/Bcbl (dB)	0,62	27,19	**27,81**
	S/Bmin (dB)	-0,09	-46,28	**-46,37**
Φb	MOY (nm)	20,22	86,33	**106,55**
	S/Bmax (dB)	1,76	36,22	**37,98**
P	MOY (nm)	101,81	113,55	**215,35**
	S/Bmax (dB)	27,53	27,63	**55,16**

TAB. 3.17 – Estimation théorique des critères pour la combinaison de niveaux de facteurs retenue.

T(°C)	O_2 (sccm)	SF_6 (sccm)	CHF_3 (sccm)	Vanne	P (W)
T1	O1	S2	C1	O	P1
-10	0	45	0	Ouverte	20

TAB. 3.18 – Conditions utilisées pour l'essai de validation.

larges ; ce qui correspond à notre objectif. La combinaison des niveaux de facteur nous a bien permis d'atteindre notre objectif.

Il nous est alors possible de comparer les caractéristiques issues de l'estimation avec celles de cet essai : cf. tableau 3.19 .
Les erreurs d'estimation pour l'épaisseur de résine restante, e, le diamètre du trou dans la résine, ϕ_{r_1}, et la profondeur, P, sont de l'ordre de 10 %. Ceci prouve que le modèle, établi à partir du plan d'expériences et permettant de prévoir les valeurs de ces caractéristiques, est relativement fiable.
Il n'en est pas de même pour l'estimation du diamètre du trou dans le Si, ϕ_{a_2}, et du diamètre du fond du trou, ϕ_b. Bien que l'erreur s'élève à 40,22% pour le diamètre du trou dans le Si, ϕ_{a_2}, elle intervient dans le bon sens : le diamètre du trou obtenu à l'issue de l'essai de validation est inférieur à l'estimation. L'estimation du diamètre du fond du trou, ϕ_b, obtenue par le plan d'expérience est très éloignée de la réalité avec une erreur de 94,7%. Bien que cette erreur soit importante, ce critère est le moins crucial vis à vis de notre objectif. Ces erreurs significatives peuvent s'expliquer :

→ soit par la négligence d'une ou de plusieurs interactions fortes du 1er ordre[40] (entre 2 facteurs) ou d'ordre supérieur (entre plusieurs facteurs),

→ soit par la négligence d'un facteur influent (moins probable),

[40] On pense notamment aux interactions entre les débits de SF_6 et CHF_3, le débit de ces gaz et la température ou la position de la vanne...

Critères	Grandeur	Estimation du résultat	Résultats de VAL1	% d'erreur de l'estimation
e	MOY (nm)	273,81	246,67	11,00
	S/Bmax (dB)	48,85	47,80	2,20
Φ_{R1}	MOY (nm)	136,28	128,00	6,47
	S/BcbI (dB)	28,96	22,83	26,83
	S/Bmin (dB)	-42,92	-42,17	-1,78
Φa2	MOY (nm)	210,89	150,40	40,22
	S/BcbI (dB)	27,81	25,07	10,93
	S/Bmin (dB)	-46,37	-43,56	-6,46
Φb	MOY (nm)	106,55	54,73	94,70
	S/Bmax (dB)	37,98	34,74	9,34
P	MOY (nm)	215,35	197,80	8,88
	S/Bmax (dB)	55,16	45,92	20,13

TAB. 3.19 – Comparaison des résultats de l'essai de validation VAL1 avec ceux de l'estimation théorique et calcul de l'erreur de l'estimation.

→ soit par un réglage expérimental non fiable tel qu'un manque d'efficacité de la régulation de température (thermalisation) de l'échantillon lors d'un fort bombardement ionique[41]. Dans ce cas, la température de l'échantillon évolue pendant la gravure et influence le déroulement des phénomènes mis en jeu. Le résultat final est alors biaisé, et introduit une erreur dans le plan d'expériences.

Nous montrons ainsi que le plan d'expériences peut être un outil intéressant pour la recherche scientifique, puisqu'il permet à la fois de trouver les conditions pour atteindre un objectif donné et de mettre en évidence des phénomènes physiques (interactions entre 2 facteurs).

3.4.6 Apport du plan d'expériences (7ème étape)

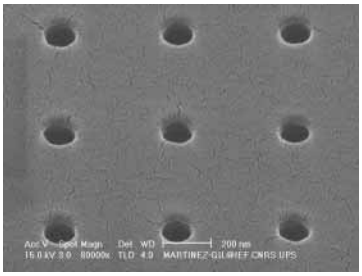
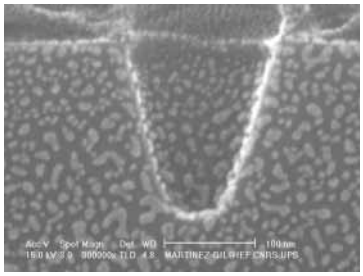
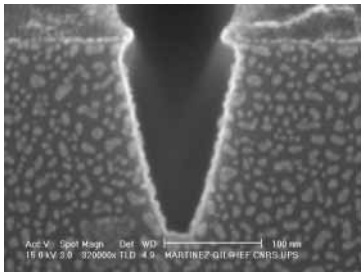
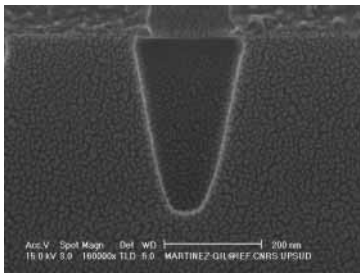
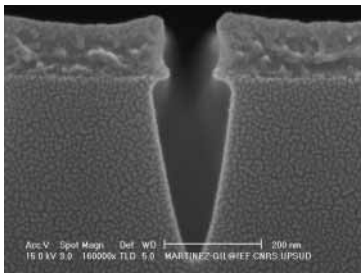
En observant la photo du trou obtenu avec l'essai de validation, on constate qu'il reste une épaisseur de résine d'environ 250 nm. Dès lors, nous avons décidé d'allonger le temps de gravure afin d'obtenir un trou plus profond. Le résultat obtenu pour un temps de gravure doublé est en photo dans le tableau 3.20 : un trou présentant un facteur d'aspect supérieur à 1 (1,7 environ), avec des flancs inclinés et une sous-gravure. Ces trous ont résisté au recuit sous ultravide subit par la suite (cf. chapitre 4).

Globalement, le plan d'expériences nous a apporté :
- une analyse des résultats (5ème étape), confirmée par l'essai de validation, et
- les conditions permettant d'atteindre l'objectif fixé.

3.5 Conclusion

Pour reproduire dans le Si les motifs définis par lithographie dans le masque de résine, nous avons choisi la méthode de gravure RIE. Cette gravure sèche assistée par plasma permet un contrôle de la sélectivité et de l'anisotropie du procédé, et offre ainsi une flexibilité du profil

[41] Afin de ne pas polluer l'échantillon, nous n'avons pas utilisé de pont thermique (graisse) permettant d'améliorer la thermalisation entre l'échantillon et l'électrode.

Essai de	Dot	Dot	Single pixel line
validation VAL1			
Essai effectué dans les conditions de l'essai de validation VAL1 avec un temps de gravure de 4 minutes.			

Tab. 3.20 – Images MEB des trous et des lignes obtenues à l'issue de l'essai de validation et d'un autre essai. L'aspect granulaire de la surface provient du dépôt d'Au permettant de faciliter les observations.

de gravure. Une explication du principe de fonctionnement de cette méthode nous a permis de réaliser la complexité des mécanismes mis en jeu, ainsi que la difficulté de les contrôler à partir des réglages, accessibles à l'expérimentateur.
Après plusieurs essais d'optimisation qui nous ont aidés à mieux appréhender la gravure RIE, nous avons utilisé un plan d'expériences pour déterminer les conditions de gravure permettant d'obtenir des réseaux denses de trous dont le diamètre est de quelques dizaines de nanomètres, proches des dimensions du masque, et le facteur de forme supérieur à 1. Un atout supplémentaire du plan d'expériences est qu'il nous a permis d'analyser et de comprendre l'effet de chaque facteur et, dans une moindre mesure, l'effet de chaque interaction entre facteurs étudiés sur les résultats de la gravure.

Ce plan d'expériences permet le contrôle de la forme des trous. Une étude de l'influence du profil des trous sur la structuration de surface obtenue après recuit est alors envisageable.

Par ailleurs, les surfaces obtenues par nano-litho-gravure du Si présentent un intérêt en biologie et ont permis de débuter une collaboration avec l'Institut Curie.

Bibliographie

[1] Gilles et Grandchamp : *Techniques de fabrication des microsystèmes 1*, chapitre 6. Hermes Science (*Lavoisier*), 2004.

[2] Grandchamp : *Photolithographie, gravure chimique et ionique.* CEETAM, 1999.

[3] Ziaie, Baldi et Atashbar : *Handbook of nanotechnology*, chapitre 5-Introduction to Micro/Nanofabrication. Springer, 2003.

[4] Darling : *EE-527 : MicroFabrication - Wet etching.* Washington.

[5] Bardou : Thèse de doctorat, Université Paris-Sud XI, 1996.

[6] Lang : Silicon microstructuring technology. *Materials Science and Engineering*, R17: 1–55, 1996.

[7] Vieu et Mailly : *Les nanosciences*, chapitre 1-Les procédés de lithographie et de gravure, page 15. Belin, 2004.

[8] Grandchamp et Gilles : *Techniques de fabrication des microsystèmes 1*, chapitre 7. hermes science - Lavoisier, 2004.

[9] Cardinaud : Plasma etching for microelectronics and microtechnology. *In* Société Française du Vide, éditeur : *CIP'05 Short Courses*, 2005.

[10] Pham : *La gravure plasma.* LAAS, 1994.

[11] Jansen, Gardeniers, De Boer, Elwenspoek et Fluitman : A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology. *J. Micromech. Microeng.*, 6: 14–28, 1996.

[12] Flamm : *Plasma Etching an Introduction.* Academic Press, 1989.

[13] Madou : *Fundamentals of microfabrication*, chapitre 3. CRC Press, 2nde édition, 1997.

[14] Coburn et Winters : Ion and electron-assisted gas surface chemistry - an important effect in plasma etching. *J. Appl. Phys.*, 50: 3189–3196, 1979.

[15] Oehrlein et Rembetski : Plasma-based dry etching techniques in the silicon integrated circuit technology. *IBM J. Res. Dev.*, 36: 140–157, 1992.

[16] Cardinaud, Peignon et Tessier : Plasma etching : principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies. *Appl. Surf. Sci*, 164: 72–83, 2000.

[17] Stöcker, Jundt et Guillaume : *Toute la physique.* Dunod, 1999.

[18] Campbell : *The science and engineering of microelectronics fabrication*, chapitre 10-11. Oxford University Press, 1996.

[19] Mucha, Hess et Aydil : *Introduction to microlithography*, chapitre 5-Plasma etching. ACS Professional Reference Book, 2nde édition, 1994.

[20] Roca I Cabarrocas : *Physico-chimie des plasmas en interaction avec des matériaux.*

[21] Cardinaud : *Physico-chimie des plasmas de gravure.* CEETAM, 2003.

[22] Yarmoff et McFeely : *Surf. Sci.*, 1987.

[23] Mogab : The loading effect in plasma etching. *J. Electrochem. Soc.*, 124: 1262, 1977.

[24] Mogab, Adams et Flamm : Plasma etching of Si and SiO_2 - the effect of oxygen additions to CF_4 plasmas. *J. Appl. Phys.*, 49: 3796, 1979.

[25] Agostino et Flamm : Plasma etching of Si and SiO_2 in SF_6-O_2 mixtures. *J. Appl. Phys.*, 52: 162, 1981.

[26] Coburn : *Plasma Processing of Semiconductors*, volume E336 de *NATO ASI*. Kluwer Academic Publishers, 1997.

[27] Jansen, De boer, Legtenberg et Elwenspoek : The black silicon method : a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep trench etching with profile control. *J. Micromech. Microeng.*, 5: 115–120, 1995.

[28] Gottscho, Jurgensen et Vitkavage : Microscopic uniformity in plasma etching. *J. Vac. Technol.*, B10: 2133, 1992.

[29] Lenormand : *Mise au point et optimisation d'étapes de gravure par plasma dans la fabrication de procédé biCMOS haute fréquence.* Thèse de doctorat, Université de Caen, 2001.

[30] Ogino, Hibino et Homma : Kinetics and thermodynamics of surface steps on semiconductor. *Critical Review in Solid State and Materials Sciences*, 24: 227–263, 1999.

[31] Alexis : *Pratique industrielle de la méthode Taguchi - les plans d'expériences.* AFNOR, 1995.

[32] Goupy : *Introduction aux plans d'expériences.* Dunod, 2001.

[33] Pillet : *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi.* Les éditions d'organisation, 1997.

[34] Vigier : *Pratique des plans d'expériences - méthodologie Taguchi.* Les éditions d'organisation, 1988.

[35] Sado et Sado : *Les plans d'éxpériences - de l'expérimentation à l'assurance qualité.* AFNOR technique, 1991.

[36] Souvay : *Les plans d'expériences - méthode Taguchi.* AFNOR, 1995.

[37] American Supplier Institute : Diseño de parámetros : matricesortogonales (capitulo 5). Rapport technique, American Supplier Institute.

[38] Badel, Rajendra Kumarb, Kleimannc et Linnrosa : Formation of ordered pore arrays at the nanoscale by electrochemical etching of n-type silicon. *Superlattices and Microstructures*, 36: 245–253, 2004.

Deuxième partie

Recuit et croissance sous ultravide

Chapitre 4

Recuit sous ultra-vide

Sommaire

4.1 La surface de Si (111) 200
4.1.1 Le substrat de silicium 200
4.1.2 Phénomène de reconstruction de surface 200
4.1.3 Les différentes reconstructions du Si(111) 201
4.1.4 Les surfaces vicinales 203
4.1.5 Morphologies de surfaces vicinales de Si(111) 203
4.2 Recuit de surfaces vicinales de Si(111) pour obtention de surfaces modèles 203
4.3 Recuit de surfaces vicinales de Si(111) structurées par lithogravure 207
4.3.1 Structuration artificielle micrométrique 207
4.3.2 Structuration artificielle nanométrique 208
4.4 Conclusion 210

Au cours du chapitre 2, nous avons détaillé le procédé de lithographie électronique pour obtenir des réseaux denses de motifs circulaires dans la résine avec des diamètres de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. L'étape de transfert de ces motifs dans le substrat de silicium, par gravure sèche RIE, a fait l'objet du chapitre 3, où nous avons présenté l'intérêt du plan d'expériences pour obtenir des trous nanométriques avec des facteurs d'aspect supérieurs à 1. Dans ce chapitre, nous allons maintenant décrire les caractéristiques des surfaces de silicium (111), essentiellement, ainsi que l'effet du recuit sur leur ré-arrangement morphologique qu'elles soient naturellement et/ou artificiellement structurées.

4.1 La surface de Si (111)

4.1.1 Le substrat de silicium

Le silicium est un matériau semi-conducteur qui a la structure diamant : deux mailles cubiques faces centrées décalées de $\frac{1}{4}$ de la distance, le long de la grande diagonale du cube (cf. figure 4.1). Son paramètre de maille est de 0,5431 nm à 300 K.

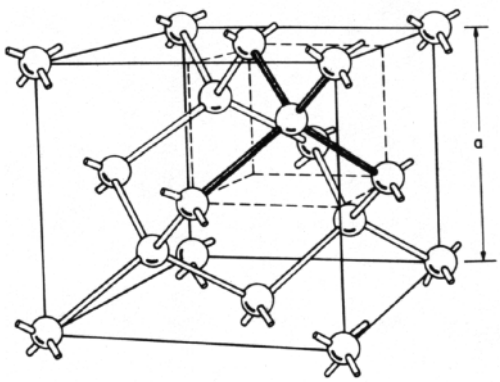


Fig. 4.1 – Structure du cristal de silicium.

Cette structure diamant est adoptée par les atomes de Si dans le volume du matériau. Il en est autrement pour les atomes en surface (cf. figure 4.2).

4.1.2 Phénomène de reconstruction de surface

Chaque atome de Si, dans le volume du cristal de silicium, est relié à quatre voisins par des liaisons covalentes. Une surface étant obtenue en coupant des liaisons atomiques, les atomes en surface présentent quant à eux des liaisons qui ne les relient pas à d'autres atomes de Si : ce sont les liaisons pendantes (cf. figure 4.2). La surface devient alors un lieu d'interaction entre le cristal et le milieu extérieur.
Lorsque la surface est formée sous ultravide, on y observe une réorganisation des atomes afin de minimiser l'énergie de surface. Il y a une recombinaison des liaisons pendantes qui s'accompagne de distorsions des liaisons des atomes des couches inférieures (de une à quatre couches en-dessous). L'apparition de ces reconstructions de surface nécessite de l'énergie qui est apportée par le milieu sous forme d'énergie thermique. Un même plan peut donc présenter différentes reconstructions de surface en fonction de la température, du fait des énergies d'activation des différentes reconstructions. [2, 3]

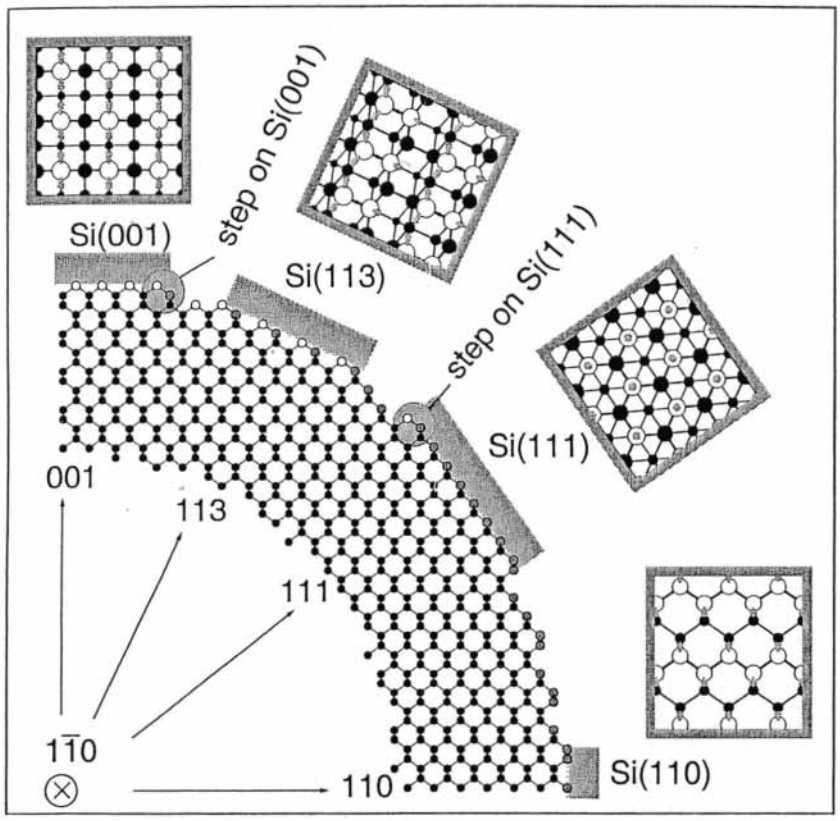


FIG. 4.2 – Représentation des différentes faces du cristal de Si. Les atomes de surface sont représentés par des cercles vides et ceux du volume par des cercles noirs. Les rectangles encadrés montrent les liaisons pendantes en gris. [1]

4.1.3 Les différentes reconstructions du Si(111)

Le silicium orienté suivant le plan (111) est le type de substrat que nous avons utilisé. Il présente, dans la gamme de température qui nous intéresse, trois reconstructions de surface qui sont répertoriées dans le tableau 4.1.

La sur-structure 7×7, une fois formée, peut être observée à température ambiante puisqu'elle s'avère beaucoup plus stable que la sur-structure 2×1. Nous allons donc la détailler. Composée de 49 atomes, cette reconstruction s'organise dans une maille sept fois plus grande que la maille élémentaire (d'où sa dénomination) et fait intervenir 4 couches atomiques (cf. figure 4.3). La géométrie de cette structure présente des axes de symétrie, regroupés en 2 familles $<\bar{1}10>$ et $<11\bar{2}>$. Suivant cette dernière, des fautes d'empilement dans la structure permettent toutefois de distinguer la direction $[\bar{1}\ \bar{1}2]$ (avec fautes) de la direction $[11\bar{2}]$ (sans faute) (cf. encart de la figure 4.7). La figure 4.4 montre les différents types de liaisons non satisfaites (liaisons pendantes) suivant un axe $<\bar{1}10>$ produits par une section perpendiculaire au plan (111). Douze ad-atomes conservent une liaison pendante, et sont facilement identifiables sur une image STM de la reconstruction 7×7.Pour cette raison, elle est couramment utilisée pour étalonner les dimensions latérales des STM. Pour la calibration du déplacement vertical, il est possible d'utiliser une marche monoatomique dont la hauteur est connue. [2, 3]

Reconstruction	Gamme de température (K)	Etat
2×1	300 à 653	métastable
7×7	653 à 1103	stable
1×1	1103 à 1688	phase désordonnée

TAB. 4.1 – Tableau récapitulant les reconstructions du plan (111) en fonction de la température. Il est important de noter que ces températures peuvent différer d'un auteur à l'autre. Tout dépend si ces températures correspondent au début de l'apparition de la reconstruction ou à sa formation complète. [2]

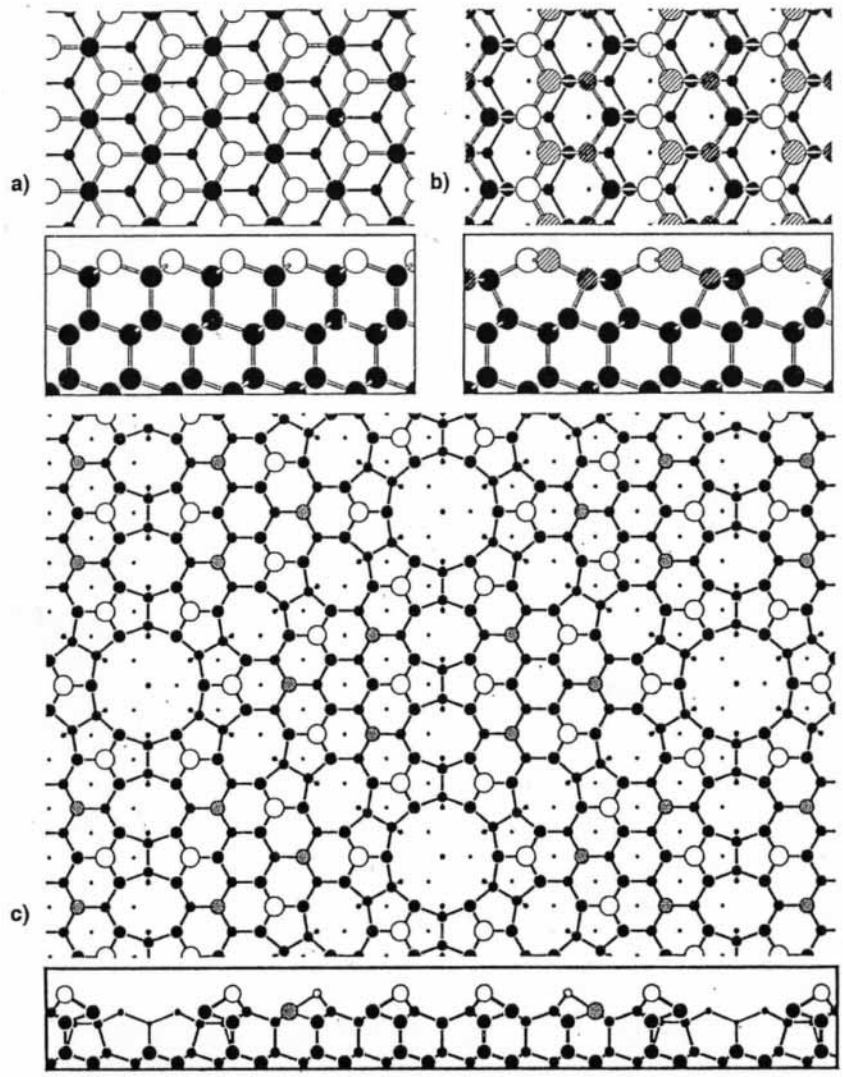


FIG. 4.3 – Représentation des reconstructions de la surface de Si(111). Les atomes de la surface sont en blanc, ceux en gris sont triplement coordonnés et ceux en noir, quadruplement. (a) Reconstruction 1×1 (b) Reconstruction 2×1 (c) Reconstruction 7×7. [1]

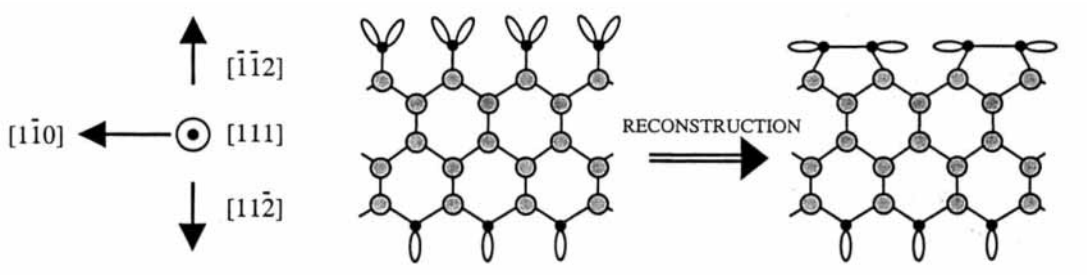


FIG. 4.4 – La reconstruction des liaisons atomiques pour une section suivant le plan (11$\overline{2}$). [2]

4.1.4 Les surfaces vicinales

Lorsque la découpe du cristal est réalisée avec un angle de désorientation intentionnelle par rapport à un plan (hkl), on obtient une surface vicinale. Cette surface est désorientée par rapport au plan (hkl) suivant une direction cristallographique et un angle de désorientation précis. Elle est constituée de terrasses orientées selon ce plan, et dont la largeur Λ est géométriquement imposée par la désorientation : $\Lambda = \mathrm{h} \,/\, \tan\theta$, où h est la hauteur des marches et θ est l'angle de désorientation.

4.1.5 Morphologies de surfaces vicinales de Si(111)

En réalité, l'arrangement des marches sur les surfaces vicinales de Si(111) (reconstruction en terrasse, hauteur entre les terrasses, facettage...) dépend de la température (type de reconstruction...) et de l'angle et la direction de désorientation [4]. Les figures 4.5 et 4.6 illustrent ceci pour une surface de Si(111) désorientée de θ° vers la direction [11$\overline{2}$] ou [$\overline{1}$ $\overline{1}$2]. Elles permettent de constater que la morphologie de cette surface dépend effectivement des 3 paramètres cités ci-dessus. La température engendre la formation de certaines reconstructions sur les terrasses qui provoquent des modifications dans l'agencement des marches. Après recuit, une surface désorientée suivant la direction [11$\overline{2}$] présente des terrasses reconstruites 7×7 séparées par des zones d'accumulation de marches (*step-bunch*), alors que celle désorientée suivant la direction [$\overline{1}$ $\overline{1}$2] possède des terrasses reconstruites 7×7 séparées par des marches mono- ou tri-atomiques en fonction de l'angle de désorientation (cf. figure 4.5). Afin d'obtenir un arrangement régulier des marches et des terrasses avec une reconstruction 7×7 de qualité (faible densité de défauts), il est important que le refroidissement soit suffisamment lent [5].

La direction et l'angle de désorientation sont choisies lors de l'achat des substrats de Si. Pour atteindre la morphologie de surface souhaitée à partir de ce type de substrat (surface propre), il ne reste plus qu'à effectuer un recuit thermique dans les conditions adéquates.

4.2 Recuit de surfaces vicinales de Si(111) pour obtention de surfaces modèles

Le recuit a de nombreux effets sur la surface. Il induit des processus dynamiques en surface, tels que la diffusion, l'évaporation d'atomes... Il est difficile d'expliquer simplement la relation entre ces processus et les changements de morphologie de surface. Nous nous limiterons à l'étude des changements morphologiques sans détailler la théorie (différents modèles), mais des informations complètes sont disponibles dans les références [2, 4, 7–13].

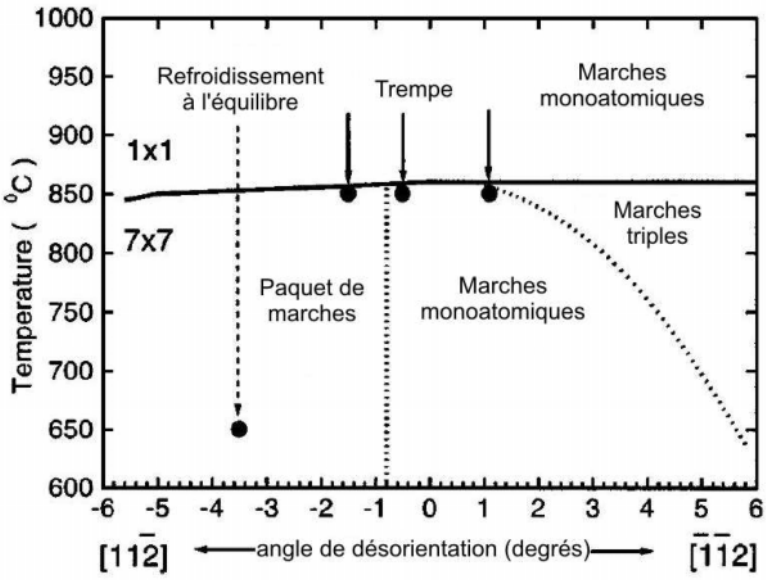


FIG. 4.5 – Diagramme qualitatif de la prédominance de différentes structures de marches sur les surfaces vicinales de Si(111) en fonction de la température, de la direction et de l'angle de désorientation. Il montre la transition de phase entre 7×7 et 1×1 et les régions de simple, triple ou accumulation de marches. Les flèches et les points indiquent les séquences de recuit et les températures post-recuit utilisées pour obtenir un réseau régulier de marches. [6]

Dans le cadre de cette étude, l'objectif du recuit d'une surface vicinale est d'obtenir une surface «modèle», c'est-à-dire une surface où les terrasses sont de bonne qualité (reconstruites), présentent une même largeur et sont régulièrement agencées. Une fois ces conditions atteintes, la surface peut permettre l'optimisation des conditions de croissance de l'Au (évaluation de la longueur de diffusion,...), cf. chapitre 5.

Pour cela, nous avons choisi d'utiliser des substrats de Si(111) désorientés de 2° vers la direction [11$\bar{2}$], de faible résistivité (dopage n au P, 0,7-1,5 Ω.cm). Ces derniers sont nettoyés suivant la procédure décrite dans l'annexe E qui permet d'éliminer nombre de contaminations (métalliques...). Ils sont ensuite introduits dans le bâti sous ultravide, dont l'annexe D fournit une description complète. A ce stade, ils peuvent subir le recuit. Comme expliqué dans l'annexe D p 316, nous disposons de 2 moyens de chauffer l'échantillon.
Le chauffage radiatif, de la température ambiante à $\sim$ 500°C, est utilisé essentiellement pour dégazer l'échantillon et le porte-échantillon. Il est effectué par l'intermédiaire d'un filament de tungstène, situé à l'arrière de l'échantillon.
Le chauffage par passage direct de courant permet de chauffer l'échantillon à des températures plus élevées, de manière très réactive et localisée, donc sans provoquer de désorption excessive de l'environnement ultravide. Le dispositif permettant ce type de recuit, décrit dans l'annexe D, a été installé pendant cette thèse. Il a donc nécessité un étalonnage. Ce dernier a été effectué à l'aide d'un pyromètre à infrarouge et par l'intermédiaire d'observations STM pour repérer des transitions de phases caractéristiques sur les terrasses (changement de reconstruction). Pour obtenir la relation entre le courant appliqué et la température du substrat pour la gamme 300-

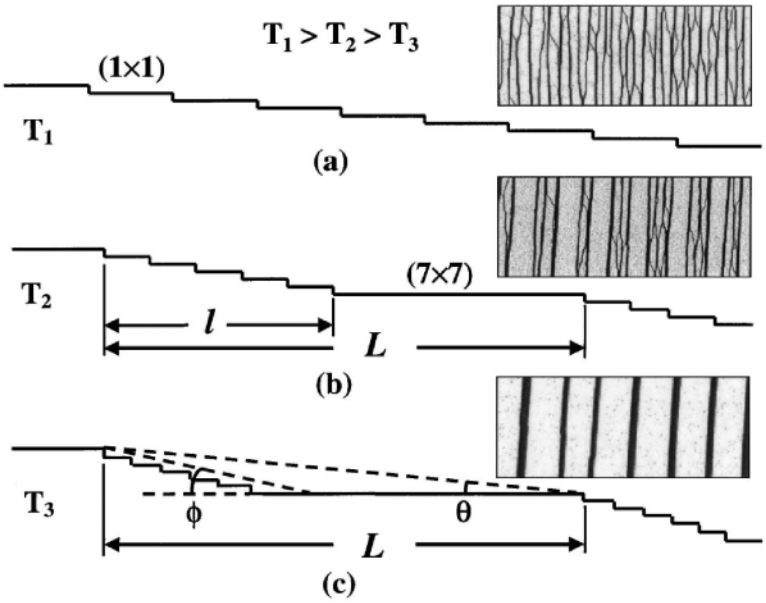


Fig. 4.6 – Illustration schématique et images STM d'une transition. (a) La morphologie de surface au-dessus de la température de transition consiste en des marches régulièrement espacées d'une hauteur de 2 plans atomiques. (b) Alternance de terrasses reconstruites 7×7 et de paquets de marches. (c) La morphologie finale avec les paquets de marches formant des facettes stables. Les images STM correspondantes montrent la morphologie de surface trempée aux différentes étapes de la transition. Les dimensions des 3 images sont 0,2×0,5μm. [5]

500°C (non mesurable avec le pyromètre), une calibration a également été effectuée avec un thermocouple en contact avec la surface de Si. A l'issue de ces calibrations et avant de commencer l'étude de la structuration des surfaces litho-gravées par recuit, nous avons cherché à reproduire les résultats obtenus dans la littérature qui permettent d'obtenir des surfaces «modèles» à partir de ce type de substrat.
Après cet étalonnage, nous avons donc optimisé les conditions de recuit (temps, température, intensité, direction et sens du courant...) des surfaces de Si(111) désorientées vers la direction $[11\overline{2}]$ pour finalement obtenir la surface de la figure 4.7. Les caractéristiques de cette surface remplissent l'objectif fixé : les terrasses reconstruites 7×7 sont de même largeur et régulièrement réparties sur la surface, comme dans l'image c de la figure 4.6.

Pour obtenir ce résultat, l'échantillon est préalablement dégazé pendant plusieurs heures jusqu'à des températures de 500 °C par chauffage radiatif, puis à 700°C par passage direct de courant. Il est ensuite flashé (recuit rapide) à 1250 °C par passage de courant direct, dans la direction montante des marches, à une pression de $5\text{x}10^{-8}$ Pa. Cette étape permet de désorber l'oxyde propre créé lors du nettoyage chimique, puis, de ré-organiser la morphologie de surface par l'intermédiaire de phénomènes dynamiques (diffusion, évaporation, compétition entre énergie de surface des terrasses et énergie de bord de marche (cf. [2]...). L'échantillon subit finalement une descente en température contrôlée, permettant d'obtenir un réseau régulier de zones d'accumulation de marches et des terrasses présentant une reconstruction [6, 11].
La figure 4.7 montre la morphologie de cette surface après cette préparation de l'échantillon. La largeur des terrasses et le nombre de marches dans les zones d'accumulation dépendent de

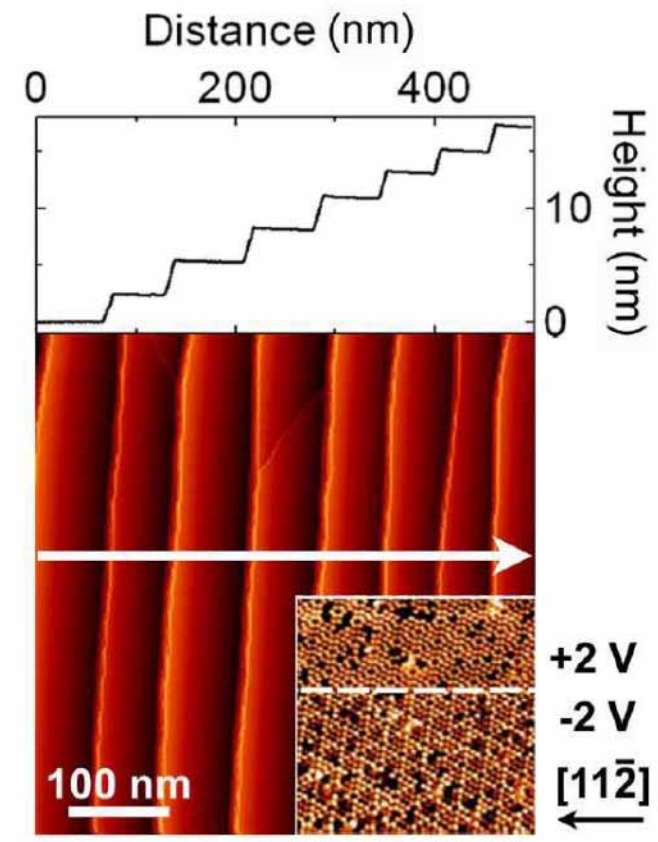


FIG. 4.7 – Images STM et profil d'une surface de Si(111) désorientée vers la direction [11$\bar{2}$] de 2° après recuit puis refroidissement optimisés : ∼20 secondes à 1250°C, refroidissement rapide jusqu'à 1050°C (durée : ∼1 min) puis refroidissement progressif jusqu'à 650°C (durée : ∼20 min), gamme de température de la reconstruction 7×7.

nombreux paramètres tels que l'angle de la découpe du substrat, la direction de celle-ci, la direction du courant de chauffage, le cycle de température subi, les étapes de refroidissement, les contraintes externes,. . . .

Dans notre cas, les terrasses, larges de 70-100 nm, sont séparées par des accumulations de 8-11 marches, correspondant à une hauteur de 2,4-3,3 nm. La reconstruction de surface 7×7 des terrasses est montrée en encart. Cette image a été obtenue en inversant la tension appliquée à l'échantillon au milieu de l'acquisition de l'image et a permis de vérifier la direction de désorientation par l'intermédiaire des défauts d'empilement de la cellule élémentaire de la reconstruction 7x7. Cette reconstruction a aussi été observée par RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*), comme visible sur le cliché obtenu par diffraction d'électrons en incidence rasante de la figure 4.8.

La largeur des terrasses[1] a été volontairement ajustée au même ordre de grandeur que la période de structuration artificielle obtenue par litho-gravure. Les conditions de croissance de

[1] A l'issue d'un tel recuit, les surfaces de Si(111) désorientées dans la direction [11$\bar{2}$] présentent une structure alternant des terrasses reconstruites séparées par des zones d'accumulation de marches avec une périodicité «universelle» indépendante de l'angle de désorientation [5].

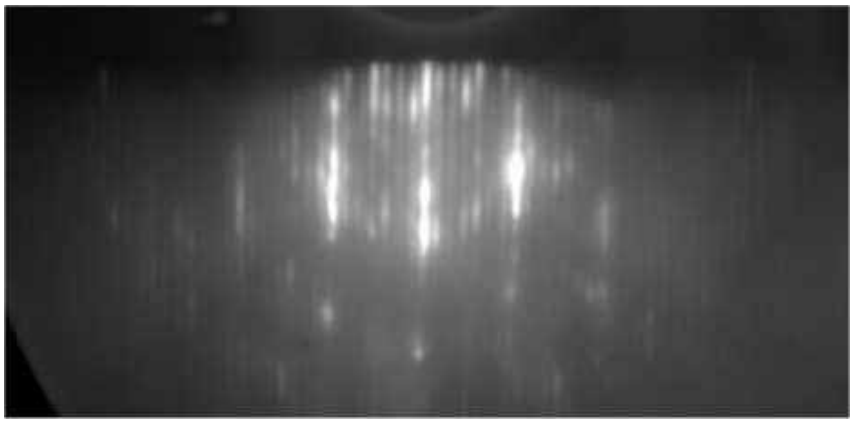


FIG. 4.8 – Cliché obtenu par diffraction d'électrons en incidence rasante sur une surface de Si(111) présentant une reconstruction 7×7.

l'Au, que nous avons optimisées sur ce type de substrat vicinal (cf. chapitre 5), pourront ainsi s'appliquer ensuite aux surfaces structurées artificiellement.

4.3 Recuit de surfaces vicinales de Si(111) structurées par litho-gravure

Comme introduit dans le chapitre 1, le recuit de surfaces vicinales de Si(111) structurées avec des motifs micrométriques (et non nanométriques) a déjà été étudié par l'équipe de T. Ogino de NTT au Japon [4, 14–17] et par l'équipe de M. Hanbücken du CRMCN à Marseille [2]. Dans un premier temps, nous établirons une synthèse de leur travail puis nous nous intéresserons à nos surfaces structurées à l'échelle nanométrique.

4.3.1 Structuration artificielle micrométrique

La figure 4.9 montre l'influence d'un réseau de trous ou de piliers prédéfini (cf. figure 4.10) par litho-gravure sur la position des marches. Au cours du recuit, les marches s'accumulent sur les rangées de trous puis interagissent avec ceux-ci de telle sorte qu'ils disparaissent. Malgré la disparition des trous, les marches restent organisées à la surface. Cette figure illustre donc que le réseau de trous aide à contrôler la position des marches, dont les bords sont des sites de nucléation préférentielle. Il est donc impératif que, durant le recuit, les trous ne disparaissent pas avant que les marches aient eu le temps de s'organiser.

La figure 4.11 montre la morphologie de surfaces différemment structurées à l'issue d'un même recuit. Ces surfaces ont été structurées avec des réseaux formés de trous de même diamètre mais avec un pas différent. On constate que plus les trous sont rapprochés, plus ils disparaissent rapidement. Les conditions de recuit doivent donc être ajustées à la structuration initiale de la surface.

La figure 4.12 montre l'influence de l'angle formé entre les rangées de trous et les bords de marche. On obtient alors des bords de marche ondulés, soit une structuration 2D. Alors qu'au début du recuit le courant favorise la formation de la structuration 2D globale, passé un certain temps, il a plutôt tendance à l'«effacer».

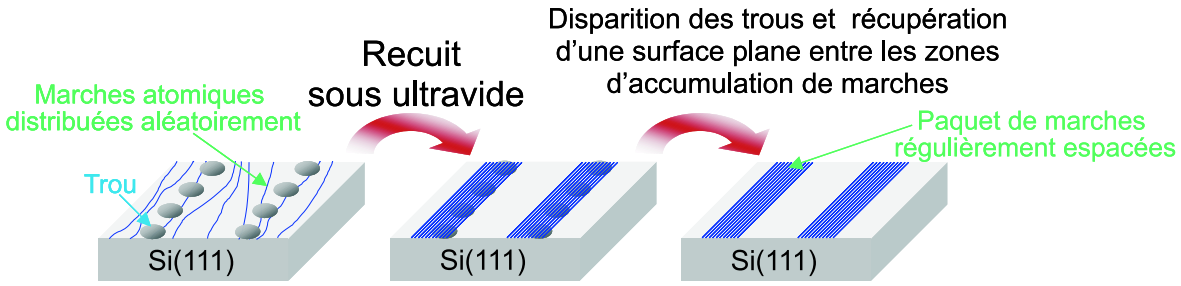


FIG. 4.9 – Contrôle de la mise en paquet des marches sur une surface par l'intermédiaire d'un réseau de trous. [14, 15]

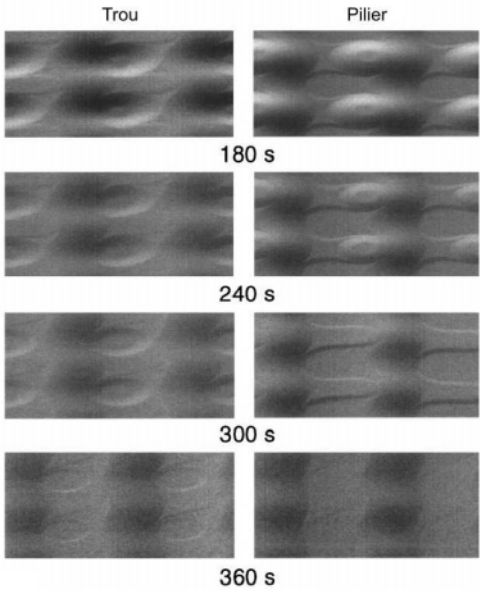


FIG. 4.10 – Images MEB de l'évolution de la morphologie de surfaces à trous (gauche) ou à piliers (droite) en fonction du temps à 1180°C. Chaque image montre une surface de 8x8μm^2. [17]

Les réseaux de trous déterminent donc la structuration de la surface après recuit. Les conditions de celui-ci (intensité, direction et sens du courant, temps...) doivent être correctement optimisées pour ne pas perdre les avantages de cette pré-structuration par litho-gravure. Cette optimisation du recuit s'avère d'autant plus difficile que l'on diminue la taille et l'espacement des trous dans les réseaux.

4.3.2 Structuration artificielle nanométrique

Comme pressenti à l'issue des études sur surfaces structurées à l'échelle micrométrique, cette étape de recuit des surfaces nanostructurées par litho-gravure est critique. L'objectif est de trouver les conditions de recuit permettant de réorganiser ces surfaces avant que les trous ne disparaissent.

Nous nous sommes tout d'abord heurtés à une contamination de surface. Pour l'éliminer, il

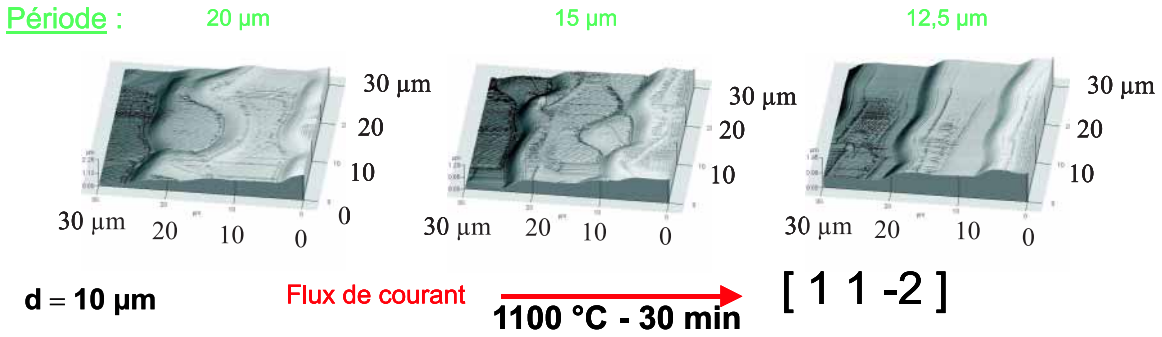


FIG. 4.11 – Images AFM de la morphologie de surfaces structurées par un réseau de trous de même diamètre et d'espacement différent, obtenues à l'issue d'un même recuit. [18]

fallait augmenter la température du recuit, ce qui était fatal à la «survie» des réseaux de trous pré-définis. Comme la température de recuit ne doit pas être trop élevée pour conserver les trous, il était impératif d'éliminer cette contamination lors du nettoyage chimique.
La procédure de nettoyage utilisée pour ces échantillons étant la même que celle utilisée pour les surfaces vicinales pures (cf. annexe E), cette contamination ne pouvait venir de l'étape de nettoyage. Elle venait donc des étapes technologiques précédentes, la lithographie électronique ou la gravure RIE. Nous avons supposé que la pollution de surface provenait de cette dernière. En effet, la gravure RIE est le résultat d'une interaction d'un plasma avec la surface[2], pouvant provoquer la formation et/ou le dépôt de polymères sur la surface. Nous avons donc ajouté, au début du nettoyage, une étape très oxydante, utilisant le mélange H_2O_2 : H_2SO_4 (1 : 1) pour éliminer toute trace de composés organiques en surface ; ce qui a fonctionné (cf. annexe E).

La contamination éliminée, nous nous sommes aperçus que pour désorber, de manière homogène, l'oxyde en surface[3], il fallait une température de recuit très supérieure à 700°C. Nous avons constaté que l'ampleur des processus d'évaporation et de diffusion atomique intervenant à ces températures provoquait la disparition rapide, voire quasi-instantanée, des trous aussitôt que l'oxyde est désorbé (cf. figure 4.13(a)). D'après le modèle de la référence [20], sachant que les mécanismes lissant la surface de Si dépendent de la taille et de l'espacement des trous, un réseau de trous nanométriques disparaîtrait en moins de 1 s à 1200°C.

Nous avons donc décidé de prendre deux mesures pour augmenter la résistance des trous au recuit et diminuer la température de celui-ci : augmenter la profondeur des trous[4] et hydrogéner la surface à la fin du nettoyage chimique pour la protéger et éviter la formation d'un oxyde natif avant et pendant l'introduction des échantillons dans le bâti (cf. figure 4.13(b)). L'hydrogène se désorbe de la surface de Si à environ 550 °C [21], température bien inférieure à celle nécessaire pour désorber l'oxyde, ce qui doit permettre un meilleur contrôle de la réorganisation de la surface. Moyennant ces deux mesures qui ont nécessité énormément d'optimisation, nous sommes parvenus à conserver les réseaux de trous à l'issue d'un recuit optimisé (cf. figure 4.13(c)). Les «points blancs» présents sur l'image témoignent de la persistance d'une autre contamination

[2]non protégée par la résine.
[3]Créé à la fin du nettoyage chimique.
[4]Cette exigence a provoqué la mise en place du plan d'expériences pour optimiser les conditions de gravure, cf. chapitre 3.

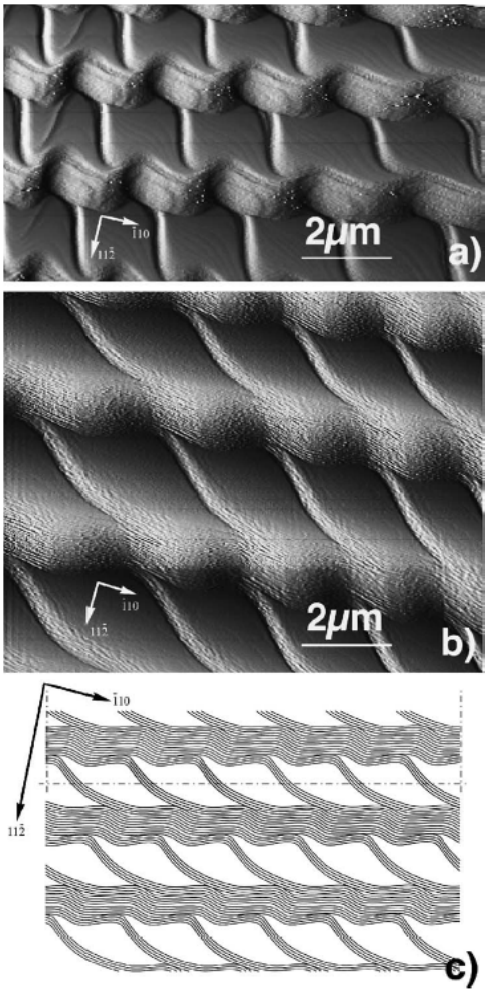
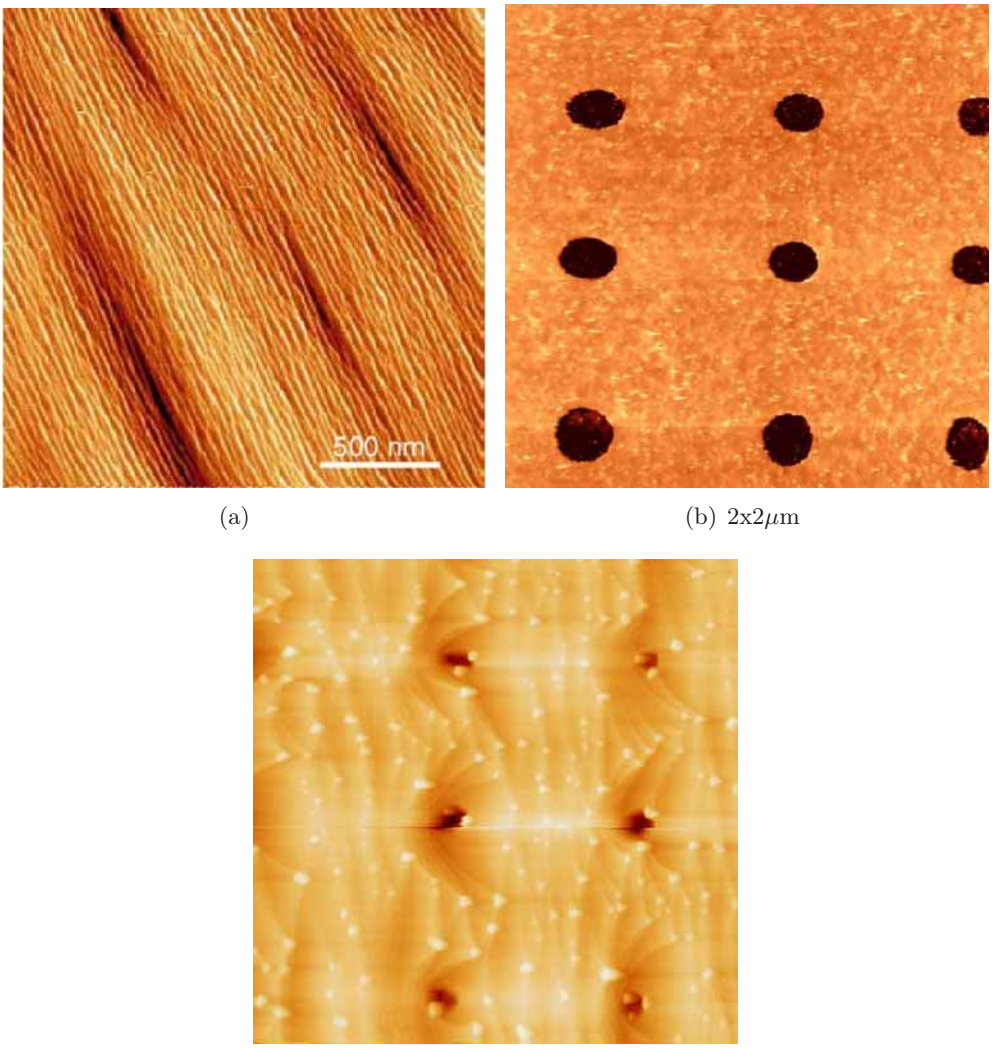


Fig. 4.12 – Image STM d'une surface vicinale de Si (111) structurée par litho-gravure à haute température (a) Echantillon chauffé 90 s à 1200°C puis 5 min à 1100°C. (b) Même échantillon chauffé 5 min supplémentaire à 1100°C. (c) Représentation schématique de la réorganisation 2D observée en surface. [19]

(carbone, ou cuivre du doigt chauffant...). Etant donnée leur forme triangulaire / hexagonale [22], nous pensons que ces particules pourraient être des structures de SiC (carbure de Si). Des études sont en cours pour comprendre cette nouvelle source de pollution ; elle pourrait provenir du carbone présent soit dans la chambre soit dans le volume du substrat. Ces points blancs, du fait de la forte liaison existant entre le Si et le C, bloquent le mouvement des marches et empêchent la réorganisation de surface de se poursuivre. Il est possible de les faire disparaître en augmentant la température du recuit, mais les trous disparaissent simultanément.

4.4 Conclusion

Le recuit des surfaces vicinales de Si(111) est bien maîtrisé et permet d'obtenir des surfaces «modèles», présentant des terrasses de largeurs contrôlées et périodiquement espacées.



(a) (b) 2x2μm

(c) 2x2μm

Fig. 4.13 – (a) Image STM d'une surface de Si(111) structurée par un réseau de trous à la suite d'un recuit ayant permis de désorber l'oxyde de manière homogène : les trous ont disparus.(b) Image STM d'une surface hydrogénée avec un réseau de trou. (c) Image STM d'une surface structurée avec des trous à l'issue d'un recuit optimisé : 15 secondes à 900°C.

En ce qui concerne le recuit des surfaces vicinales de Si(111) avec des réseaux de trous, nous avons résolu nombre de difficultés. Malgré cela, une contamination persiste en surface et empêche sa réorganisation. A ce jour, elle pose un problème pour la poursuite des études. Ce type de surface ne peut donc pas encore être utilisé comme guide pour la croissance auto-organisée.

Parallèlement, nous avons donc décidé d'optimiser la croissance de l'Au sur les surfaces vicinales de Si(111), cf. chapitre suivant. La régularité de leur structuration va permettre d'estimer la longueur de diffusion impliquée dans les processus de croissance.

Bibliographie

[1] Dabrowski et Müssig : *Silicon surfaces and formation of interfaces.* World scientific publishing, 2000.

[2] Szkutnik : *Réorganisation de surface de silicium (111) texturées : préparation et caractérisation.* Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée, 2002.

[3] Mönch : *Semiconductor Surfaces and interfaces.* Springer, 1995.

[4] Ogino, Hibino et Homma : Kinetics and thermodynamics of surface steps on semiconductor. *Critical Review in Solid State and Materials Sciences*, 24: 227–263, 1999.

[5] Men, Liu, Wang, Chen, Cheng, Lin et Himpsel : Self-Organized Nanoscale Pattern Formation on Vicinal Si(111) Surfaces via a Two-Stage Faceting Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 88, 2002.

[6] Lin, Petrovykh, Viernow, Men, Seo et Himpsel : Formation of regular step arrays on Si(111)7×7. *J. Appl. Phys.*, 84: 255–260, 1998.

[7] Williams : Nanostructure evolution and electromigration on silicon : experimental application of lenght-scaling predictions. *Solid State Communications*, 107: 681–691, 1998.

[8] Nielsen : *Energetically and kinetically driven step formation and evolution on silicon surfaces.* Thèse de doctorat, Ohio State University, 2001.

[9] Yagi, Minoda et Degawa : Step bunching, step wandering and faceting : self-organization at Si surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 43: 45–126, 2001.

[10] Minoda : Direct current heating effect on Si(111) vicinal surfaces. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15: 3255–3280, 2003.

[11] Homma et Aizawa : Electric-current-induced step bunching on Si(111). *Phys. Rev.*, 62: 8323–8329, 2000.

[12] Barabasi et Stanley : *Fractal concepts in surface growth.* Cambridge University Press, 1995.

[13] Villain et Pimpinelli : *Physique de la croissance cristalline.* Eyrolles, 1995.

[14] Ogino : Self-organization of nanostructures on Si wafers using surface structure control. *Surf. Sci.*, 386: 137–148, 1997.

[15] Ogino, Hibino et Homma : Step arrangement design and nanostructure self-organization on Si surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 117-118: 642–651, 1997.

[16] Ogino, Homma, Kobayashi, Hibino, Prabhakaran, Sumitomo, Omi, Suzuki, Yamashita, Bottomley, Ling et Kaneko : Design of Si surfaces for self-assembled nanoarchitecture. *Surf. Sci.*, 514: 1–9, 2002.

[17] Homma, Hibino, Kunii et Ogino : Transformation of surface structures on vicinal Si(111) during heating. *Surf. Sci.*, 445: 327–334, 2000.

[18] Szkutnik, Sander, Dulot, d'Avitaya et Hanbücken : Controlled tuning of periodic morphologies on vicinal Si(111) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 20: 960–963, 2002.

[19] Kraus, Neddermeyer, Wulfhekel, Sander, Maroutian, Dulot, Martinez-Gil et Hanbücken : Comparison of structural re-organisations observed on pre-patterned vicinal Si(111) and Si(100) surfaces during heat treatment. *Appl. Surf. Sci.*, 234: 307–312, 2004.

[20] Blakely et Umbach : Topography and lattice strain development on patterned Si surfaces. *Micron*, 30: 3, 1999.

[21] Le Thanh, Eddrief, Sébenne, Dumas, Taleb-Ibrahimi, Gunther, Chabal et Derrien : Low temperature formation of Si(111) 7×7 surfaces from chemically prepared H/Si(111)-(1×1) surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 64: 3308, 1994.

[22] Kametani, Sudoh et Iwasaki : Growth of SiC nanodots on Si(111) by exposure to ferrocene and annealing studied by scanning tunneling microscopy. *Thin Solid Films*, 467: 50–53, 2004.

Chapitre 5

Croissance d'îlots d'Au sur Si(111)

Sommaire

5.1 Introduction aux processus de croissance 216
5.1.1 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) 216
5.1.2 Modes de croissance 216
5.1.3 Les processus atomiques sur surface cristalline homogène 217
5.1.4 Vers l'auto-organisation : croissance sur une surface hétérogène . . 219
5.1.5 Croissance sur surface modèle 220
5.2 Etude de la croissance d'Au sur les surfaces modèles de Si(111) 221
5.2.1 Présentation du système Au-Si 221
5.2.2 Dépôt à température ambiante suivi d'un recuit 222
5.2.3 Dépôt direct, à une température supérieure à la température ambiante222
5.3 Conclusion 223

Une fois la surface structurée, la croissance auto-organisée ne peut avoir lieu que si les conditions sont adaptées à la structuration (sa modulation, sa périodicité). Afin d'approcher ces conditions, nous avons étudié la croissance de l'Au sur des surfaces vicinales de Si(111) «modèles» avec des terrasses de largeur équivalente à la période de structuration accessible par litho-gravure.

5.1 Introduction aux processus de croissance

5.1.1 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE)

Effectuée dans un bâti sous ultra-vide, l'épitaxie[1] par jets moléculaires (EJM) (*molecular beam epitaxy* (MBE) en anglais) consiste à évaporer ou à sublimer des atomes de matériaux sources, placés dans des cellules d'effusion ou dans des creusets chauffés par effet Joule ou par bombardement électronique (cf. annexe D). Cette technique de dépôt permet l'obtention de couches d'excellente cristallinité par interaction d'un flux d'atomes avec la surface de l'échantillon (substrat), et un contrôle de l'épaisseur inférieur à la mono-couche. En effet, les flux utilisés sont faibles (i.e. faible vitesse de croissance) et permettent ainsi une migration des atomes adsorbés à la surface (adatomes) vers des sites stables.
Il est important de noter que ce type de croissance n'est pas proche des conditions de l'équilibre thermodynamique, car la vitesse de croissance n'est pas limitée par des réactions chimiques de surface, mais est proportionnelle au flux d'atomes incident. La morphologie de surface résultant de la croissance est gouvernée par la cinétique des processus élémentaires mis en jeu[2], et dépend essentiellement du flux F (variant avec la température de la source) et de la température du substrat T. Par conséquent, il est possible d'optimiser les conditions de croissance à l'aide de ces deux paramètres.

5.1.2 Modes de croissance

En 1958, Bauer a établi un critère pour prédire le mode de croissance d'un matériau M sur une surface S [1]. Le critère de Bauer est basé sur l'évaluation de la quantité $\Delta_\gamma = \gamma_S - \gamma_M - \gamma_{MS}$ où γ_S, γ_M et γ_{MS} correspondent respectivement à l'énergie de surface du substrat, à l'énergie de surface du matériau déposé et à l'énergie d'interface entre le substrat et le matériau déposé.

Pour connaître le mode suivant lequel la croissance s'effectue, il faut savoir s'il est plus favorable pour le système que le matériau M s'étale sur toute la surface du substrat ou, au contraire, que la surface couverte par M soit minimisée. Cela revient à étudier le signe de Δ_γ.

Si $\Delta_\gamma > 0$, ou $\gamma_S > \gamma_M + \gamma_{MS}$, l'augmentation de la surface du matériau M et de l'interface M-S favorise une diminution d'énergie du système. Le matériau M va avoir tendance à couvrir toute la surface du substrat S : la croissance sera bi-dimensionnelle (mode de croissance dit de Franck van der Merwe). Dans ce mode, chaque couche non terminée du cristal tend à se compléter avant qu'une couche nouvelle commence à croître. Pour cela ce mode est désigné aussi par «croissance couche par couche».

Si $\Delta_\gamma < 0$, ou $\gamma_S < \gamma_M + \gamma_{MS}$, l'augmentation de la surface du matériau M conduit à une augmentation de l'énergie du système. Dans ce cas, la croissance de M sur S se fera de telle manière à minimiser la surface du matériau M : la croissance sera tri-dimensionnelle (croissance dite de Volmer-Weber).

Un autre type de croissance intermédiaire, appelé Stranski-Krastanov, peut se produire. Dans ce cas, la croissance présente une transition de 2D à 3D à partir d'une certaine épaisseur de matériau

[1] Le terme d'épitaxie signifie que le matériau déposé s'ordonne suivant le réseau cristallin du substrat.
[2] Processus de surface entre les atomes du flux incident et les ad-atomes (cf. page 218).

déposé, dite critique. Ce mode se produit lorsque les premières mono-couches vérifient la condition de croissance couche par couche, alors que la condition de croissance tri-dimensionnelle est vérifiée par les couches suivantes. Il est généralement rencontré en hétéroépitaxie où le désaccord paramétrique entre le substrat et le matériau déposé génère des contraintes dans le matériau déposé. Dans ces conditions, il est énergétiquement favorable que les premières couches déposées croissent suivant le mode couche par couche puis, après une certaine épaisseur critique, que les contraintes soient relaxées par une croissance tridimensionnelle. La couche bi-dimensionnelle est appelée couche de mouillage. [1–6]
Ces différents modes de croissance sont schématisés sur la figure 5.1.

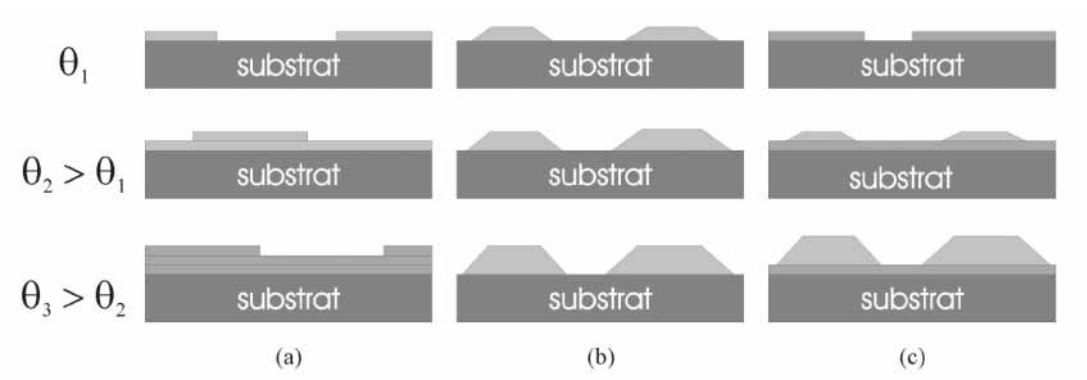


FIG. 5.1 – Schémas des différents modes de croissance à différents taux de couverture θ : (a) croissance bi-dimensionnelle (Franck van der Merwe), (b) croissance tri-dimensionnelle (Volmer-Weber), (c) croissance bi-dimensionnelle avec transition 2D-3D et croissance tri-dimensionnelle (Stranski-Krastanov). [4]

Ces différents modes de croissance sont décrits à l'équilibre thermodynamique et dans le cas où le matériau déposé ne se mélange pas avec la surface [7]. Ils permettent d'évaluer, avec certaines précautions, le type de croissance susceptible de se produire lors du dépôt d'un matériau sur un autre.

5.1.3 Les processus atomiques sur surface cristalline homogène

Dans la croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE), des atomes sont évaporés, à partir d'une source, avec un flux F constant, vers une surface cristalline homogène, où tous les atomes sont équivalents. Les atomes physisorbés sur le substrat, appelés ad-atomes, sont très mobiles car peu liés latéralement. La disposition de ces ad-atomes sur la surface du substrat résulte de différents types de processus atomiques (expliqués en détail dans [7,9] et schématisés par la figure 5.2) comme :

- l'adsorption d'un ad-atome sur la surface
- sa désorption ou sa re-évaporation
- sa diffusion de surface : les atomes adsorbés diffusent, c'est-à-dire sautent de site atomique en site atomique. Le coefficient de diffusion s'écrit D=$a^2\nu_0 e^{\frac{-E_{diff}}{k_B T}}$, où a^2 est la surface occupée par un site atomique, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température. Ce processus de diffusion est caractérisé par une fréquence d'essai ν_0 qui correspond à la fréquence de vibration de l'ad-atome dans un site atomique, et E_{diff} qui est la barrière

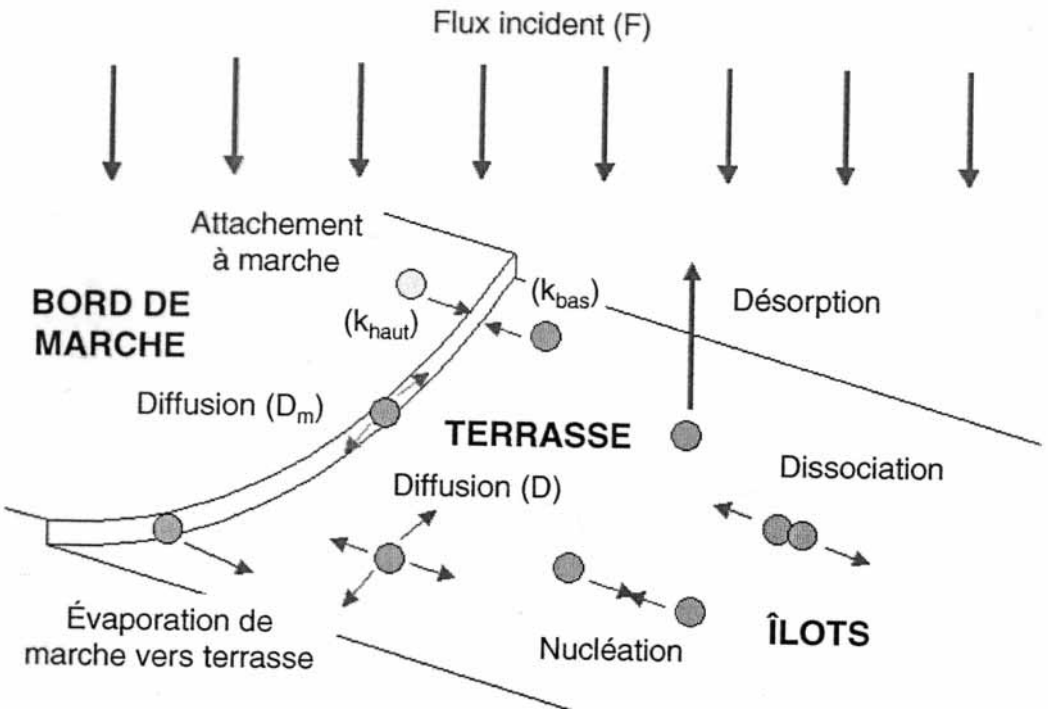


FIG. 5.2 – Représentations schématiques des processus atomiques engagés lors de l'épitaxie. [8]

énergétique que doit franchir un ad-atome pour passer d'un site atomique à un site voisin. Cette énergie est toujours fournie par l'agitation thermique. On parle de processus thermiquement activé, avec E_{diff} comme énergie d'activation de la diffusion.

– la nucléation d'un agrégat. Deux (ou plus) ad-atomes se rencontrant aléatoirement sur la surface forment un dimère (ou plus) qui est considéré comme ne diffusant plus. On a donc nucléation d'un îlot. Un ad-atome peut alors s'attacher à cet îlot ou un atome peut s'en détacher.

Les vitesses auxquelles ces processus se produisent dépendent donc de la nature des atomes déposés et de ceux de la surface, ainsi que du flux d'atomes incident F et de la température T. Dans ce type de croissance, la disposition des îlots sur la surface est aléatoire (ordre à courte distance) et leur distribution en taille est large. Si le processus d'évaporation des ad-atomes n'est pas dominant, la distance typique entre îlots varie comme le libre parcours moyen des ad-atomes sur la surface (longueur de diffusion). Cette grandeur s'exprime en fonction du rapport sans dimension $\frac{D}{a^2F}$. Ainsi plus le flux est grand, plus le libre parcours moyen des ad-atomes en surface est faible, plus la densité d'îlots est élevée à température constante. A flux constant, augmenter la température revient à diminuer la densité d'îlots, par une augmentation de la longueur de diffusion. [10]

Une fois le dépôt effectué, il est possible de recuire l'échantillon et de progresser vers un état d'équilibre. Ceci a pour conséquence d'activer thermiquement l'évaporation bi-dimensionnelle d'atomes depuis les îlots et de conduire à une modification de la distribution en taille, dans laquelle les plus petits îlots vont disparaître au profit des plus gros. Cet effet, appelé mûrissement d'Ostwald [11], peut être décrit thermodynamiquement par l'effet Gibbs-Thomson (potentiel chimique) [12] qui stipule que la pression d'une vapeur (ici les atomes diffusants), en équilibre

avec sa phase condensée (les îlots), décroît avec le rayon de courbure de l'interface entre les phases (le rayon de courbure des îlots). Par conséquent, les atomes de la périphérie des petits agrégats s'évaporent plus rapidement que ceux des grands. La distribution en taille des îlots est généralement plus étroite que celle obtenue par nucléation pure. [13, 14]

5.1.4 Vers l'auto-organisation : croissance sur une surface hétérogène

Pour obtenir une auto-organisation, il faut que la minimisation de l'énergie totale du système entraîne la mise en ordre. Cette énergie met essentiellement en jeu deux ingrédients. Premièrement, la tension de surface des corps purs, de l'interface, ainsi que les anisotropies qui peuvent donner lieu à l'apparition de facettes. Deuxièmement, l'énergie élastique emmagasinée dans le volume des objets et les milieux avoisinants (substrat, couche déposée...). C'est des valeurs relatives entre ces deux paramètres physiques que va dépendre l'endroit où vont croître les objets. Les principaux paramètres énergétiques locaux d'une surface peuvent être décrits en introduisant la notion de potentiel chimique. Le potentiel chimique μ est en toute rigueur une grandeur thermodynamique d'équilibre. Son utilisation peut être étendue à un équilibre local ; ce qui permet de l'appliquer à des conditions de croissance réelles [15]. Il est défini de manière générale par μ=$[\partial(F+PV)/\partial N]_{T,P}$ avec F, énergie libre de surface et N, nombre de particules du système de volume V et de pression P. Le théorème de Gibbs-Wulff [15] énonce qu'un gradient de potentiel chimique est une force motrice de la diffusion sur une surface, ainsi le flux d'ad-atomes en surface j est donné par la relation de Nernst-Einstein :

$$j = -\frac{nD}{k_B T}\frac{\partial \mu}{\partial s} \tag{5.1}$$

où n est la densité d'ad-atomes, D leur coefficient de diffusion de surface et ∂s une longueur infinitésimale.
La vitesse de croissance locale R peut alors être exprimée par une équation de conservation comme :

$$R = \Omega_0(J_0 - \frac{\partial j}{\partial s}) = \Omega_0(J_0 + \frac{nD}{k_B T}\frac{\partial^2 \mu}{\partial s^2}) \tag{5.2}$$

où Ω_0 est le volume atomique et J_0 est le flux incident local par unité de surface[3]. [16]
En ne considérant qu'une seule dimension d'une surface (x), les travaux de Herring [17] et Mullins [18] permettent d'écrire :

$$\mu(x) = \mu_0 + \Omega_0 \gamma \kappa(x) + \Omega_0 E_s(x) \tag{5.3}$$

où μ_0 est le potentiel chimique des ad-atomes sur une surface plane (sans contraintes), Ω_0, le volume atomique, γ, l'énergie libre de surface (dépendante de l'orientation), et $\kappa(x)$, la courbure de la surface (négative pour une morphologie concave). $E_s(x)$ est une énergie locale due à la contrainte de surface, elle prend en compte essentiellement la composante tangentielle lorsque la surface est libre. Ce modèle, très simplifié, montre que dans le cas d'une croissance d'éléments identiques à ceux du substrat :

- le terme de courbure de surface favorise la diffusion des ad-atomes vers les parties concaves (trous, tranchées...). [19, 20]
- le terme élastique (dernier terme) favorise la croissance dans des zones convexes (arrêtes, crêtes...) où il y aura une relaxation plus importante de l'énergie élastique.

[3] J_0 inclut l'arrivée, la décomposition et la chimisorption des espèces de croissance en provenance de la source de matériau.

La croissance épitaxiale d'un élément différent du substrat (hétéroépitaxie) va elle aussi dépendre de ces deux contributions. Le potentiel chimique et le terme élastique tiendront compte respectivement de l'entropie de mélange du système et du désaccord paramétrique entre les éléments. Par exemple, l'épaisseur critique de mise en îlot de la transition 2D-3D pourra être atteinte plus rapidement à des endroits spécifiques d'un motif de surface. Comme la diffusion des atomes sur une surface est proportionnelle au gradient du potentiel chimique [15], la croissance cristalline sera aussi sensible à la courbure, l'orientation, la température et aux états de contrainte de la surface. En jouant sur ces paramètres pour moduler périodiquement le potentiel chimique des atomes de surface[4](surface hétérogène), il est possible d'obtenir un ordre à longue distance pour les îlots. Dans notre cas, on peut ainsi obtenir un ordre à longue distance pour former un réseau de nanostructures dont le pas dépend directement du pas de la structuration de surface. [16, 25]

5.1.5 Croissance sur surface modèle

Finalement, la diffusion des ad-atomes en surface est conditionnée par la longueur de diffusion (libre parcours moyen) (cf. sous-section 5.1.3) et par le potentiel chimique de la surface (cf. sous-section 5.1.4).

La variation du potentiel chimique des ad-atomes est déterminée par sa structuration, et est donc fixée avant la croissance. Pour obtenir le phénomène de croissance auto-organisée sur une telle surface, il suffit alors d'ajuster la longueur de diffusion en fonction de la période de structuration, avec les paramètres de croissance (flux, température du substrat).

Dans le chapitre précédent, nous avons optimisé les conditions de recuit de surfaces vicinales de Si(111) pour obtenir des terrasses de même largeur régulièrement espacées. La largeur des terrasses a été choisie en adéquation avec la structuration possible avec la litho-gravure, i.e. quelques dizaines de nanomètres.
Les bords de marche sont des sites de nucléation préférentielle. En effet, le potentiel chimique des atomes y est différent de celui des atomes sur les terrasses. Cette différence peut s'expliquer par plusieurs phénomènes : l'existence de plus de liaisons pendantes sur les bords de marche que sur les terrasses, une relaxation des contraintes plus facile sur les bords de marche, la présence de pièges énergétiques au bas des bords de marche (effet Ehrlich-Schwoebel[5]) ...
Ces surfaces vicinales «modèles» présentent ainsi une périodicité dans la répartition de leurs sites de nucléation préférentielle.

L'étude des conditions de croissance sur de telles surfaces calibrées permet donc d'évaluer la longueur de diffusion (inférieure ou supérieure à la largeur des terrasses). La distance parcourue par un ad-atome avant de rencontrer un autre ad-atome pour nucléer correspond à la longueur de diffusion. Nous avons vu que cette grandeur est reliée au rapport D/F avec D, coefficient de diffusion dépendant de la température et F, flux incident d'atomes en surface [15]. En fixant le flux et en variant la température du substrat, on peut agir sur la longueur de diffusion. Lorsque la longueur de diffusion sera du même ordre de grandeur que la largeur de terrasse, le phénomène

[4]En utilisant les propriétés intrinsèques des surfaces (reconstruction, vicinalité) ou les défauts extrinsèques aux surfaces (dislocations avec un moyen pour imposer l'ordre latéral des défauts qui induira à son tour l'ordre des îlots). [21–24]

[5]L'effet Ehrlich-Schwoebel traduit l'existence d'une barrière de potentiel asymétrique au niveau des *step bunch*, paquets de marches. Un ad-atome de la terrasse inférieure trouve au bas des marches un potentiel plus bas que celui de la terrasse (favorable à la nucléation), alors qu'un ad-atome de la terrasse supérieure rencontre une barrière de potentiel qui l'empêche de descendre à la terrasse inférieure. Ainsi une terrasse peut être considérée comme une surface homogène finie et calibrée avec des sites de nucléation préférentielle au bas des paquets de marches.

de nucléation se produira sur les paquets de marches. Nous aurons ainsi approché les conditions (flux, température du substrat) permettant la croissance auto-organisée d'îlots sur les surfaces structurées par litho-gravure et recuit.
C'est précisément de cette manière que nous allons procéder.

5.2 Etude de la croissance d'Au sur les surfaces modèles de Si(111)

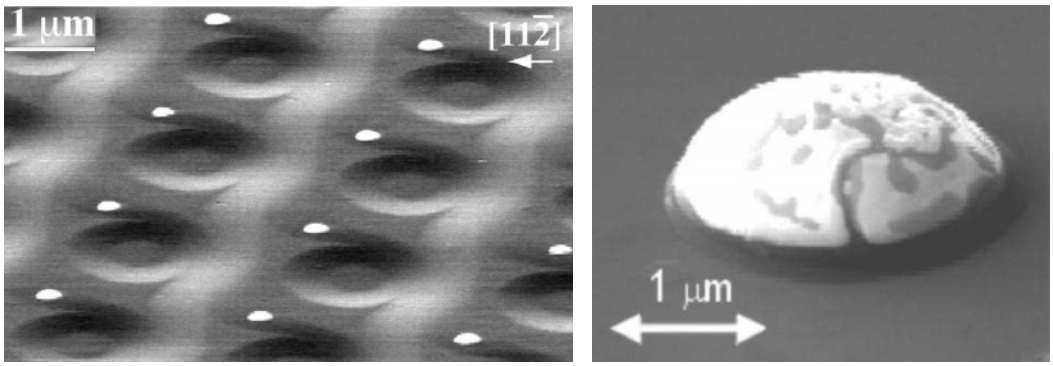
Nous recherchons les paramètres de croissance (température et flux) permettant d'obtenir des longueurs de diffusion de l'Au sur le Si de quelques dizaines de nanomètres, distance équivalente à la largeur des terrasses et voisine de la période ultime des surfaces structurées par litho-gravure. Pour cela, nous avons réalisé de manière reproductible un substrat «modèle» permettant de calibrer la longueur de diffusion en fonction des conditions. Ce dernier a été obtenu en partant d'un même substrat, Si(111) vicinal désorienté de 2° vers $[11\overline{2}]$, et en lui appliquant des conditions de recuit haute température optimisées (cf. chapitre 4). Pour optimiser la croissance, nous avons étudié deux voies possibles : le dépôt à température ambiante suivi d'un recuit, et le dépôt direct à différentes températures, le tout sous un même flux et pour une même quantité de matière déposée. Afin de comparer les résultats obtenus, nous avons donc déposé la même quantité de matière, 3,5 mono-couches[6], et avons utilisé le même flux, 10^{-2} MC/s. La température est donc le seul paramètre de dépôt que nous faisons varier, avec la méthode de croissance. Les températures de recuit et de croissance ont été choisies autour de la température de l'eutectique Au-Si (cf. sous-section suivante, 5.2.1).

5.2.1 Présentation du système Au-Si

Au cours de la croissance hétéroépitaxiale de métaux sur des surfaces de silicium, la formation d'îlots tri-dimensionnels a été souvent rapportée. C'est donc une voie possible pour réaliser des nanostructures auto-organisées.

Le système Au-Si a été très étudié et est ainsi un système de référence pour la croissance de nanostructures métalliques sur une surface de semi-conducteur. Le diagramme de phase Au-Si présente un eutectique à 363 °C et pour une concentration atomique d'Au de 18,6 %. Plusieurs études traitent de la formation d'îlots d'Au sur Si [26–33]. Dans un des premiers articles, Swiech et al. observent des îlots tri-dimensionnels d'Au sur Si (111) au cours d'une croissance à une température supérieure à 280 °C [26]. Au chapitre 1, nous vous avons déjà présenté les résultats de l'équipe d'Ogino du NTT au Japon sur des surfaces structurées par un réseau de trous micrométriques couplé à des accumulations de marches. Le dépôt d'Au à 400 °C, suivi d'un recuit à 580 °C sur de telles surfaces structurées à l'échelle micrométrique a permis de contrôler la position des îlots 3D de Au-Si [28, 29](cf. figure 5.3(a)). Après un dépôt d'Au à température ambiante, un recuit à 275 °C conduit à la formation d'îlots 3D hémisphériques au niveau des accumulations de marches, avec aussi formation d'îlots plats sur les terrasses [31]. Une augmentation de la température de recuit favorise les îlots 3D hémisphériques au niveau des marches. Pour des températures inférieures à celle de l'eutectique, il y a une séparation de phase entre Au et Si dans les gouttelettes d'Au-Si [32] (cf. figure 5.3(b)). Alors que pour des gouttelettes de 1 μm de diamètre les deux phases sont observées, pour des diamètres de l'ordre du nanomètre, tout le Si précipiterait à la base des gouttelettes [32, 34].

[6]La mono-couche, notée MC (ou ML pour *monolayer*), est définie par la densité d'atomes nécessaires à la constitution d'un plan atomique complet d'un monocristal massif. Cette quantité dépend donc du matériau et de l'orientation du plan atomique à constituer. Dans notre cas, 1 MC est définie comme un plan compact (111) du Si.



(a) (b)

FIG. 5.3 – (a) Image MEB d'îlots d'Au sur une surface structurée obtenus suivant les conditions données dans le paragraphe 5.2.1 [28, 29]. (b) Gouttelette solidifiée à température ambiante sur une surface de Si(111). La phase claire correspond à l'Au et la phase sombre est du Si qui a précipité en refroidissant. La base de la gouttelette est composée de Si. [32]

5.2.2 Dépôt à température ambiante suivi d'un recuit

Dans la littérature, il a été observé qu'un recuit à 580 °C permet à des îlots d'Au de s'aligner autour d'un motif micrométrique d'une surface de Si, mais ce résultat n'a pas encore été reproduit à l'échelle nanométrique [28, 29].
Les résultats obtenus pour le dépôt de 3,5 MC d'Au à température ambiante sur une surface naturellement structurée de Si(111) suivi d'un recuit sont résumés dans les figures 5.4(a) et 5.4(b). Après le dépôt à température ambiante (cf. figure 5.4(a)), un film rugueux, certainement composé de grains, est obtenu. Un recuit à 370°C (cf. figure 5.4(b)), au-dessus de la température de l'eutectique Au-Si de 363 °C, provoque une distribution homogène sur la surface d'îlots hémisphériques de diamètre compris entre 50 et 100 nm. Comme les îlots sont plus grands que la structuration, le contrôle de la position n'est plus possible après le mûrissement d'Oswald (obtenu par le recuit), alors qu'il est possible à l'échelle micrométrique [28, 29].

5.2.3 Dépôt direct, à une température supérieure à la température ambiante

Le dépôt direct d'Au à 340°C (cf. figure 5.4(c)) donne un alignement d'îlots hémisphériques, de $\sim$ 20 nm de diamètre, le long des paquets de marches, espacés par des terrasses larges de $\sim$ 70 nm. Sur les terrasses, des îlots plats d'une reconstruction Au-Si sont présents. En augmentant la température de dépôt, le diamètre des îlots augmente alors que leur densité diminue. De plus, la distance moyenne entre îlots évolue de 45 nm à 340 °C jusqu'à 170 nm à 470 °C. A partir de cette température, du fait de l'augmentation de la longueur de diffusion des atomes d'or, l'alignement des îlots le long des bords de marches est perdu (cf. figure 5.4(d)). Par conséquent, un dépôt direct de 3,5 MC d'Au, sous un flux de 10^{-2} MC/s et dans une gamme de températures comprises entre 340-470°C, permettrait d'obtenir des îlots d'Au auto-organisés sur une surface structurée à une échelle d'environ 100 nm ou moins.

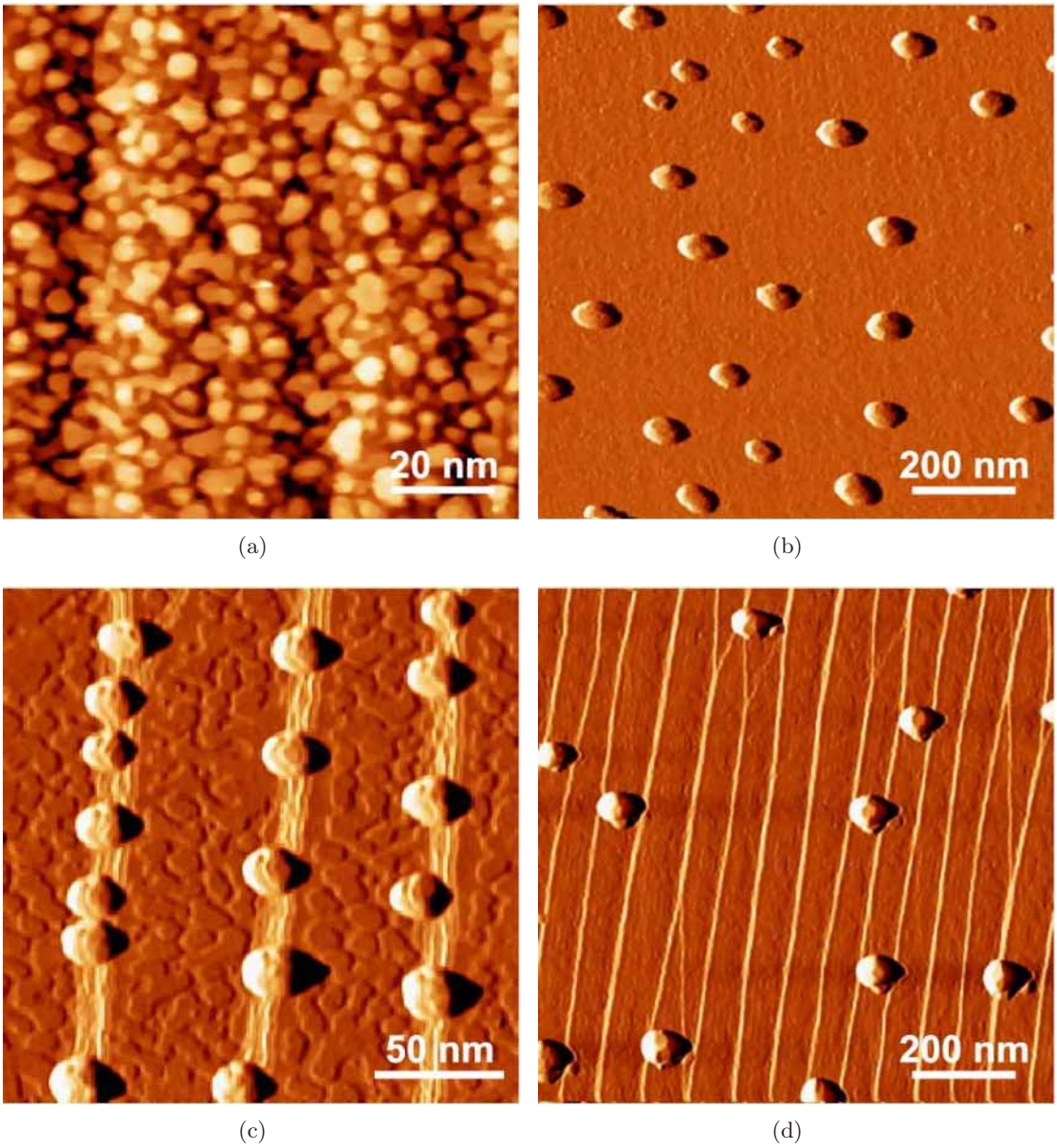


FIG. 5.4 – Images STM prises à température ambiante après le dépôt de 3 MC d'Au sur une surface vicinale de Si(111) (a) Dépôt à température ambiante. (b) Recuit de (a) à 370 °C. (c) Dépôt direct à 340°C. (d) Dépôt direct à 470°C. Dans l'image (b), les paquets de marches ne sont pas résolus par la pointe.

5.3 Conclusion

En utilisant des surfaces vicinales de Si(111) «modèles», nous avons pu approcher les conditions de dépôt nécessaires pour obtenir une croissance auto-organisée d'îlots d'Au sur une surface structurée à l'échelle de la centaine de nanomètres. Nous constatons que les conditions utilisées pour obtenir des îlots organisés sur des surfaces structurées à l'échelle micrométrique (travaux de l'équipe de T.Ogino [28, 29]) ne sont plus valables lorsque la structuration est nanométrique.

D'après la littérature, alors que les îlots micrométriques formés au-dessus de la température de l'eutectique Au-Si donnent des îlots composés d'un mélange Au-Si après refroidissement [32], les îlots de taille nanométrique permettent une diffusion complète du Si en dehors des îlots [34]. L'obtention d'îlots d'Au pur paraît donc possible à cette dimension, et ouvre la possibilité d'une bonne interface Au/Co pour des études de magnétisme.

Ce travail a permis de trouver des conditions de croissance de l'Au applicables aux futures surfaces de Si artificiellement structurées. Des études sont actuellement en cours pour améliorer notre connaissance de la croissance de l'Au sur le Si, et ainsi parvenir à maîtriser la densité et la répartition en taille de l'assemblée de nanostructures.

Bibliographie

[1] Bauer : Phaenomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflaechen. *Z. Kristallogr.*, 110: 372, 1958.

[2] Bauer : Epitaxy of metals on metals. *Appl. Surf. Sci.*, 11-12: 479, 1982.

[3] Bauer et Poppa : Recent Advances in Epitaxy. *Thin Solid Films*, 12: 167, 1972.

[4] Eloui : *Couches épitaxiales magnétiques à paramètre cristallin ajustable.* Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2004.

[5] Fruchart : Self-assembly and self-organization : an overview - application to magnetic materials. *In 3rd ASI*, 2004.

[6] Chriqui : *Intégration monolithique sur silicium d'émetteurs de lumière à base de GaAs par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur pseudo-substrat de Ge/Si.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2004.

[7] Rohart : *Croissance et magnétisme de nanostructures organisées sur surfaces cristallines.* Thèse de doctorat, Université Denis Diderot (Paris VII), 2005.

[8] Maroutian : *Etude expérimentale d'intsabilités de croissance des surfaces vicinales.* Thèse de doctorat, Université Paris VII, 2001.

[9] Brune : Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation. *Surf. Sci. Rep.*, 31: 121–229, 1998.

[10] Repain : *Auto-organisation sur les surfaces cristallines et applications à la croissance de nanostructures.* Thèse de doctorat, Université Paris VII, 2001.

[11] Ostwald : *Phys. Chem.*, 34: 495, 1900.

[12] McLean, Krishnamachari et Peale : Decay of isolated surface features driven by the Gibbs-Thomson effect in an analytic model and a simulation. *Phys. Rev.*, B 55: 1811, 1997.

[13] Weiss : *Propriétés magnétiques de nanostructures de cobalt adsorbées.* Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2004.

[14] Voigtländer : *Fundamentals of nanoelectronics*, chapitre C5.1. Forschungszentrum Jülich, 2003.

[15] Villain et Pimpinelli : *Physique de la croissance cristalline.* Eyrolles, 1995.

[16] Eymery, Biasol, Kapon et Ogino : Nanometric artificial structuring of semiconductor surfaces for crystalline growth. *C. R. Physique*, 6: 105–116, 2005.

[17] Herring : Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid. *J. Appl. Phys.*, 21: 437, 1950.

[18] Mullins : Theory of Thermal Grooving. *J. Appl. Phys.*, 28: 333, 1957.

[19] Ozdemir et Zangwill : Theory of epitaxial growth onto nonplanar substrates. *J. Vac. Sci. Technol.*, A 10: 684, 1992.

[20] Biasiol, Gustafsson, Leifer et Kapon : Mechanisms of self-ordering in nonplanar epitaxy of semiconductor nanostructures. *Phys. Rev.*, B.65: 205–306, 2002.

[21] Teichert : Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy. *Phys. Rep.*, 365: 335–432, 2002.

[22] Tersoff : Self-organized epitaxial growth of low-dimensional structures. *Physica E*, 3: 89–91, 1998.

[23] Shchukin et Bimberg : Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Rev. of Mod. Phys.*, 4: 1125–1171, 1999.

[24] Rosei : Nanostructured surfaces : challenges and frontiers in nanotechnology. *J.Phys. : Condens. Matter*, 16: 1373–1436, 2004.

[25] Eymery : *Obtention d'un ordre à longue distance en surface grâce aux contraintes. Apport des collages moléculaires de Silicium.* Habilitation habilitation à diriger des recherches, Universite Grenoble I - Joseph Fourier, 2003.

[26] Swiech, Bauer et Mundschau : A low energy electron microscopy study of the system Si(111)-Au. *Surf. Sci.*, 253: 283, 1991.

[27] Fuchigami et Ichimiya : Gold deposition on a si (111)$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$-Au surface. *Surf. Sci.*, 357-358: 937, 1996.

[28] Homma, Finnie et Ogino : Aligned island formation using an array of step bands and holes on Si(111). *Appl. Phys. Lett.*, 74: 815, 1999.

[29] Homma, Finnie, Ogino et Nodaand Urisu : Aligned island formation using step-band networks on Si(111). *J. Appl. Phys*, 86: 3083, 1999.

[30] Latyshev, Nasimov, Savenko et Aseev : UHV-REM study of gold adsorption on the Si(111) surface. *Thin Solid Films*, 367: 142, 2000.

[31] Kirakosian, Lin, Petrovykh, Crain et Himpsel : Functionalization of silicon step arrays I : Au passivation of stepped Si(111) templates. *J. Appl. Phys.*, 90: 3286, 2001.

[32] Ressel, Prince, Heun et Homma : Wetting of Si surfaces by Au-Si liquid alloys. *J. Appl. Phys.*, 93: 3886, 2003.

[33] Hibino et Watanabe : Arrangement of Au-Si alloy islands at atomic steps. *Surf. Sci.*, 588: 233, 2005.

[34] Wakayama et Tanaka : Kinetics of surface droplet epitaxy and its application to fabrication of mushroom-shaped metal/Si heterostructure on nanometer scale. *Surf. Sci.*, 420: 190, 1999.

Conclusion générale

Cette thèse débute le projet de réaliser des nanostructures métalliques auto-organisées (magnétiques, à terme). La croissance auto-organisée résulte d'une formation spontanée et organisée de nanostructures sur une surface.

Afin d'obtenir un réseau de nanostructures métalliques identiques, dont on peut contrôler le pas, nous avons utilisé la formation spontanée d'îlots, de l'approche *bottom-up*, appliquée à une surface structurée de manière périodique (2D) à une échelle nanométrique à partir de l'approche *top-down*.

La structuration utilisée est le résultat d'une interaction entre une structuration artificielle de réseaux de trous (ou piliers) obtenue par litho-gravure et une structuration naturelle des marches d'une surface vicinale de Si(111) lors d'un recuit thermique. Pour atteindre l'échelle nanométrique, chaque étape de la structuration a fait l'objet d'une optimisation pointue.
La lithographie électronique définit des réseaux de points d'insolation dans la résine PMMA avec un faisceau d'électrons focalisé. Au niveau de chaque point d'insolation, l'interaction du faisceau avec les matériaux (résine et substrat de Si) génère une exposition parasite de la résine environnante et limite la densité et la taille des motifs accessibles. Pour atteindre les limites de la technique, nous avons optimisé chaque étape de la lithographie depuis la mise au point du faisceau jusqu'à l'étape de développement. Nous avons finalement obtenu des couches de résine avec des trous (ou des piliers) avec un diamètre et un espacement de quelques dizaines de nanomètres.
Cette couche de résine constitue un masque pour l'étape de gravure. L'enjeu de cette étape est de préserver le masque au cours de la gravure afin d'en reproduire exactement les motifs dans le substrat de Si. L'utilisation d'un masque de résine se gravant simultanément au Si et le fait que la gravure RIE ne permette pas un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions incidents ont rendu l'optimisation de cette étape délicate. L'utilisation d'un plan d'expériences s'est avérée fructueuse. Elle a permis de trouver des conditions autorisant un bon compromis entre la gravure profonde des trous (pour améliorer leur résistance au recuit, étape suivante) et le maintien des caractéristiques du masque de résine. Nous sommes ainsi parvenus à réaliser des trous de facteur de forme supérieur à 1, avec des diamètres de quelques dizaines de nanomètres et espacés d'une distance inférieure à 100 nm.
Après un nettoyage chimique, l'échantillon est introduit dans le bâti sous ultravide où il subit un recuit devant permettre, après désorption de l'oxyde propre généré à l'issue du nettoyage chimique, un réarrangement de la morphologie de surface par interaction des marches avec les trous. Une contamination organique, générée en surface par la RIE, nécessite pour son élimination un traitement thermique entraînant la disparition des trous. En améliorant le nettoyage chimique avant l'introduction dans le bâti, nous sommes parvenus à éradiquer cette contamination. Malgré cela, le traitement thermique pour désorber l'oxyde propre provoque encore la disparition prématurée des trous. A ce stade, nous avons décidé de deux améliorations pour augmenter la résistance des trous au recuit : augmenter leur profondeur (en effectuant le plan d'expériences), et hydrogéner la surface par voie chimique juste avant l'introduction de l'échantillon dans la chambre de croissance. Cette hydrogénation permet de diminuer la température du traitement thermique pour désorber la couche de protection de la surface. Finalement, ces améliorations couplées à une optimisation des conditions de recuit ont permis de préserver la structuration artificielle, mais à ce jour, une autre contamination empêche d'achever le réarrangement de la morphologie de surface. Parallèlement au recuit de surfaces vicinales avec une structuration artificielle, nous avons optimisé le recuit de surfaces vicinales de Si(111) sans structuration artificielle. Nous avons ainsi obtenu des surfaces vicinales de Si (111) présentant des largeurs de terrasses similaires aux

périodes des réseaux de nano-trous, et avec des marches régulièrement espacées.
Nous avons utilisé ces surfaces «modèles», structurées sur 1 dimension, pour «approcher» les conditions de croissance auto-organisée de nanostructures d'Au sur des surfaces structurées suivant 2 dimensions (en ajustant le flux d'atomes et la température). Pour que les atomes d'Au forment spontanément des îlots sur les sites de nucléation préférentielle générés par la structuration, il faut que leur longueur de diffusion, distance parcourue sur la surface entre l'adsorption de l'atome et sa condensation (ou nucléation), soit équivalente à la période de structuration, soit quelques dizaines de nanomètres. Sachant que les largeurs des terrasses des surfaces «modèles» sont du même ordre de grandeur, les conditions pour lesquelles nous avons observé une nucléation en bas des bords de marche sont proches de celles pour l'obtention d'une croissance auto-organisée de nanostructures d'Au sur les surfaces de Si structurées selon 2 dimensions. L'alignement d'îlots d'Au le long des bords de marche est un premier pas vers la croissance auto-organisée en 2D. Nous avons notamment constaté que les conditions de croissance utilisées par l'équipe de T. Ogino pour obtenir des gouttelettes d'Au-Si ordonnées sur une surface à structuration micrométrique ne sont plus valables et ne s'appliquent plus à l'échelle nanométrique.

En optimisant et en adaptant les différentes étapes de ce procédé, nous sommes sur le point de démontrer qu'il est possible de franchir la barrière technologique et d'associer l'approche *top-down* et l'approche *bottom-up* pour réaliser une nanostructuration de surface de Si, propice à la croissance auto-organisée de nanostructures d'Au.

Perspectives

Il est important d'enrayer la contamination intervenant lors du recuit et empêchant le réarrangement correct de la morphologie de surface, nécessaire à la croissance auto-organisée de nanostructures d'Au suivant 2 dimensions sur les substrats de Si structurés. La démonstration de l'efficacité de cette méthode pour l'auto-organisation de nanostructures en dépend.
Compte tenu de l'avancement de cette étude, une fois cette contamination éliminée, il est envisageable que les atomes d'Au puissent s'auto-organiser sur la morphologie de la surface obtenue, pour former un réseau de nanostructures identiques régulièrement disposées. Une étude fine de la morphologie de surface après recuit, et de son impact sur la croissance auto-organisée, pourra être réalisée en fonction des caractéristiques des réseaux de trous (différents profils obtenus lors du plan d'expériences, densité surfacique...) ou de piliers (hauteur, densité surfacique...).
La lithographie électronique est un procédé de haute résolution mais lent. Ceci est un inconvénient pour structurer de grandes surfaces. C'est pour cette raison que la lithographie par nano-impression qui permet d'accéder à la même résolution tout en couvrant de grandes surfaces constitue une évolution du procédé intéressante. La structuration de surface concernera ainsi l'ensemble du substrat. De plus, la nano-impression peut à terme être utilisée par l'industrie des semi-conducteurs dans l'élaboration des circuits intégrés.

Nous avons déjà dit que l'objectif final du projet initié par ce travail de thèse est l'obtention de nanostructures magnétiques identiques et organisées en réseau. D'après la littérature, la composition des îlots nanométriques formés sur la surface de Si serait de l'Au pur. Dans ce cas, le dépôt de Co sur de tels systèmes permettrait de former des nanostructures magnétiques : le Co sur les îlots d'Au conserverait ses propriétés magnétiques avec une interface Au/Co de qualité, alors que le Co sur la surface réagirait avec le Si pour former un siliciure non magnétique. Des expériences sont actuellement en cours au laboratoire sur l'étude du dépôt de Co sur des nanostructures d'Au. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le problème des nanostructures magnétiques est la limite superparamagnétique. Un moyen de repousser cette limite est d'augmenter l'anisotropie du système. Précisément, en ce qui concerne les multi-couches magnétiques,

l'empilement Au/Co/Au présente une anisotropie magnétique d'interface élevée. Ceci est donc encourageant pour l'obtention de réseaux de nanostructures magnétiques, avec la perspective d'en étudier et d'en comprendre les propriétés (magnétiques, de transport dépendant du spin[7]).

Notons également que notre savoir-faire dans l'ingénierie de nano-particules d'or pourrait trouver des applications dans le greffage moléculaire de thiols. Ces molécules permettent la fixation de biomolécules telles que l'ADN et l'ARN. La maîtrise de la répartition des nanostructures d'or permettrait d'agir sur les conditions d'auto-assemblage de l'ADN/ARN, ce qui favoriserait l'interaction biomoléculaire exploitée dans les biopuces.

Avec la réalisation de réseaux de nano-trous en surface du Si, nous avons développé une collaboration avec des biologistes de l'Institut Curie pour l'étude des protéines membranaires. Le dépôt de ces protéines sur des trous nanométriques permettra d'étudier leur fonction par AFM. La membrane cellulaire avec ses protéines bouche les trous contenant un liquide avec un pH ou une concentration en sucre donnée. Comme au-dessus de la membrane les conditions sont différentes, il se mettra donc en place des transferts chimiques à travers les protéines membranaires qui seront étudiées par AFM «in vitro». Une maîtrise parfaite de la forme des nano-trous est alors nécessaire afin d'évaluer précisément leur volume et ainsi la concentration des espèces chimiques en solution dans les nano-trous.

[7]Par la réalisation de dispositifs de type MRAM à partir des nanostructures obtenues par auto-organisation en utilisant des procédés de dépôt électrochimique (favorisant la croissance sélective localisée) pour former les empilements multi-couches, couplés aux méthodes étudiées dans cette thèse pour mettre en place leur adressage électronique, par exemple.

Annexe A

Les principales méthodes de lithographie : comparatif

Sommaire

A.1 Méthode d'exposition par transmission 232
A.1.1 Lithographie optique (UV, DUV) 233
A.1.2 Lithographie par rayons X (XRL) 235
A.1.3 Lithographie par ultraviolets extrêmes (EUVL) 237
A.1.4 Lithographie électronique par projection (EPL, *Electron Projection Lithography*) 238
A.1.5 Lithographie ionique par projection ou d'ions (IPL, *Ion Projection Lithography*) 238
A.2 Méthode d'exposition par faisceau focalisé 240
A.2.1 Lithographie par faisceau d'ions focalisés (FIBL, *Focused Ion Beam Lithography*) 241
A.2.2 Lithographie par faisceau d'électrons focalisé (EBL, *Electron Beam Lithography*) 242
A.3 Méthode d'exposition par interférométrie 244
A.4 Méthode par impression : nano-impression, μcontact printing. . . 246
A.5 Méthode par champ proche avec AFM ou STM 249
A.6 Méthodes hybrides 256
A.7 Différentes méthodes de lithographie : comparatif 257

L'étape clé de la lithographie consiste à dupliquer un motif dans une couche de résine. Il existe plusieurs façons de reproduire le motif dans la résine ou dans le substrat (suivant le type de lithographie). Ceci peut s'accomplir principalement par exposition de la résine à un rayonnement ou à un faisceau de particules chargées, par impression et par champ proche. Après l'explication du principe de chaque technique, nous tenterons d'évaluer son champ d'application suivant les critères ci-dessous pour déterminer celles qui conviennent à notre objectif, aussi bien dans une problématique de recherche que dans le cadre d'une application industrielle :

- sa maturité
- son coût
- sa facilité de mise en place
- ses verrous technologiques et leurs éventuelles solutions
- ses capacités : résolution, vitesse d'écriture, profondeur de champ, possibilité d'alignement ou de raccord de champs...

A.1 Méthode d'exposition par transmission

La résine est simultanément exposée à un rayonnement (UV, X,...) ou à un faisceau de particules chargées (électrons, ions) à travers un masque, composé d'un support transparent recouvert de motifs absorbants. Ainsi, soit le rayonnement incident est absorbé par le motif du masque, soit il insole la résine aux endroits que le motif ne recouvre pas. Ce type de lithographie peut s'opérer de 3 façons différentes, illustrées par la figure A.1 et comparées dans le tableau A.1 :

· Par contact ou proximité. Le masque est respectivement en contact ou très proche de la couche de résine. On obtient une reproduction du motif sur la résine à l'échelle 1 : 1.

· Par projection. Le masque et l'échantillon sont séparés par un ensemble d'optiques de réduction qui permettent de varier l'échelle de reproduction du motif sur la résine. La plage de rapport de réduction applicable s'étend de 5 à 20.

La résolution obtenue par ce type de lithographie dépend de celle du masque et est surtout limitée par la longueur d'onde du rayonnement utilisé (cf. tableau A.1) et des phénomènes de diffraction qui en résultent (prédominants dans la technique par projection d'où le critère de Rayleigh).

La modification des motifs du masque n'est pas possible, ce qui peut être handicapant pour des applications de recherche.

Par contre, le transfert du motif étant parallèle, l'insolation par transmission à travers un masque est une méthode rapide : insolation du motif dans la résine en une seule fois et temps d'exposition court. Si bien qu'elle est la méthode de prédilection utilisée dans l'industrie pour la production de masse de circuits intégrés. Les systèmes de production utilisés, photo-répéteurs, *steppers* ou *scanners*, possèdent un facteur de réduction de 5 à 6 obtenu par l'intermédiaire de lentilles en verre ou en silice traitée anti-reflet.

Cette méthode peut utiliser :

- les rayonnements ultraviolets (UV) et ultraviolets profonds (DUV) : lithographie optique ou photolithographie
- les rayons X (XRL, *X-Ray Lithography*)
- des faisceaux (non focalisés) d'électrons (EPL, *Electron Projection Lithography*) ou d'ions (IPL, *Ion Projection Lithography*)

D'après le tableau A.1, dans le cas des techniques par projection, plus le rayonnement utilisé a une faible longueur d'onde, plus la résolution est améliorée. C'est pour cette raison que la

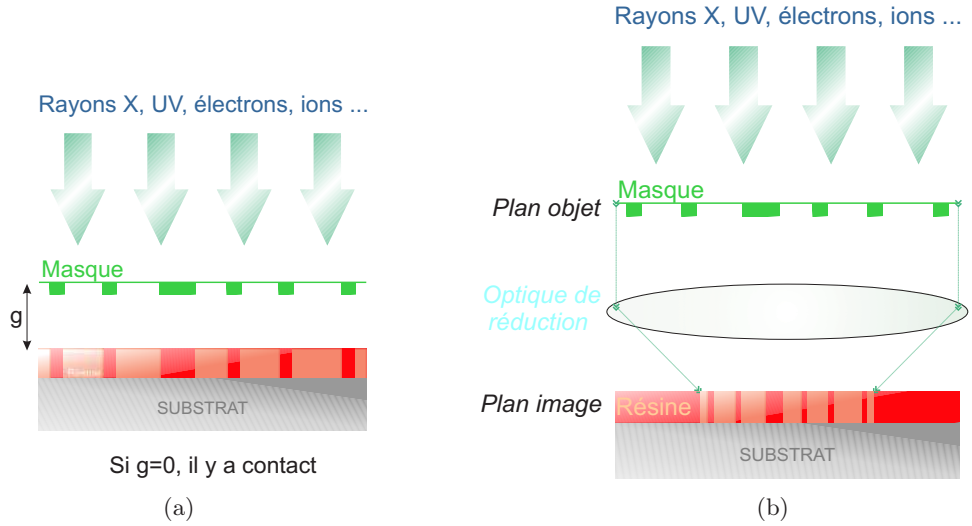


FIG. A.1 – Lithographie par transmission d'un rayonnement à travers un masque (a) par contact ou proximité, (b) par projection.

longueur d'onde du rayonnement utilisé dans les photo-répéteurs est régulièrement diminuée, et que les rayons X (durs et mous), les électrons et les ions s'avèrent être intéressants.

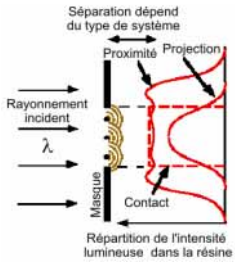
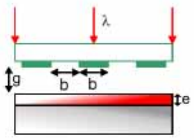
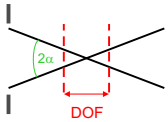
A.1.1 Lithographie optique (UV, DUV)

Alors qu'il y a encore une dizaine d'années, il apparaissait difficile de réaliser des motifs à des dimensions sub-micrométriques par des techniques de lithographie optique en projection, il est communément admis aujourd'hui qu'une source lumineuse est capable de définir des motifs ayant une résolution proportionnelle à un tiers de sa longueur d'onde [3]. D'où l'intérêt de diminuer la longueur d'onde du rayonnement utilisé (ceci est confirmé par l'équation A.3). Ainsi, pour une longueur d'onde d'émission de 193 nm, il devrait être possible d'aborder la prochaine génération à 65 nm prévue pour 2007 avec le même type de source.

Actuellement, les systèmes de production de lithographie optique par projection emploient des radiations avec une longueur d'onde de 248 nm ou 193 nm (DUV) générées respectivement par des lasers KrF et ArF. Les systèmes de longueur d'onde 157 nm (laser F_2) sont en développement et utilisent d'autres matériaux que le verre, comme le CaF_2, pour la conception des lentilles et des masques [4]. Pour l'instant, il n'est pas envisageable de travailler avec une source de longueur d'onde plus petite à cause de la très forte absorption du rayonnement par les matériaux optiques. Pour continuer à améliorer la résolution, il faut alors augmenter l'ouverture numérique des systèmes de lithographie et/ou diminuer la valeur de k_1 (cf. équation A.3).

Concernant la première option (augmenter NA), des recherches sont réalisées sur :
- de nouveaux matériaux dans le but de concevoir des lentilles sans aberrations possédant une grande ouverture numérique
- la lithographie par immersion[1] qui permet d'augmenter l'ouverture numérique et d'amélio-

[1]Cette technique se base sur l'ajout d'eau ou d'un autre liquide entre la dernière lentille de projection et la plaquette de Si. Le liquide présentant un indice de réfraction plus grand (1,44 pour l'eau) que celui de l'air (1), la longueur d'onde effective, obtenue en divisant la longueur d'onde initiale par l'indice de réfraction du milieu,

	Lithographie par transmission par		
	Contact	Proximité	Projection (lentille)
Comparaison 	+ Haute résolution + Faible coût + Fort rendement + Alignement précis – Contamination et endommagement du masque – Sensible aux défauts – Nécessité d'un contact parfait	+ Faible contamination du masque – Moins bonne résolution – Alignement peu précis	+ Haute résolution + Faible contamination du masque + Fort rendement – Investissement lourd
Résolution R, la plus petite taille de motif reproductible, b_{min}	Diffraction de Fresnel		Diffraction de Fraunhofer (Critère de Rayleigh)
	$2b_{min} \simeq \sqrt[3]{\lambda[g+(e/2)]}$ (A.1)	$2b_{min} \approx \sqrt[3]{\lambda\, g}$ (A.2)	$2b_{min} = \frac{k_1 \lambda}{NA}$ (A.3)
Amélioration en	$\searrow \lambda, \searrow g, \searrow e$	$\searrow \lambda, \searrow g$	$\searrow \lambda, \searrow k_1, \nearrow NA$
	**La résolution d'un système optique est proportionnelle à la longueur d'onde du rayonnement utilisé.** Plus la longueur d'onde est petite, plus fins sont les motifs reproduits et meilleure est leur résolution. Un système permettant d'atteindre de très petites dimensions est qualifié abusivement comme présentant une grande, haute ou bonne résolution.		
Profondeur de champ (ou DOF pour *Depth Of Focus*), zone dans laquelle l'image du masque reste nette : latitude de focalisation.	/	/	$DOF = \frac{K_2 \lambda}{(NA)^2}$ (A.4) où NA=n sin α
Augmentation en			$\longrightarrow \lambda, \nearrow k_2, \searrow NA$
	Recherche de la DOF la plus grande possible pour que l'image du masque reste focalisée au travers de l'épaisseur de résine, même lorsque le substrat n'est pas parfaitement plat ou présente des motifs pré-existants.		

Conclusion
La qualité de reproduction d'un système dépend de la longueur d'onde utilisée, de l'ouverture numérique, de la taille des motifs du masque, de la résine et du degré de cohérence spatiale de la source [a]. La meilleure résolution est obtenue pour une petite longueur d'onde combinée à une grande ouverture numérique.

[a] capacité de la lumière émise à être en phase avec tous les points composant le front d'onde : une source ponctuelle, d'une dimension infiniment petite, représente une source cohérente idéale

- b_{min} → espacement ou largeur minimum des lignes du réseau du masque transférable
- $2b_{min}$ → période minimum transférable du réseau de lignes du masque
- λ → longueur d'onde du rayonnement utilisé
- g → gap, distance entre le masque et la résine
- e → épaisseur de la résine
- NA (Numerical Aperture) → l'ouverture numérique, aptitude du système optique à collecter la lumière diffractée
- k_1 → paramètre expérimental qui dépend de la résine et du procédé
- K_2 → paramètre expérimental qui dépend du procédé

Tab. A.1 – Comparaison et caractéristiques des systèmes de lithographie par transmission [1,2].

rer la résolution avec une meilleure profondeur de champ, tout en conservant l'infrastructure de production actuelle. Cette astuce qui permet d'allonger la «vie» de la lithographie optique à 193 nm et, éventuellement, à 157 nm, a récemment modifié la «roadmap» [3,6,7].

La réduction de k_1 est la seconde option, et s'effectue en agissant sur le procédé par :

- **le développement de nouvelles résines** au grain plus fin, plus coûteuses, telles les résines amplifiées chimiquement ou les résines à base de silicium, pour s'adapter aux nouvelles longueurs d'onde
- **la diminution de l'épaisseur des résines**
- **l'utilisation d'une couche «anti-reflet»** entre la résine et le substrat pour améliorer le contrôle de la dose dans l'épaisseur de la résine et obtenir ainsi des flancs bien définis : les réflexions par le substrat et les métallisations sous-jacentes donnant lieu à des interférences, donc à une modulation de la dose dans la résine, sont dès lors supprimées
- **des modifications optiques** : l'illumination modifiée (*off-axis illumination*) et l'illumination Kohler pour récolter la lumière diffractée, la superposition de différentes expositions en changeant la mise au point pour augmenter la profondeur de champ (FLEX, *Focus Latitude Enhanced Exposure*)... [2,8]
- **des modifications du masque** : la correction de proximité (OPC, *Optical Proximity Correction*) et les masques à déphasage (PSM, *Phase Shift Mask*) pour contrôler la lumière diffractée par l'intermédiaire des phénomènes d'interférences optiques (constructives ou destructives) et, ainsi, diminuer les tailles définies dans la résine [8,9]. Malheureusement, ces modifications ne sont pas applicables à toutes les géométries et nécessitent la réalisation de motifs avec des détails dont la dimension latérale est très petite : perte du bénéfice apporté sur la taille des structures du masque par l'optique de réduction. Il en résulte une moins bonne définition des motifs du masque et une perte en profondeur de champ (par la diminution de k_2). Les exigences de contrôle du procédé deviennent de ce fait plus sévères [10].

Les efforts réalisés pour prolonger la « vie » de la lithographie optique conventionnelle tendent à augmenter les coûts de production ainsi que la complexité des masques et des procédés. Cette technique se heurte toutefois à une limite technologique, sans cesse repoussée, qui tend à l'exclure de la « course à la roadmap ». De nouvelles technologies émergentes, les lithographies de prochaine génération, les « *Next Generation Lithographies* » (NGL), doivent prendre la relève et évoluer sur plusieurs générations de dispositifs en production industrielle jusqu'à des dimensions d'environ 50 nm. Beaucoup de pistes sont explorées comme l'EPL [9] et l'IPL [9]. Certaines semblent toutefois plus prometteuses que d'autres comme le montre la figure A.2 établie par l'International Technology Roadmap for semi-conductors (ITRS)[2].

A.1.2 Lithographie par rayons X (XRL)

Depuis les années 1970, la lithographie par rayons X constitue une alternative intéressante à la lithographie optique. La courte longueur d'onde des rayons X ($\sim$ 1 nm), générés par une source synchrotron ou par une source plasma induit par laser, améliore la résolution (entre 30 et 100

est réduite et passe de 193 nm à 134 nm. Il en résulte une amélioration de la résolution de l'instrument selon la relation de Rayleigh, cf. équation A.3. [5]

[2]Ce consortium international d'entreprises rédige un document de référence du secteur de la microélectronique, une «roadmap» définissant les objectifs à atteindre et mettant en lumière les principales barrières au développement de nouvelles générations de composants, de manière à respecter l'évolution suivant la loi de Moore. Sa 3ème édition (décembre 2003) souligne les grands enjeux technologiques dans l'intégration des composants de demain, notamment le choix d'une nouvelle génération de lithographie.

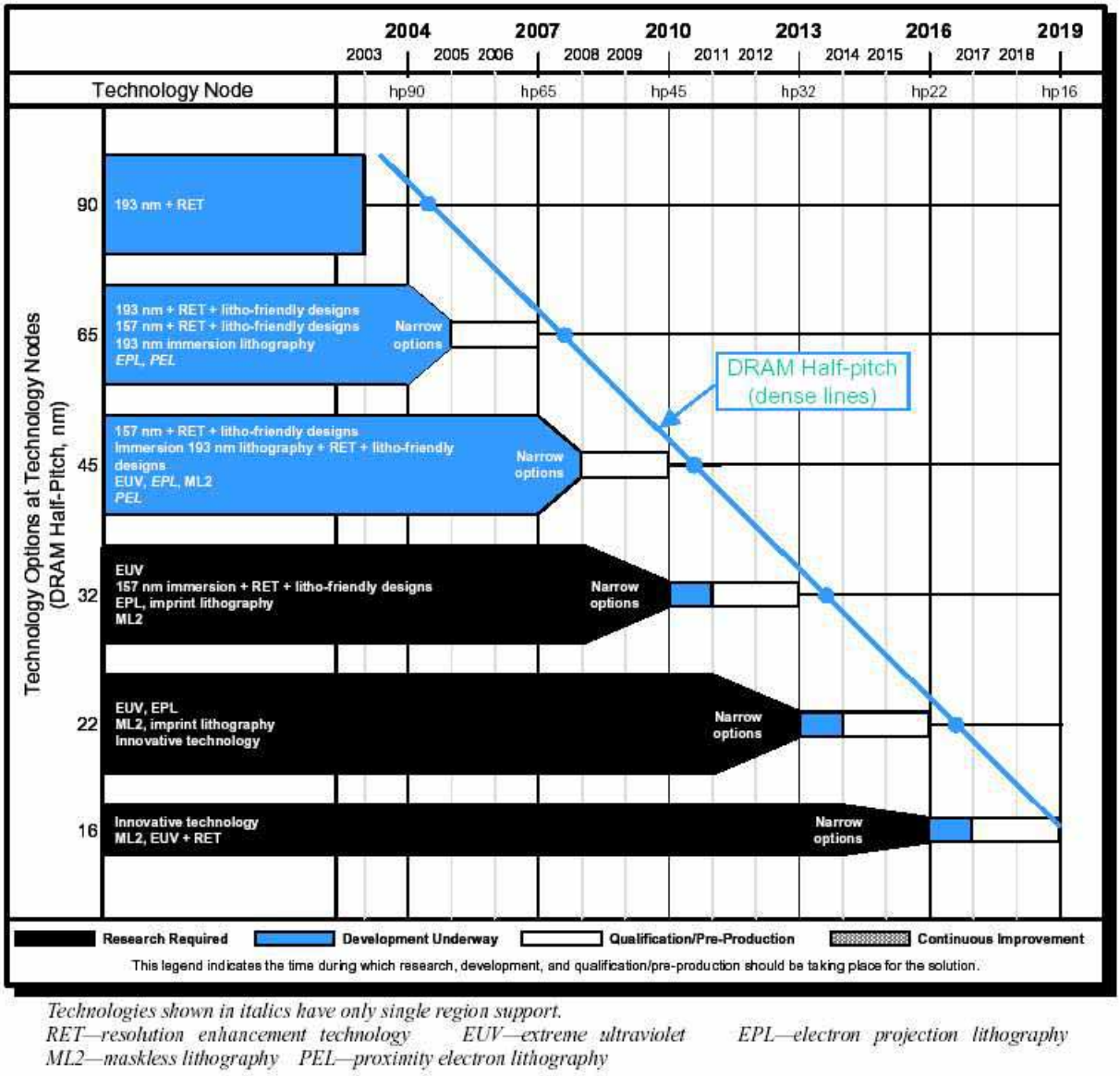


Fig. A.2 – Techniques de lithographie envisagées comme solutions potentielles pour suivre l'évolution de la roadmap, établie par l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) en 2003 [11]. A long terme, les futures méthodes de lithographie, «innovative technology», seront sans doute issue d'une combinaison des techniques «Top Down» et «Bottom Up». *La longueur de «half-pitch» minimale (i.e. la moitié de la largeur du premier niveau des interconnexions métalliques) des mémoires DRAM constitue une valeur étalon correspondant au nœud ou «node» de chaque génération de composants : on parle de génération 135 nm ou 90 nm (=hp90nm).*

nm [12]) (cf. tableau A.1). Le synchrotron, source à rayonnement parallèle, permet la formation de structures de résine avec de grands facteurs de forme (exposition de grandes épaisseurs de résine), contrairement aux autres sources (divergentes). En effet, la trajectoire des rayons X étant rectiligne jusqu'à leur absorption [13], l'exposition de la résine ne dépend donc pas de son épaisseur, de la topologie du substrat et de la proximité des motifs, ce qui laisse une grande

latitude de procédé. Dû à l'absence d'optiques appropriées aux rayons X (sauf lentilles de Fresnel), cette lithographie par transmission s'effectue exclusivement en proximité (gap, distance entre le masque et le substrat, de 5 à 40 μm). Ce qui présente l'avantage de minimiser les phénomènes de diffraction. Toutefois, comme le facteur de reproduction est de 1, le masque, élément crucial de cette méthode, doit posséder une très bonne résolution et une parfaite définition des motifs. De constitution fragile, la fabrication de ce dernier est délicate et longue : membrane de carbure de silicium (SiC) ou de nitrure de silicium (Si_3N_4) de grande surface, transparente aux rayons X et aux longueurs d'onde du visible pour l'alignement des différents niveaux, supportant des motifs épais en Au, W ou Ta, absorbant le rayonnement. Des masques sans défauts avec un contrôle de la contrainte dans le masque (pour éviter une déformation locale), essentiel au positionnement précis des motifs, ont tout de même été réalisés [10]. La résolution de la lithographie par rayons X étant limitée par la diffraction de Fresnel et la diffusion des photoélectrons dans la résine (quelques nanomètres dans le PMMA [14]), la largeur minimale d'un motif est définie par

$$W_D = k_x \sqrt{\lambda\ g} \qquad [15] \tag{A.5}$$

g étant la distance entre le masque et le substrat (gap), et k_x, une constante dépendant des conditions expérimentales, estimée à 0,6 dans le PMMA [14]. Des lignes de largeur 50 nm ont été reproduites avec un gap de 5 μm [2], et des structures inférieures à 30 nm ont été obtenues à des gaps plus petits : traits larges de 15 nm dans le PMMA [16]. Bien qu'elle nécessite d'énormes investissements et une source synchrotron, la lithographie par rayons X offre de nombreux avantages pour une utilisation industrielle [17,18] : simplicité (par rapport à la résolution accessible), haute reproductibilité (grande latitude du procédé), fort rendement, bonne résolution, poussières transparentes aux RX, pas de limitation de taille de champs, possibilité d'insolation en 3D... [9,19,20]
Actuellement, elle est néanmoins mise à l'écart (essentiellement à cause de la complexité de la source et des masques) au profit d'une lithographie qui utilise des rayons X de plus grandes longueurs d'onde.

A.1.3 Lithographie par ultraviolets extrêmes (EUVL)

La lithographie par rayons X mous est aussi appelée abusivement lithographie par ultraviolets extrêmes, E**UV**L (« *Extreme UltraViolet Lithography* »), pour renforcer l'idée qu'elle succède naturellement à la lithographie optique (D**UV**). Sa courte longueur d'onde (rayons X mous, $\sim$ 13 nm) améliore la résolution et sa faible ouverture numérique augmente la profondeur de champ. De plus, son principe de réduction par projection permet de reproduire des motifs de taille 4 à 10 fois inférieure à ceux du masque avec un bon contraste [21]. Le rayonnement des rayons X mous est très fortement absorbé par la quasi-totalité des matériaux et même par les gaz. Réalisée sous vide, cette lithographie utilise donc exclusivement un masque et des composants optiques réfléchissants. Constitués d'un empilement multi-couches de Mo et Si ou Be (miroir de Bragg) et sensibles aux défauts d'interfaces, ils sont très compliqués à réaliser ou à réparer : couches sans contrainte, contrôle de la rugosité d'interface (inférieure à 0,25 nm) et empilement résistant aux effets thermiques. Une source de forte puissance (synchrotron ou source plasma induit par laser) éclaire, de manière oblique, un masque réfléchissant pour les rayonnements EUV. Ceux-ci sont filtrés par le motif absorbant (empilement de tantale, silice et chrome) à la surface du masque, avant d'être réfléchis par l'empilement multi-couches. L'image réfléchie est soumise à des réflexions successives à travers un système optique réducteur, constitué de plusieurs miroirs de Bragg, puis atteint la plaque enduite de résine (cf. figure A.3). Le contrôle des procédés doit donc être extrêmement précis pour avoir une efficacité maximale et éviter

toute contamination. La EUVL permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de 70 nm (cf. figure A.4) et promet de descendre sous la barre des 40 nm une fois tous les problèmes technologiques surmontés (optique, source...) [10, 15, 22].

A.1.4 Lithographie électronique par projection (EPL, *Electron Projection Lithography*)

De la volonté de diminuer constamment la longueur d'onde des systèmes de projection pour augmenter la résolution, est venue l'idée d'utiliser les électrons ou les ions accélérés, dont la longueur d'onde associée est faible (cf. tableau B.2 de l'annexe B).
La lithographie par faisceau d'électrons en projection est développée sous l'appellation SCALPEL (SCattering Angular-Limited Projection Electron beam Lithography). Cette technologie allie la haute résolution de la lithographie électronique (due à la faible longueur d'onde associée aux électrons) au rendement élevé des systèmes de projection [24]. La source est un disque de tantale qui émet des électrons accélérés par une différence de potentiel de 100 kV et éclaire uniformément la portion de masque. Ce dernier est constitué d'une fine membrane de nitrure de silicium (100 nm) supportant des motifs de tungstène (grand numéro atomique). La membrane transmet les électrons tandis que les structures de W les dispersent (avec un angle de quelques milliradians). Etant essentiellement transparent aux électrons, le masque n'accumule qu'une faible quantité de l'énergie du faisceau et ne s'échauffe pas. Les électrons traversent les zones sans tungstène et forment l'image du masque sur la plaquette avec un facteur de réduction de 4. Les électrons non-transmis sont piégés par un diaphragme dans la colonne de l'appareil (cf. figure A.5).

La fine membrane du masque est renforcée par un support usiné dans du silicium quadrillant les zones transparentes selon des bandes ouvertes. Le faisceau d'électrons d'un millimètre carré balaie successivement chaque bande grâce à un décalage du masque : écriture par « *step and scan* ». La précision requise pour ce mouvement (alignement, raccord de champ) est assurée par un système interférométrique. Le rendement est limité par le courant du faisceau, la sensibilité de la résine et un phénomène de répulsion entre les électrons apparaissant avec l'augmentation de la puissance de la source. L'interaction coulombienne des électrons dans le faisceau provoque un flou, proportionnel au courant, qui affecte la résolution, tout comme les erreurs de projection [15]. Cette technique de lithographie est moins sensible aux variations de dose et de profondeur de champ (déformation du masque) que la lithographie optique. Même si son rendement est encore faible, SCALPEL permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de 80 nm et réalise des raccords de champ avec une précision de 50 nm. [9, 10, 22]

A.1.5 Lithographie ionique par projection ou d'ions (IPL, *Ion Projection Lithography*)

Tout comme la méthode précédente, la lithographie ionique en projection ou Ion Projection Lithography (IPL) a pour objectif d'associer une haute résolution à un fort rendement de production (reproduction en parallèle) [25]. Les ions hydrogène H^+ répliquent le motif du masque sur le substrat avec un facteur de réduction de 4. Subissant peu ou pas de dispersion dans la résine (peu d'effets de proximité) et la sensibilité de cette dernière étant élevée, les ions autorisent une meilleure résolution que les électrons. Comme dans le cas de la lithographie par faisceau d'électrons (ci-dessus), l'utilisation de la source à pleine puissance est limitée par des problèmes de répulsion entre les particules, ce qui affecte le rendement. Cependant, la nécessité d'une double exposition (avec étape d'alignement) due à la nature particulière des masques (*stencil mask*) vient compliquer le procédé. En effet, les ions étant absorbés aussi par des membranes, les mo-

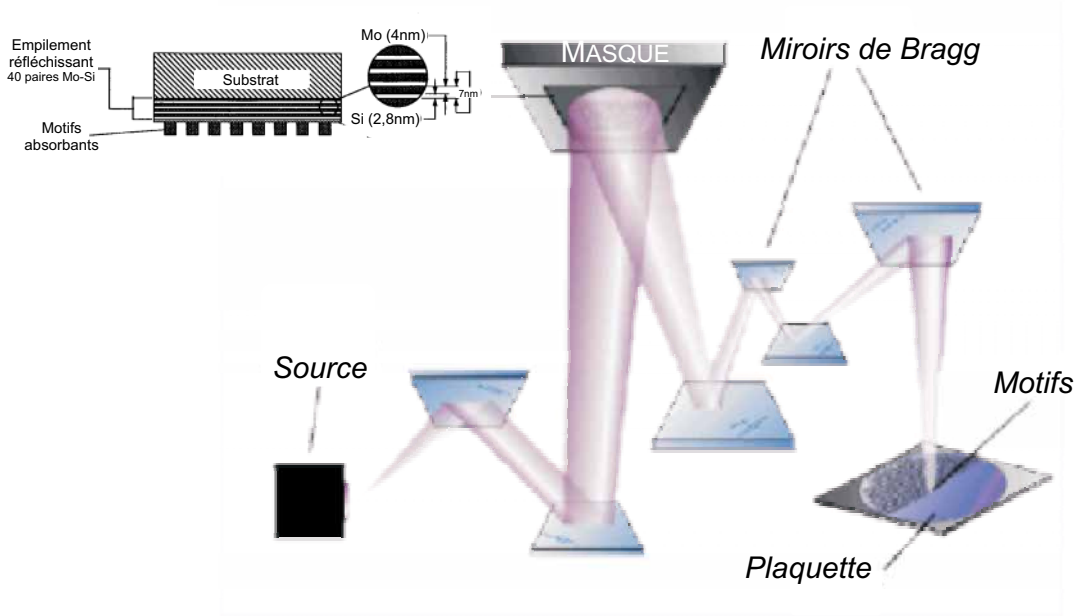


Fig. A.3 – Schéma du principe de la lithographie extrêmes UV

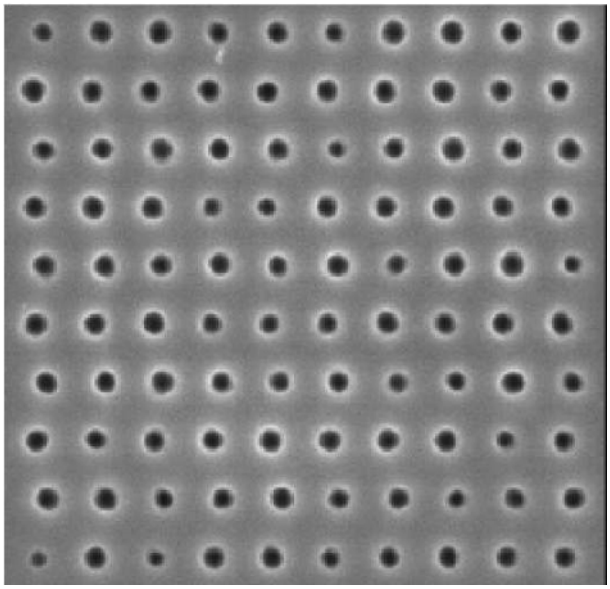


Fig. A.4 – Réseau de trous (diamètre de 70 nm) réalisé avec un prototype d'instrument d'exposition EUVL (0,1 NA) dans de la résine [23]

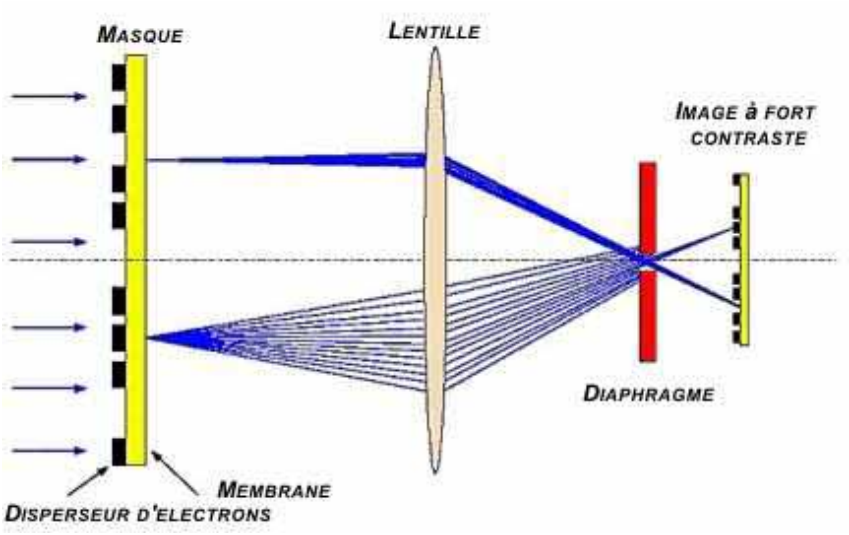


FIG. A.5 – Schéma du principe de la lithographie SCALPEL

tifs sont définis par des trous dans le masque. Cette lithographie a permis de réaliser des lignes de 50 nm dans 300 nm de résine avec un facteur de réduction entre le masque et le substrat de 8,7 [26]. Avec des couches de résine plus fines, la résolution attendue est en dessous de 50 nm. Les ions peuvent aussi modifier directement la surface du substrat sans besoin de résine. L'utilisation de cette propriété par l'IPL peut s'avérer intéressante. [10, 22]

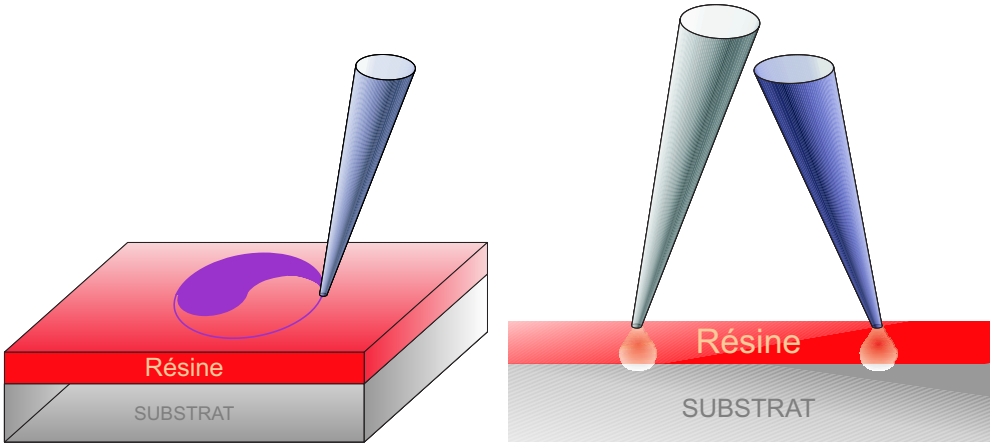
> ***Ces techniques de lithographie représentent d'énormes investissements pour financer leur développement et rencontrent des verrous technologiques souvent liés à la source, au masque, à l'optique, aux résines [27] et à leur savoir-faire...*** [9, 22]

A.2 Méthode d'exposition par faisceau focalisé

Cette méthode est dite directe parce qu'elle ne nécessite pas de masque intermédiaire. Le faisceau de particules (électrons, ions) étant focalisé, il atteint la résine avec un diamètre de sonde fin. Il devient alors possible d'écrire avec le faisceau sur la résine[3], d'où le terme d'écriture directe. Le faisceau focalisé qui est piloté par un ordinateur insole alors le motif programmé sur la résine. Cette lithographie permet d'atteindre une résolution très élevée, limitée entre autres par la taille de sonde, et offre une facilité de contrôle et de modification de la géométrie des motifs réalisés. Toutefois, le transfert des motifs étant séquentiel (en série), cette méthode est très lente comparée à la technique de transmission au travers un masque. De plus, elle doit impérativement s'effectuer sous vide (cf. explications B.6).

Cette méthode est aussi applicable aux faisceaux de rayons X et laser. Seuls les faisceaux de particules sont abordés dans la suite du document.

[3]Comme on le fait couramment avec un crayon sur du papier.



(a) Versatilité

(b) Insolation par points d'« impact » successifs

FIG. A.6 – L'écriture directe par faisceau focalisé

A.2.1 Lithographie par faisceau d'ions focalisés (FIBL, *Focused Ion Beam Lithography*)

Les ions sont utilisés pour une grande variété de modification de surface : la nanolithographie (via une résine), la nanofabrication par gravure localisée (pas besoin de résine) avec ou sans gaz réactif (sélective, accélérée ou non), l'implantation ionique localisée, le dépôt localisé par décomposition induite par le faisceau [28,29]... Le faisceau, généré par une source d'ions (métal liquide (Ga, Ge, In, Au) [29] ou gaz inerte ionisé)[4], est focalisé sur la surface de l'échantillon par un système optique composé de lentilles électrostatiques (propriétés focalisatrices indépendantes du rapport entre la charge et la masse de la particule). L'observation de l'échantillon par imagerie ionique permet une mise au point et un positionnement précis de la sonde, dont le meilleur diamètre est de l'ordre de 7-8 nm avec un courant de quelques picoampères pour une source à métal liquide de Ga [28,30]. La taille de sonde est principalement limitée par les aberrations (chromatiques et sphériques) introduites par le système optique à cause de la large dispersion énergétique de la source à métal liquide (LMIS, *liquid metal ionic source*). L'effet de ces aberrations est d'autant plus prononcé qu'on augmente le courant du faisceau (c'est à dire l'angle de demi-ouverture) [31].
En raison de leur masse effective plus grande que celle des électrons, les ions du faisceau diffusent peu et pénètrent moins dans la matière avec laquelle ils interagissent (peu de rétrodiffusion) [29]. Bien que légèrement élargie par les électrons secondaires, peu énergétiques, la zone d'interaction obtenue est mieux délimitée, définie. C'est pourquoi la résolution accessible avec la lithographie par faisceau d'ions est normalement meilleure que celle obtenue avec des électrons (pour une même taille de sonde). Du fait de cette très grande efficacité du transfert d'énergie entre les ions et la résine, une même résine aura généralement une sensibilité plus élevée au faisceau d'ions qu'au faisceau d'électrons.
Voici les meilleurs résultats en terme de résolution, obtenus en lithographie ionique :

- des traits d'Al larges de 10 nm à partir d'AlF_3, résine inorganique, de 50 nm d'épaisseur (décomposition de AlF_3 sous le faisceau par sublimation du F) [32]

[4]Sources pas toujours très stables.

- des réseaux de plots avec des diamètres variant de 10 à 20 nm dans une couche de PMMA (poly(méthyl methacrylate)) de 60 nm d'épaisseur [33]
- des lignes à base d'Au de faibles dimensions latérales (30 nm) et verticales (<10 nm) avec un facteur de forme ajustable avec la dose [28, 34, 35]

Lorsque le faisceau est suffisamment intense et énergétique, la collision des ions provoque la pulvérisation des atomes de la surface et une gravure localisée s'opère. Cette option est très intéressante puisqu'elle permet d'effectuer la lithographie et la gravure simultanément sans besoin d'un masque de résine intermédiaire : nanolitho-gravure. Habituellement, deux étapes sont nécessaires : la lithographie produit le masque de résine destiné au transfert du motif par lift-off ou gravure. Contrairement au lift-off, la gravure détériore souvent la résolution du motif de résine par érosion ou pulvérisation. D'où l'intérêt de ce mode de fabrication par FIB qui permet la nanofabrication de structures à l'échelle de la dizaine de nanomètres en une seule étape. Des lignes larges de 8 nm ont été obtenues par cette technique (en régime de gravure) dans une couche de GaAs au travers d'une couche de 50 nm d'AlF_3 [32]. Cette gravure peut être rendue sélective ou être accélérée par l'addition d'un gaz réactif dans l'enceinte. Ce procédé de gravure (sélectif ou non) est utilisé pour réparer les masques ou les circuits défectueux (avec dépôt localisé possible), fabriquer des membranes, préparer des échantillons pour une analyse au microscope électronique à transmission ... Récemment, il a servi à la réalisation de réseaux de trous, constituant des sites de croissance préférentielle pour la fabrication de boîtes quantiques organisées, sur des surfaces de InP(001), Si(001) et GaN [30, 36, 37].

Bien que lents, la lithographie et l'usinage par faisceau d'ions focalisé sont versatiles, flexibles et permettent une intervention localisée directe à l'échelle nanométrique. Malheureusement, les ions étant des particules lourdes, ils induisent toutefois des dommages en surface :

- amorphisation (possibilité de réduire cet effet en maintenant l'échantillon à 22K pendant l'irradiation [38])
- implantation non contrôlée d'ions issus de la source (Ga...)
- re-dépôt d'atomes éjectés lors du bombardement ionique (possibilité de réduire cet effet soit en procédant à plusieurs passages [31], soit en introduisant un gaz réactif dans l'enceinte pour former des éléments volatils évacués par le pompage [29])

Il en résulte une perte de cristallinité et une contamination de la surface, très handicapantes pour certaines applications comme une reprise de croissance, par exemple. Dans le cas des réseaux de trou dans l'InP(001), les dégâts sur la surface étaient tels (accentués lors du recuit) qu'il a fallu effectuer la nanostructuration via une couche intermédiaire protectrice (Si_3N_4), pour ensuite la transférer dans le substrat [36]. Concernant la réalisation de trous dans le Si par FIB, la mise au point d'un nettoyage et d'une réparation de surface adaptés a permis une reprise de croissance en Ge [28, 29, 34, 37, 39–41].

A.2.2 Lithographie par faisceau d'électrons focalisé (EBL, *Electron Beam Lithography*)

La lithographie par faisceau d'électrons ou lithographie électronique est la technique la plus souvent employée pour fabriquer des dispositifs inférieurs à 100 nm. Elle consiste à balayer un faisceau d'électrons d'énergie variable sur une résine électro-sensible (sensible aux électrons) pour y dessiner un motif. La résine peut être soit organique (PMMA,...), soit inorganique (procédé SiDWEL (*Silicide Direct Write Electron Beam Lithography*) [22], NaCl, AgF_2, Al_2O_3, AlF_3,...). Les appareils de lithographie sont soit des masqueurs, générateurs de faisceau gaussien, soit des microscopes électroniques à balayage (cf. annexe B) ou à transmission (plus grande énergie de faisceau, 100-200 keV) munis d'un système de pilotage du faisceau. La résolution de cette

technique dépend essentiellement de quatre facteurs : les réglages de la colonne (mise au point, énergie des électrons...), le diamètre de la sonde, les interactions électrons-matière et la résine utilisée. Le premier de ces facteurs prédispose les 2 suivants (cf. annexe B). La taille de sonde, qui dépend de la qualité de la source d'électrons[5] (cf. annexe B), peut être inférieure à 1 nm dans le meilleur des cas. La diffusion des électrons (faible angle) lors de leur pénétration dans la résine et leur rétrodiffusion à grand angle par le substrat (responsable des effets de proximité) élargissent la zone de résine insolée. La résine par sa sensibilité, son contraste, ses composants et son développement va aussi déterminer le plus petit motif réalisable. Ainsi, dans la résine PMMA, des motifs avec des dimensions inférieures à 30 nm sont couramment obtenus avec une bonne reproductibilité [42] et des résolutions aussi petites que 3-5 nm ont été atteintes dans 150 nm de PMMA [43]. De plus petites dimensions ont été obtenues dans des résines inorganiques mais les méthodes de transfert, souvent inadaptées, dégradent la résolution et limitent leur utilisation (cf tableau A.2).

La lithographie électronique est donc une technique d'une grande souplesse qui permet de réaliser des motifs de géométrie diverse avec une haute résolution. L'alignement de différents niveaux de lithographie les uns par rapport aux autres rend possible l'élaboration de dispositifs complets. En plus d'être une technique indispensable pour la fabrication des masques pour la lithographie optique ou X, la lithographie électronique, très versatile, est donc particulièrement adaptée aux besoins de la recherche et à la réalisation de prototype. Les résines utilisées pour la lithographie FIB étant plus sensibles, la lithographie électronique est plus lente que cette dernière (durée d'insolation plus grande).

Le balayage séquentiel (en série) pour insoler le motif entraîne une faible vitesse d'écriture qui limite son utilisation dans l'industrie. Ainsi, récemment, sont apparus des procédés de fabrication « hybrides »(cf. paragraphe A.6), utilisant la lithographie optique (reproduction parallèle) pour définir la majorité du motif conjointement à la lithographie électronique pour les zones nécessitant une meilleure résolution. Pour augmenter le rendement de cette lithographie en vue d'une production de masse, plusieurs approches sont proposées :

- **L'utilisation d'un faisceau formé (*shaped beam*)** Le faisceau est préformé par un diaphragme et possède une forme carrée ou rectangulaire. Une seule insolation suffit alors pour définir un motif de forme égale à la section de la sonde dans la résine : gain de temps considérable par rapport à l'insolation d'un même motif par points successifs. Bien qu'elle augmente la vitesse d'écriture, cette technique présente certaines limitations : une résolution diminuée ($\sim$ 200 nm), compatibilité de la géométrie des motifs avec la forme du faisceau...
- **Réaliser la lithographie avec des faisceaux de faibles énergies**. Ceci augmentant la sensibilité des résines, la dose optimum devient plus faible et le temps nécessaire à l'exposition est réduit : le rendement peut ainsi augmenter. Cette alternative se justifie aussi par le fait que les électrons de haute énergie peuvent endommager les échantillons (destruction des structures de grille par dissipation de charges...). Etant donnée leur faible profondeur de pénétration, les électrons de faible énergie sont supposés ne pas charger l'échantillon et ne pas le contaminer.
- **La conception de résines plus sensibles**, comme les résines chimiquement amplifiées. Cette solution suit la même tendance que la précédente.
- **Une utilisation des électrons en projection via un masque (exposition parallèle)**. Elle permet de s'approcher de rendements plus appropriés à l'industrie. Les capacités en

[5]Les sources d'électrons sont bien plus stables et plus brillantes que les sources d'ions. De plus, l'optique électronique introduisant peu d'aberrations, la sonde électronique est bien plus fine que la sonde ionique.

terme de résolution ne sont toutefois pas encore bien définies. Cette technique (SCALPEL) a déjà été évoquée et expliquée dans les méthodes de lithographies par transmission.

– **L'usage d'une matrice de micro-colonnes électroniques pour l'écriture parallèle d'un grand nombre de pixels** [44–46]. Cette option complique le système d'exposition. Elle exige notamment la mise au point de sources fonctionnant à basse énergie (< 300 eV), de haute cohérence, stables, fiables, identiques, et capables d'émettre dans une structure matricielle sous un environnement de micro-fabrication (dégazage...) : pointes de Si micro-fabriquées, nanotubes de carbone,... De plus, cela implique de développer une technologie de micro-fabrication permettant de réaliser avec précision des lentilles et des détecteurs à faible coût. Au final, chacun des faisceaux doit présenter des propriétés semblables en terme de brillance, de dispersion d'énergie, d'ouverture de faisceau, et de qualité des optiques. L'intérêt étant d'offrir une grande surface d'exposition pour assurer un meilleur rendement, la tendance est d'augmenter le nombre d'éléments (faisceaux) de la matrice [47]. La limite de résolution des futurs systèmes à micro-colonnes électroniques, permettant un rendement industriel convenable, est estimée à 40-50 nm.

Notons que la lithographie électronique peut aussi être réalisée à l'aide d'une pointe de microscope à effet tunnel (STM) (cf.A.5).
Tout comme pour les ions, il est possible de reproduire un motif sur le substrat avec le faisceau d'électrons sans avoir besoin de résine. Toutefois, cette technique ne s'applique pas à tous les matériaux. Ils doivent être suffisamment sensible au faisceau d'électrons pour induire un phénomène d'« auto-développement ». C'est le cas du FeF_2 et du CoF_2 pour lesquels le faisceau d'électrons provoque la sublimation des atomes F. Ainsi, seuls les atomes métalliques subsistent dans les régions exposées. La résolution de cette technique est autour de 10 nm et les surfaces déjà exposées ne dépassent pas quelques μm^2 [48, 49].
Une application plus complexe consiste à introduire un précurseur organo-métallique, contenant les atomes voulus, dans la chambre du microscope. Le faisceau d'électrons permet alors de dissocier le précurseur pour former des structures métalliques à des endroits précis de la surface [50, 51]. Cette technique, dite EBID pour *electron-beam-induced deposition*[6] permet de réaliser des plots métalliques d'un diamètre inférieur à 5 nm avec un faisceau de 200 kV [54]. La taille des éléments obtenus dépend de la tension d'accélération, du courant, de la durée des impulsions (« *dwell time* ») ainsi que de la pression et la composition du gaz précurseur [55].

La lithographie électronique est approfondie dans le chapitre 2.

A.3 Méthode d'exposition par interférométrie

Le principe de la lithographie interférométrique (IL, *Interferometric Lithography*) est d'exposer la résine à une figure d'interférences. Cette dernière est obtenue par la superposition d'ondes planes cohérentes (issues d'un même laser) donnant lieu à une modulation sinusoïdale de l'intensité lumineuse avec une période dépendant de la longueur d'onde λ, de l'angle d'incidence θ et du milieu n.

$$Periode = \lambda/(2n\sin(\theta)) \tag{A.6}$$

[6] Autrefois appelée *contamination growth* ou *contamination lithography* à cause du dépôt des molécules des huiles de pompage à la surface sous l'effet du faisceau d'électrons [49, 52, 53].

Procédé	Motif de résine Taille minimum	Motif de résine D_{CC} minimum	Structure transférée Taille minimum	Structure transférée D_{CC} minimum	Sensibilité	Fabrication de dispositif
Résine organique (PMMA)	7-10 nm	30-50 nm	7 nm	40-50 nm	10^{-4} mC/cm^2	Oui
Résine «vapeur» (EBID)	5-8 nm	40-50 nm	5-8 nm	40-50 nm	10^{-1} mC/cm^2	Oui
Sublimation directe (NaCl, AlF_3...)	0,5-2 nm	4 nm	10 nm	20-30 nm	0,01-10 mC/cm^2	Non
Exposition directe (SiO_2)	3-10 nm	15 nm	5-10 nm	15 nm	2-5 mC/cm^2	Non

D_{CC} → *distance centre-à-centre*

Tab. A.2 – Résolution et sensibilité de différents procédés de lithographie électronique [10].

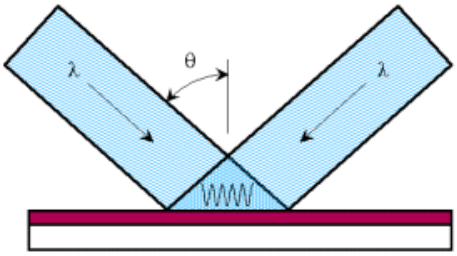


Fig. A.7 – Schéma du principe de la lithographie interférométrique [56]

Le motif résultant est naturellement un réseau périodique de franges (ou lignes parallèles). Afin de réaliser des motifs plus complexes, plusieurs expositions successives sont nécessaires. Ainsi, une seconde insolation, avec une rotation de l'échantillon de 90° et correctement alignée aux premiers motifs, produit des réseaux de carrés ou rectangles. Par conséquent, cette technique se restreint à la réalisation de réseaux périodiques constitués de motifs à géométrie simple. La période de ces derniers peut varier de moins de 50 à 2000 nm [57–59].
La taille des motifs dépend de la longueur d'onde utilisée, de la résine (épaisseur, sensibilité et contraste), du temps d'exposition et des conditions de développement. Cette technique permet ainsi d'obtenir des structures inférieures à 100 nm et d'exposer simultanément de grandes surfaces[7] : des structures magnétiques de 30 nm ont été obtenues par lift-off [58] et des réseaux de structures magnétiques couvrant 250 × 250 mm^2 ont été fabriqués [60].
En utilisant des rayons X issus d'une source synchrotron, cette méthode a récemment permis la réalisation de réseaux avec une période inférieure à 50 nm et couvrant une surface de quelques mm^2 avec des expositions prenant moins d'une minute. La résolution, la nature périodique des motifs et le fort rendement de production (en comparaison avec les techniques séquentielles) font de la lithographie interférométrique une technique adaptée pour la nanostructuration de substrat, réalisation de gabarit (*template*) pour des applications d'auto-organisation [57]. [50, 56, 61]

[7]Raccords de champs possibles.

A.4 Méthode par impression : nano-impression, μcontact printing...

La « Nano-Imprint Lithography (NIL) » ou la « nano-impression », est l'impression directe de structures nanométriques dans une couche de résine via un moule.
La nano-impression est une technique de lithographie inventée en 1995 par Stephen Chou et son équipe à l'Université du Minnesota [62]. La figure A.8 montre le schéma de principe de ce procédé.

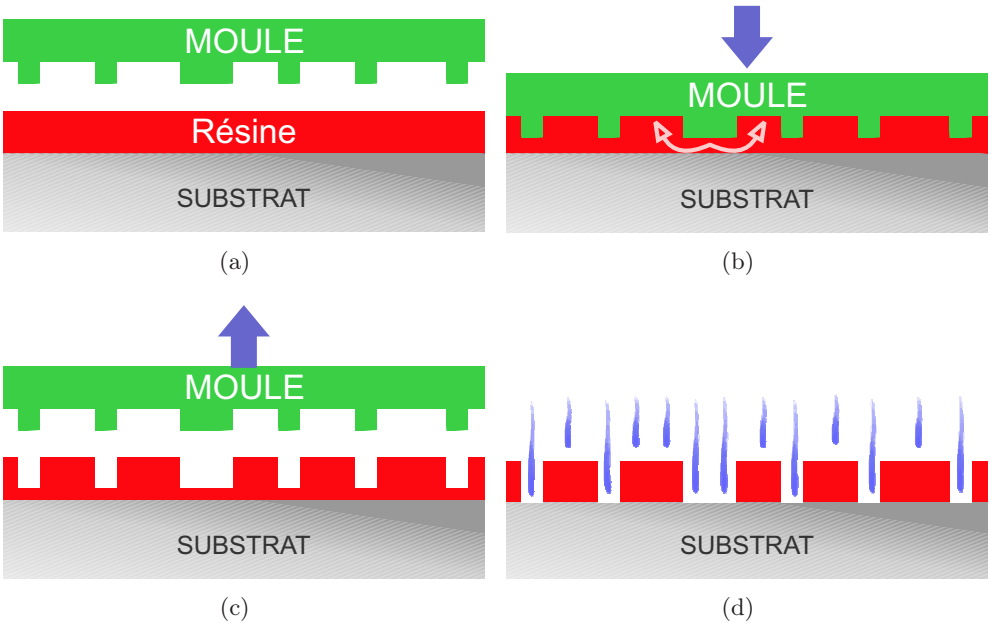


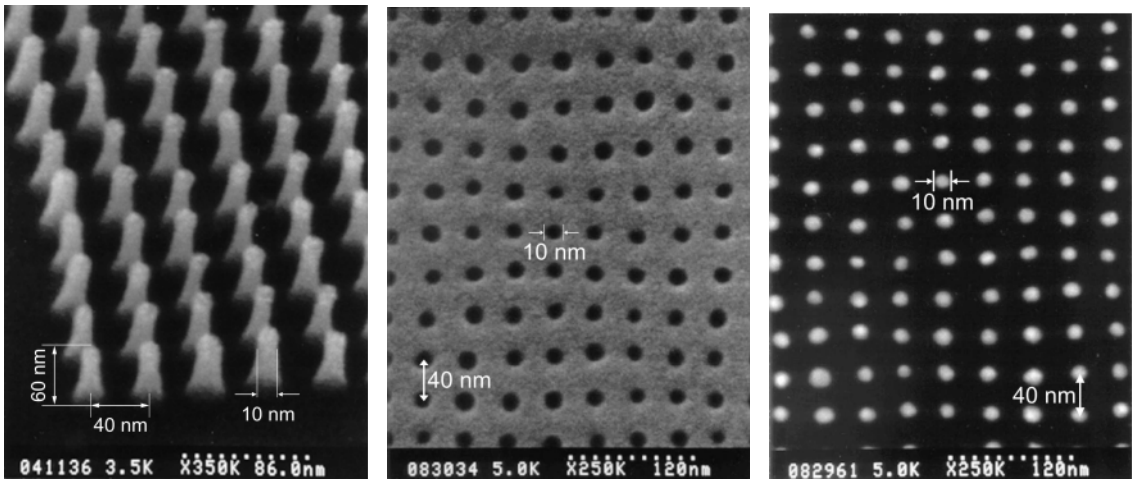
Fig. A.8 – Schéma de principe de la nano-impression. Les étapes illustrées sont : (a) Chauffage du moule et de l'échantillon ou seulement de l'échantillon à $T>T_g$ (b) Contact entre le moule et l'échantillon et application d'une pression uniforme (c) Refroidissement et séparation du moule et de l'échantillon à $T<T_g$ (d) Gravure ionique réactive pour retirer la couche de résine résiduelle suivie d'un éventuel lift-off pour obtenir un masque métallique.

Son principe est très simple. Il consiste à déformer physiquement une couche (ou un empilement tri-couches pour l'obtention de plus grands facteurs de forme [63]) de polymère thermoplastique[8] par pression avec un moule (son motif a été préalablement défini par l'une des techniques de lithographie conventionnelles telle que la lithographie électronique). Cette opération est effectuée à haute pression et à une température supérieure à la température de transition vitreuse[9] T_g du polymère. Le succès de l'impression dépend des propriétés visco-élastiques du polymère et de l'adhérence du film au moule. Après le pressage, le système est refroidi. Le film

[8]Polymère linéaire (pas de liaisons covalentes entre les chaînes) qui se ramollit sous l'effet de la chaleur. Ils sont fabriqués en mettant bout à bout (en polymérisant) des unités plus petites, les monomères, pour former des longues chaînes. Sa déformation est réversible.

[9]La température de transition vitreuse est une donnée importante pour les polymères. La cohésion des polymères est due à 2 types de liaisons : les liaisons covalentes, fortes, qui forment le squelette des longues chaînes carbonées, et les liaisons secondaires (du type Van der Waals) qui relient ces chaînes moléculaires entre elles. Pour $T<T_g$, les liaisons secondaires relient les molécules pour former un solide amorphe. Pour $T>T_g$, ces liaisons commencent à "fondre", ce qui permet aux molécules de se déplacer les unes par rapport aux autres : le polymère

de polymère porte en négatif les motifs du moule qui doivent donner lieu à un contraste d'épaisseur raisonnable pour la suite du procédé de fabrication. Le transfert des motifs imprimés dans l'épaisseur totale de la couche de polymère est assuré par une étape de gravure ionique réactive. Cette élimination de la couche résiduelle en fond de motif (ouverture) met à jour le substrat et conclut l'opération de lithographie. Comme le profil final dans la résine est comparable à ceux obtenus par d'autres méthodes de lithographie, la nano-impression est compatible avec les méthodes de transfert usuelles : le film de polymère peut alors servir de masque pour transférer dans un matériau les structures imprimées. [64, 65]



(a) (b) (c)

Fig. A.9 – Photographies par microscopie électronique du (a) Moule en SiO_2 composé d'un réseau de piliers de 10 nm de diamètre, hauts de 60 nm avec une période de 40 nm (b) Réseau de trous nano-imprimé dans une couche de PMMA : diamètre minimum, 10 nm, profondeur, 60 nm, et période du réseau, 40 nm (c) Réseau de structures métalliques ayant un diamètre minimum de 10 nm et une période de 40 nm obtenu par nano-impression dans une couche de PMMA suivi d'un lift-off. [66]

Comme elle utilise les propriétés thermoplastiques des polymères plutôt que leur interaction avec des rayonnements (UV, rayons X) ou des faisceaux de particules chargées (électrons, ions), la NIL permet d'atteindre une très haute résolution (absence de limite de diffraction ou de diffusion électronique dans la résine) qui dépend essentiellement de celle du moule (facteur de reproduction 1) [62, 66]. On peut ainsi réaliser des structures de quelques nanomètres à plusieurs microns dans le polymère. Des résolutions inférieures à 10 nm ont été démontrées [66], ouvrant une nouvelle voie à de nombreuses applications très prometteuses. En plus de sa grande efficacité (procédé parallèle) et de son très faible coût d'équipement, cette technologie, jusqu'alors mise en œuvre sur de petites surfaces (quelques cm^2), peut être appliquée sur des substrats de 200 mm de diamètre. Une nano-impression réalisée sur un substrat de 10 cm de diamètre démontre l'homogénéité de cette technique avec une précision de positionnement relatif inférieure à 30 nm pour une surface de 30x30 mm^2 [67]. Pour ces raisons, le nano-imprint s'avère être une alternative intéressante à la lithographie électronique pour la production de nanostructures en masse, rapidement, à très bas

devient mou et peut alors être modelé. Un simple refroidissement en-dessous de T_g suffit pour conserver le relief conféré à chaud.

coût et sans moyens lourds. Une fois le procédé optimisé, les principaux verrous technologiques auxquels se heurte la nano-impression sont :

- **la fabrication des moules avec des motifs de très haute résolution et de haute densité sur de grande surface** [68]
- **l'impression de grands et petits motifs simultanément** car il est difficile de déplacer de larges quantités de polymère sur une grande distance. Dans ce cas, il semble exister une solution : un masque hybride, constitué d'un matériau transparent aux UV, qui agit à la fois comme moule et comme masque. Les structures en relief du moule impriment les motifs à l'échelle du nanomètre, alors que les motifs métalliques embarqués dans le moule servent de masque pour répliquer de plus grands motifs [69]. La combinaison de la nano-impression à la lithographie optique, constitue une méthode de lithographie hybride (cf. sous section A.6) qui apporte une solution simple, ingénieuse et intéressante.
- **l'alignement entre plusieurs niveaux de lithographie** et/ou le raccord de champ avec une précision comparable à la résolution. L'alignement dépend de la taille du moule, de la stabilité thermique et mécanique du polymère durant cette étape et du choix des matériaux du moule et du substrat. Pour le moment, aucune solution technologique ne permet un alignement dans le plan x-y avec un contrôle de la position autour de 10 nm. La limite de précision d'alignement actuelle se situe autour de 1 μm [70], voir 0,5 μm [71]. Les céramiques piezo-électriques permettent un déplacement plus précis mais uniquement pour des petits moules : alignement estimé à 30 nm sur 50 mm [10]. Ainsi, l'utilisation du procédé « step and stamp » (SSIL) qui consiste à juxtaposer des champs d'impression (petit moule) pour couvrir de grandes surfaces permettrait d'améliorer la précision d'alignement, au détriment du rendement.
- **le rendement de production pour l'industrie**. Les temps d'impression (chauffage et refroidissement), d'alignement, de nettoyage du moule, d'enduction du moule par une couche anti-adhérente font que le rendement n'est pas encore concurrentiel avec celui de la lithographie optique. Pour qu'il le devienne, il est conseillé d'augmenter la taille du moule tout en conservant un parallélisme suffisant et une homogénéité du procédé, d'éviter d'utiliser une couche anti-adhésive sur le masque, d'augmenter la durée de vie du moule... Le procédé «*step and flash*» (SFIL) constitue aussi une solution d'amélioration du rendement. Un moule rigide et transparent met en forme une solution de faible viscosité qui, une fois exposée au rayonnement adéquate (UV) (à travers le moule), se polymérise et conserve la forme des motifs. La transparence du moule permet ainsi :
  - un alignement plus rapide (mais pas beaucoup plus précis)
  - la photopolymérisation de la solution à température ambiante, évitant ainsi les montées et descentes en température.

  Ce procédé améliore donc le rendement pour des résolutions de l'ordre 10-50 nm [64]. De plus, la possibilité de le réaliser dans des instruments de lithographie optique (masqueur) constitue un réel avantage. [72]

Ce type de lithographie a donné naissance à un grand nombre de techniques dérivées que l'on peut regrouper sous le terme de méthodes de lithographie douces (en anglais, *soft lithography*) ou alternatives [64] dont le dénominateur commun est : faible coût, grande vitesse, résolution extrême. Ces différentes techniques sont détaillées et comparées dans le document [64]. L'une d'entre elle, le Micro-Contact Printing (μCP) ou lithographie par encrage moléculaire, permet de fonctionnaliser une surface suivant un motif avec une résolution inférieure à 100 nm. Un tampon en élastomère (réalisé par moulage d'un tampon « dur », le maître) est d'abord enduit d'une encre « moléculaire » à base de molécules s'organisant en mono-couche, *self-assembled monolayers* (SAMs). Il est ensuite posé sur l'échantillon : les molécules se greffent à la surface

appropriée puis se détachent du tampon pour former une couche auto-assemblée, copie conforme des motifs du tampon. Les zones où cette encre a été « imprimée » voient leurs caractéristiques chimiques de surface modifiées et sont ainsi prédisposées soit à protéger la surface, soit à attirer d'autres molécules ou des entités biologiques... [73]

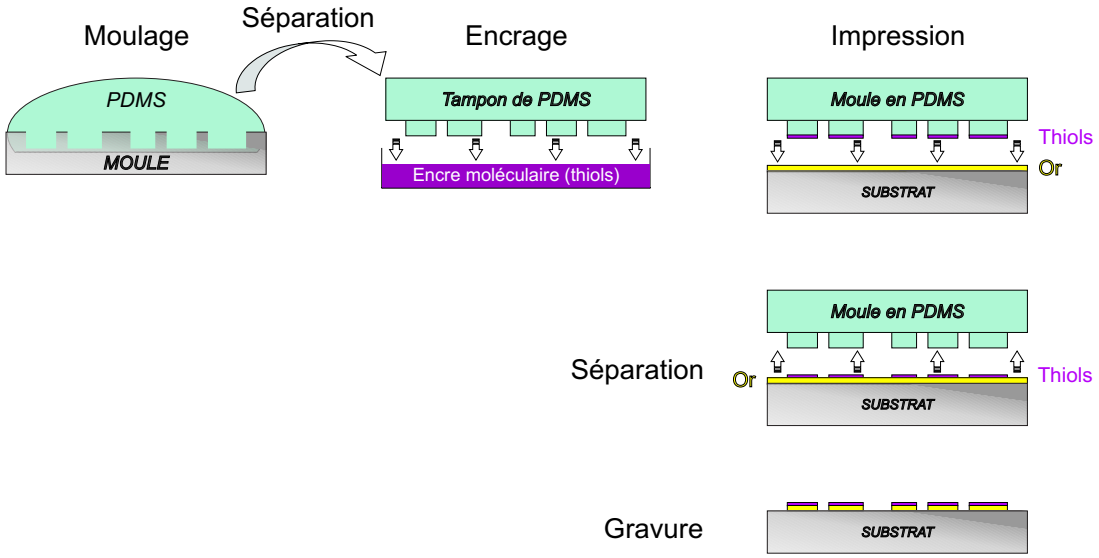
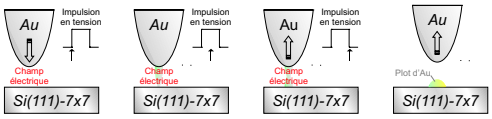


FIG. A.10 – Schéma de principe du Micro-Contact Printing (μCP) [74]. La terminaison soufrée des thiols permet leur absorption sur l'Au et leur arrangement en une mono-couche auto-assemblée, reproduisant les motifs de tampon. Les régions protégées par une mono-couche de thiols vont pouvoir résister à une attaque chimique de la couche d'Au par voie humide.

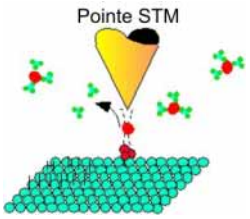
A.5 Méthode par champ proche avec AFM ou STM

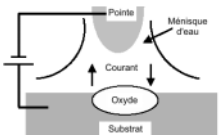
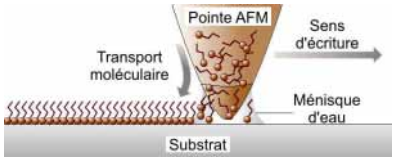
La lithographie basée sur la microscopie par champ proche (SPM pour *Scanning Probe Microscopy*) a récemment permis de fabriquer des structures avec des dimensions s'échelonnant de l'échelle atomique jusqu'à $\sim$ 100 nm. Elle utilise soit le microscope à effet tunnel (STM, pour *Scanning Tunneling Microscope*), soit le microscope à force atomique (AFM, pour *Atomic Force Microscope*). Dans les deux cas, une pointe est approchée de la surface étudiée et la distance pointe-surface au cours du balayage est contrôlée par une boucle de régulation. Dans le cas du STM, la pointe et la surface sont tellement proches que leurs nuages électroniques se recouvrent. L'application d'une tension suffit alors à générer un faible courant tunnel (typiquement de 10 à 1000 pA) entre la pointe et la surface. Pour l'AFM, les forces d'interaction entre la pointe et la surface provoquent une modification détectable (déformation, décalage de la fréquence de résonance...) du micro-cantilever flexible sur lequel la pointe est montée. En résumé, le STM utilise le courant tunnel circulant entre la pointe et l'échantillon conducteur tandis que l'AFM est basé sur la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Leur principe de fonctionnement est décrit dans l'annexe C.
D'outils permettant l'observation des surfaces, ces instruments sont rapidement devenus des outils permettant la modification des surfaces de l'échelle atomique jusqu'à l'échelle nanométrique. La lithographie par champ proche utilise donc l'interaction pointe-échantillon pour graver, déposer, déplacer des atomes, contrôler des réactions chimiques... Ces principaux procédés sont

récapitulés dans le tableau ci-dessous.

Procédé	Réalisation	AFM	STM
Manipulation atomique et moléculaire La **manipulation d'atomes et de molécules adsorbés sur des surfaces métalliques** est couramment effectuée à basse température pour bloquer les phénomènes de diffusion et augmenter la stabilité des structures réalisées. Elle utilise les forces existantes entre la pointe STM et un atome adsorbé en surface pour le déplacer vers une nouvelle position sur la surface : soit en le tirant ou en le poussant avec la pointe (cf. figure A.11(b)), soit en le transportant d'un endroit à un autre avec la pointe. [81]	– utilisation du STM en mode courant constant – déplacement d'atomes de Xe sur une surface de Ni(110) à 4K [76, 82, 83] – arrangement d'atomes de Fe sur une surface de Cu(111) pour former des corrals circulaires ayant un rayon de 7 nm [77, 84, 85] – manipulation de molécules de CO [78–80] et de O_2 [86, 87] respectivement sur des surfaces de Cu(111) et de Pt(111) à basse température		X [10]
Manipulation atomique et moléculaire La **modification atomique de surfaces de semi-conducteur par STM**, possible à température ambiante, nécessite surtout des conditions d'ultravide afin de préserver la propreté de la surface. Des atomes individuels de la surface peuvent être retirés et/ou déposés par un contact direct de la pointe et de l'échantillon.	– extraction individuelle d'atomes de Si d'une surface de Si(111) reconstruite 7x7 [88, 89] – extraction individuelle de dimères d'une surface Si(100)2x1 [90, 91]		X
Manipulation atomique et moléculaire La **manipulation de molécules de carbone 60 (C_{60}) et nanotubes de carbone** (CNT, pour *Carbon NanoTubes*) s'effectue à température ambiante avec un STM ou un AFM.	– déplacement de molécules de C_{60} adsorbées sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices, par STM [92–94] – manipulation de CNT en utilisant le mode contact de l'AFM [95]	X	X
Evaporation sous champ La présence d'un fort champ électrique entre la pointe et la surface ionise et extrait les atomes de la pointe qui se déposent sur la surface ou inversement : une impulsion ou une rampe de tension provoque ainsi la formation de trou ou de plot à la surface [96,97] (importance du matériau constituant la pointe). *Attention : parfois modifications de surface par contact mécanique [97, 98].* *Procédé dérivé*, ***Diffusion directionnelle sous champ*** : l'interaction champ-dipôle induit une diffusion des atomes de la couche de mouillage vers le centre de l'interaction pointe-surface [36].	– trou de 3 nm de diamètre dans une surface d'Au [99] – structures d'Au de 10 nm sur substrat d'Au [100, 101] – plots d'Au et d'Al de 10 nm sur Si [102] – plots d'Au de 100 nm [103] et 10 nm [104] sur de l'oxyde de Si. – trous de 10 nm dans InAs [36] – structures sur surface de Si(111) par Shklyaev et coll. [105] ($V \ll 0 \rightarrow$îlot et $V \gg 0 \rightarrow$trou)  	X[11]	X

[10] STM basse température
[11] AFM avec pointe conductrice

Procédé	Réalisation	AFM	STM
Procédé stimulé par les électrons **Désorption d'atomes d'hydrogène sur Si hydrogéné** Les électrons issus de la pointe STM (mode émission de champ) désorbent localement des atomes d'H (ou de deutérium) sur des surfaces de Si [106–109]. Les zones désorbées (Si) sont alors plus réactives chimiquement que les zones hydrogénées (Si-H).	– lignes d'oxyde de 5 nm [106, 110] par oxydation sous O_2 – structures métalliques composées d'Al [111], Ga [112] ou Ag [113] déposées par évaporation thermique – des lignes de fer avec une largeur de 10 nm [114], des lignes d'Al larges de 3 nm [115] par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD)		X
Procédé stimulé par les électrons **Décomposition thermique d'un oxyde de surface (SiO_2)** Le faisceau d'électrons issu du STM (mode émission de champ) provoquent la décomposition de l'oxyde sous la pointe. Les espèces décomposées sont alors désorbées thermiquement. Il en résulte l'« ouverture d'une fenêtre » sur du silicium propre dans une couche de SiO_2.	– ouverture large de 50 nm sur le Si [116–119]		X
Phénomènes chimiques ou électro-chimiques **Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition (CVD))** L'énergie des électrons circulant entre la pointe et l'échantillon (mode émission de champ) décompose les molécules du précurseur en phase gazeuse et provoque localement le dépôt des produits de la réaction sur la surface (dissociation au niveau de la pointe puis évaporation sous champ sur la surface) [120]. Outre sa résolution, cette technique offre une certaine souplesse dans le choix du matériau composant les structures (coniques).	– structures d'Au ou de W larges de 10 nm [121] – structures de Si larges de 5 nm [120,122, 123]  		X

Procédé	Réalisation	AFM	STM
Phénomènes chimiques ou électro-chimiques L'**oxydation anodique** [124] utilise une pointe STM ou AFM (conductrice) polarisée négativement (cathode) pour oxyder localement la surface de Si ou de métal (anode) dans un environnement humide (formation d'un ménisque d'eau entre la pointe et la surface, l'électrolyte). Le champ électrique (élevé au niveau de la pointe) produit des anions d'oxygène dans le ménisque et les dirigent vers l'interface ménisque-substrat pour former des liaisons Si-O [125–127] ou M-O à la surface. La taille de la zone oxydée dépend du taux d'humidité et l'épaisseur oxydée dépend à la fois de la polarisation et du temps d'exposition [128]. (Aucun modèle établi pour le moment)	– motifs de 20 nm relativement vite (10μm/s) [129] par AFM en mode Tapping pulsé – motifs avec de grand facteur de forme par AFM en mode non contact [127,130, 131] – lignes d'oxyde de largeur 5 nm avec une vitesse d'écriture jusqu'à de 0,5 mm/s grâce à un nanotube de C fixé à l'extrémité de la pointe [132] – transistors à effet de champ [133] ou mono-électronique (basé sur le blocage de Coulomb) [134] – oxyde suffisamment robuste pour résister à une gravure RIE [135] 	**X**[11]	X
Contact pointe-surface **Dip-Pen-Nanolithography (DPN)** Elle utilise la pointe comme une plume. La surface d'or fait office de papier et les molécules de thiol, se liant à l'Au, constituent l'encre. Après avoir trempé la pointe dans une solution de thiols, le contact pointe-échantillon d'Au permet le transfert des molécules à travers le ménisque d'eau. Les thiols, non solubles dans l'eau, se fixent alors très localement sur la surface en couche auto-assemblée.	– motifs larges de 1-2 μm [136] – motifs plus compliqués en utilisant plusieurs encres – instrument avec 8 leviers AFM, capables de DPN en parallèle, présente une résolution de 50 nm [137]. 	X	
Contact pointe-surface **Indentation** Perforation de la couche de résine par simple pression d'une pointe AFM appliquant des forces de l'ordre du μNewton. La forme des trous dépend de la forme de la pointe, des forces mises en jeu, de l'épaisseur et de la dureté de la résine. Plus fine est la couche de résine, plus petites sont les structures réalisables, mais plus limité est le transfert dans le substrat (profondeur). [138]	– trous de diamètre 20 nm – possibilité d'utiliser des systèmes multicouches	X	

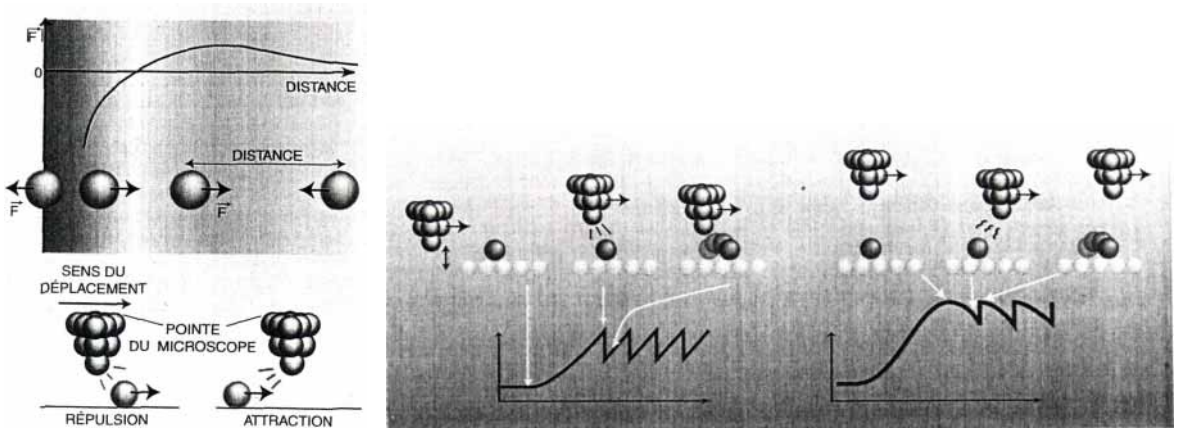
[11] AFM avec pointe conductrice

Procédé	Réalisation	AFM	STM
Contact pointe-surface **Thermo-indentation** Tout comme l'indentation, la pointe AFM chauffée permet d'indenter thermiquement une couche de polymère pour y former un trou [100]. La taille de ce dernier dépend du chauffage et de la force transmise par la pointe. La contribution thermique offre plus de flexibilité.	système de sauvegarde de données complet (écriture et effacement) : réseau de 32x32 leviers AFM chauffés qui écrivent des «bits» de 50 nm en parallèle [139–142]. La densité d'enregistrement ainsi obtenue est de 100-200 Gbit/in^2.	X	
Lithographie électronique La sonde fine et peu énergétique est utilisée pour insoler des résines. L'utilisation d'une résine rend cette technique applicable à une variété de substrats et de procédés. Le diamètre de la sonde est de l'ordre de la distance pointe-échantillon, c'est-à-dire inférieur à 10 nm (possibilité d'interrompre l'exposition et d'observer en éloignant la pointe ou en réduisant la tension en dessous du seuil nécessaire pour briser les chaînes organiques). La pointe est si proche de la surface que les électrons ne peuvent diverger. Etant donnée leur faible énergie (<50 eV), les électrons ont une faible profondeur de pénétration. Ce qui implique : – une absence d'effets de proximité normalement provoqués par les électrons rétrodiffusés par le substrat lorsque le faisceau est très énergétique, d'où – une amélioration de la taille minimum et de la densité des motifs avec un meilleur contrôle de la largeur des motifs en fonction de la dose [135] [143] – une nécessité de travailler avec de fines couches de résine haute résolution, compatible avec l'instrument et avec le transfert des motifs : utilisation de résine améliorant le transfert par gravure. N.B. : De la même manière, le SNOM (Scanning Near-Field Optical Microscope) peut exposer localement une couche de photo-résine grâce à la lumière incidente à travers sa fibre optique.	Résines ultra-fines exposées ou localement endommagées : ∘ Résines pour la lithographie électronique (exposition) – Lignes de métal de 22 nm obtenues par lift-off dans une couche de PMMA exposée par STM [144] ∘ Film Langmuir-Blodgett (LB)[12] [9] – Tranchées larges de 30 nm définies localement dans un film LB de PMMA [145] – Tranchées larges de 60 nm dans une couche d'Au par gravure au travers d'un film LB de PMMA [146] – Lignes d'Au larges de 15 nm par gravure à travers un film LB composé d'acide ω-tricosenoic [147] ∘ Mono-couche auto-assemblée (SAM, self-assembled monolayer)[13] [9] – Motifs de 50 nm définis dans une SAM de thiol (HDT) [148] – Tranchée de 12 nm dans Si [149] – Structures d'Au de 30-40 nm à l'aide d'un procédé utilisant 2 thiols (HDT et MMEA) [150] ∘ Alignement à 0,2 nm possible [15]	X[11]	X

Tab. A.3: Principaux procédés de lithographies par champ proche

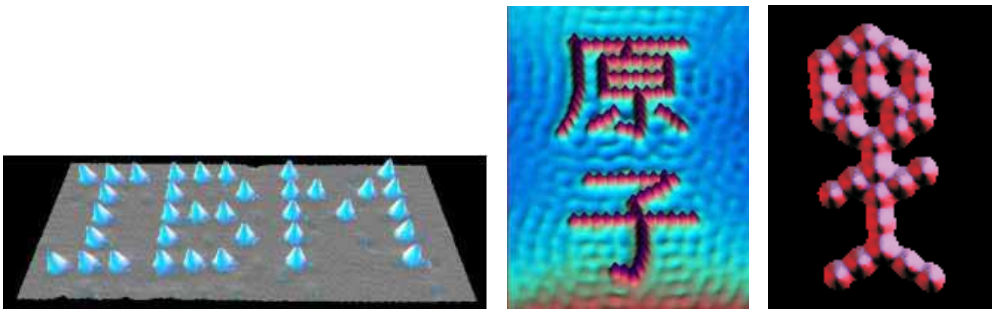
[12]Film composé de une ou plusieurs mono-couches organiques (PMMA,...) déposées sur le substrat depuis la surface d'un liquide.

[13]Couche ordonnée de molécules organiques, fonctionnalisées pour être chimisorbées sur un substrat depuis une solution. Exemple : molécules de thiols sur Au ou de silanes sur Si. Ces couches sont plus stables que les films LB du fait de la liaison chimique avec le substrat. Elles nécessitent néanmoins un groupe fonctionnel particulier pour former cette liaison : le choix des substrats est alors restreint.



(a) (b)

FIG. A.11 – (a) La force entre atomes et/ou molécules est attractive à longue distance (type Van der Waals) et répulsive à courte distance (répulsion électrostatique de la pointe et de l'atome). On utilise la répulsion pour pousser un atome sur une surface et l'attraction pour le tirer (b)Variation de la hauteur de la pointe quand elle pousse ou tire l'atome dans le mode à courant constant. La courbe, approximativement en dents de scie, reflète la périodicité de la surface [75].



(a) (b) (c)

FIG. A.12 – Quelques réalisations de manipulations atomiques ou moléculaires : (a) Sigle IBM en Xe sur Ni(111) [76] (b) Caractère Kanji signifiant « atome » obtenu par manipulation d'atomes de Fe sur une surface de Cu [77] (c) CO-man, molécules de CO sur Pt(111) [78–80].

Le microscope à champ proche, habituellement utilisé pour observer des surfaces, permet aussi de réaliser des manipulations atomiques ou moléculaires, ainsi qu'une variété de procédés de modification de surface (par le courant d'électrons issu de la pointe STM ou AFM (méthode électrique), contact mécanique et thermique d'une pointe AFM, la lumière d'une pointe fibre optique (SNOM...). Ces techniques lithographiques soumettent le microscope à champ proche à des conditions et à des exigences inhabituelles : vitesse d'écriture, taille de champ, repérage et précision du positionnement de la pointe, type de surfaces (matériaux), atmosphère, tensions... Pour s'y adapter tout en conservant une stabilité de fonctionnement, les STM ou AFM doivent subir des modifications permettant de réaliser les différentes étapes du processus de lithographie [15] :

1. **Alignement** : par rapport à un motif préfabriqué, par exemple
2. **Réalisation directe de nanostructures ou de leur masque**. Elle nécessite :
   - Un contrôle de l'environnement (vide, humidité, température...) impératif afin d'éviter toute perturbation (oxydation de la pointe ou de la surface (STM), condensation d'eau à la surface (AFM),...) et, ainsi, permettre la réaction.
   - Un choix de la pointe adaptée. Chaque type d'opération nécessite une pointe appropriée. Ainsi, une pointe STM bonne pour l'imagerie ne sera pas forcément bonne pour réaliser des lithographies, plus particulièrement pour des manipulations d'atomes uniques [36].
   - La propreté des pointes utilisées pour la lithographie est capitale. Dans le cas du STM, la pollution des pointes est identifiée comme étant la source principale de non-reproductibilité des expériences de modifications de surfaces par lithographie STM [36]. C'est pourquoi il faut constamment veiller à la propreté de la pointe.
   - Une planéité et une uniformité (rugosité < 1nm) de la surface. Les interactions entre la pointe et la surface s'opérant à l'échelle atomique, tout défaut d'uniformité se répercute sur la réaction et la résolution, avec un risque d'endommager ou contaminer la pointe.

   N.B. : *Il existe une différence clé entre les méthodes STM et AFM avec une pointe conductrice. Dans le STM, un courant circule entre la pointe et la surface, alors que pour l'AFM, un champ électrique s'établit entre la pointe et le substrat, et aucun contrôle du courant (dose) n'est possible. Pourtant, il peut varier grandement avec les non-uniformités de la surface.*

   La nano-lithographie par AFM semble la plus prometteuse pour une éventuelle utilisation en production massive. D'une part, l'étape de lithographie a lieu dans des conditions peu contraignantes et le mécanisme d'écriture est maintenant bien maîtrisé, et d'autre part la fabrication des pointes est déjà très bien développée au niveau commercial.
3. **Caractérisation du motif réalisé par imagerie** Les procédés impliqués dans l'écriture nécessitent un seuil énergétique (forte tension...). Toute opération en dessous de ce seuil permet d'observer sans écrire : les motifs réalisés peuvent ainsi être imagés avec le même appareil sans être endommagés...

Pour l'instant, la lithographie par champ proche, technique de lithographie à l'échelle nanométrique, est encore cantonnée aux laboratoires pour l'étude des surfaces et la nanofabrication. Elle offre la possibilité de déplacer un seul ou un groupe d'atomes ainsi que de modifier certaines surfaces à l'échelle nanométrique. De paire avec sa résolution sans équivalent, ses plus grands désavantages sont sa vitesse d'écriture et sa mise en œuvre.
Heureusement, la compacité des microscopes par champ proche facilite la conception de réseau de pointes. Ainsi, afin d'augmenter cette vitesse d'écriture, des systèmes à multi-pointes pour une écriture parallèle sont en développement, comme le «millipède» de chez IBM basé sur la thermo-indentation (figure A.13) [142, 151].

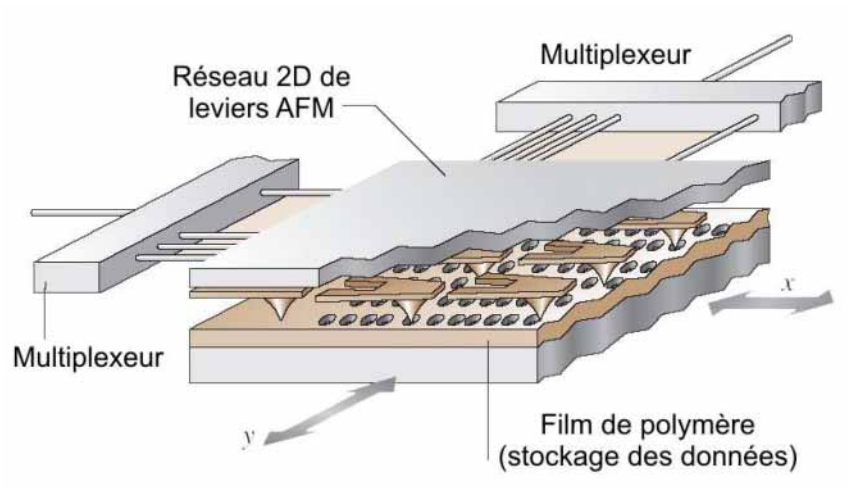


Fig. A.13 – Schéma de principe du «millipède», système de stockage de données basé sur la thermo-indentation par AFM, développé par IBM [142,151]. Plusieurs leviers AFM sont intégrés sur un même support. Chaque levier porte une pointe AFM et un couple d'électrodes permettant un positionnement précis sur le substrat et une modification locale de la morphologie d'une couche polymère par chauffage.

La vitesse d'écriture est essentiellement limitée par le temps de réponse du matériau piezo-électrique. L'utilisation de pointes STM très effilées en mode émission de champ (plutôt qu'en mode tunnel) éloigne la pointe de la surface. La pointe devient alors moins sensible aux rugosités de surface, le matériau piezo-électrique est moins sollicité, et il existe moins de risque d'endommagement ou contamination pour la pointe. Ce qui permet d'augmenter la vitesse d'écriture. Malgré tout, une légère détérioration du diamètre de la sonde survient : $\sim$ 30 nm pour une distance pointe-substrat de $\sim$ 100 nm [152]. Des structures de 20 nm ont tout de même été réalisées dans une SAM [153].

Un avantage de cette lithographie concerne la prise de contact sur des nano-objets. Couplée à d'autres méthodes lithographiques (hybridation), elle établira une connexion entre les nanostructures et le monde macroscopique.

A.6 Méthodes hybrides

Parmi toutes ces techniques de lithographie, certaines peuvent être complémentaires : lithographie optique (motif micrométrique et grande surface) et lithographie électronique (versatilité et haute résolution), lithographie électronique et lithographie champ proche (très haute résolution et surface réduite), nano-impression et lithographie optique [69]... Leur association afin de connecter des structures d'échelles différentes et d'obtenir le dispositif voulu est appelée « hybridation » des techniques de lithographie.

Cette présentation de diverses techniques de lithographie est loin d'être exhaustive. Il existe d'autres méthodes : lithographie optique champ proche (polymérisation), lithographie holographique, stéréolithographie, lithographie par faisceaux d'atomes... qui ne sont pas adaptées à notre objectif. Des méthodes de nanofa-

brication non-lithographiques, dites bottom-up, existent aussi : l'épitaxie par jet moléculaire (croissance auto-organisée d'îlots), utilisation de *nanotemplates* tels que les membranes d'alumine et l'auto-assemblage d'opals (sphère), synthèse de molécules, de nanotubes de carbone et de nano-particules,...

A.7 Différentes méthodes de lithographie : comparatif

A l'issue de cette explication des différentes techniques de lithographie, les figures (tableau A.4 et graphique A.14) ci-dessous dressent un bilan de leurs principales caractéristiques pour faciliter leur comparaison.

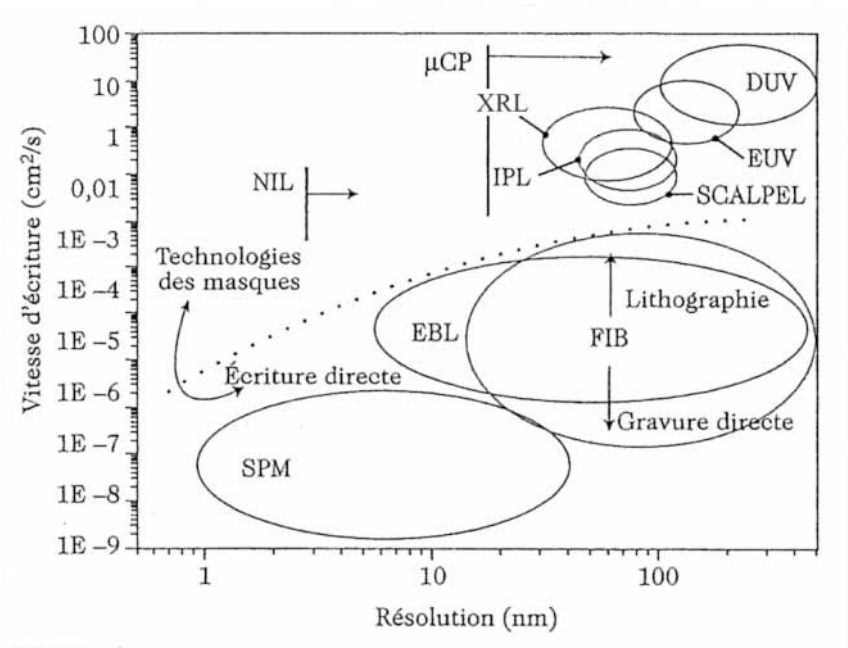


Fig. A.14 – Comparaison entre les différentes techniques de lithographie les plus connues : vitesse d'écriture en fonction de la résolution [154]

Afin de structurer la surface par des réseaux de trous nanométriques, nous recherchons une technique de lithographie accessible permettant :

- **une bonne résolution (50 nm ou moins)**
- **une surface d'exposition suffisante (au moins quelques mm^2)**
- une souplesse dans le motif : pas de masque ni de moule pendant la phase d'optimisation

En se basant sur les données du tableau (repérées en gras), les techniques répondant à ces exigences sont :

- la lithographie par faisceau d'électrons focalisé (EBL)
- la lithographie par faisceau d'ions focalisé (FIB), utilisée en mode gravure
- la lithographie par interférences
- la lithographie par nano-impression, une fois le procédé optimisé.

Remarque : la lithographie par champ proche (SPM pour Scanning Probe Microscopy*) permet une bonne résolution mais pas une vitesse d'écriture suffisante pour le moment. Le prototype du «millipède» de IBM améliore cette caractéristique en utilisant un réseau de pointes (cf. p 256).*

La lithographie électronique nous offre le meilleur compromis entre la résolution, le champ d'écriture possible, la souplesse d'utilisation et l'accessibilité. C'est pourquoi nous avons choisi cette technique pour nanostructurer les surfaces de Si. De plus, une fois le motif optimisé, la lithographie électronique peut permettre de réaliser le moule pour la nano-impression. Elle peut aussi s'avérer utile pour connecter les nanostructures obtenues entre elles ou à de plus grandes structures.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'avenir industriel de certaines de ces techniques (EUVL, EPL, nano-impression. . .) est prévu par la roadmap (cf. figure A.2). Il est intéressant de constater qu'elles sont compatibles avec nos exigences de résolution et de surface exposée. Ce qui signifie qu'une fois la validité de notre approche démontrée, des perspectives industrielles peuvent être possibles.

Lithographie	Méthode	Utilisation			Résolution (Critical Dimension (CD))			Vitesse d'insolation Champ possible
		L	R	I	(a) pratique	(b) ultime	Principale limite	
Optique	**avec masque**						Diffraction :	
UV (350-450 nm)	.par contact	X			0,7 μm [65]		∘ de Fresnel	
DUV (220-310 nm)	.par contact	X			0,3 μm [65]		(relation A.1)	
157 nm	.par contact	X			150 nm [65]			
157 nm	.en proximité				1-2 μm [65]		(relation A.2)	$\geq$ **cm^2/s**
—	—				—	—	—	
193 nm	.par projection			X	73 nm [7]	*65 nm* [7]	∘ de Fraunhofer	
193 nm	.par projection$_{(immersion)}$		X			*45 nm* [7]	(relation A.3)	
157 nm	.par projection		X		60 nm [7]	*45 nm* [7]		
par rayons X (XRL)	**avec masque** .en proximité (1 : 1)	X	X		$<$ **30 nm** [16]	15 nm [16]	Diffraction de Fresnel (relation A.5)	$\sim$ **cm^2/s** 5x5 mm^2 [17]
par extrêmes UV (EUVL)	**avec masque** .par projection (1/4)		X		**38 nm** [7]	*32 nm* [7]	Diffraction de Fraunhofer	$\sim$ **cm^2/s**
électronique en projection (EPL)	**avec masque** .par projection (1/4)		X		80 nm [10]	***35 nm*** [10]	Répulsion particule-particule	$\sim$ **0,5 cm^2/s** [10]
ionique en projection (IPL)	**avec masque** (stencil) .par projection (double exposition)		X		50 nm [26]	$<$ ***50 nm*** [10]	Répulsion particule-particule et double exposition	$\sim$ **0,5 cm^2/s**
par faisceau d'électrons focalisé (EBL)	**par balayage**	**X**	X	X	**5-7 nm** [42]	3-5 nm [43]	Interaction électrons-résine	$\sim$ **10^{-5} cm^2/s** 10x10 mm^2 [155]
par faisceau d'ions focalisé (FIBL)	**par balayage** . dans résine . dans substrat (nano-usinage)	**X**	X	X	**10-20 nm** [32] **8 nm** [32]		Taille de sonde	$\sim$ **10^{-5} cm^2/s**
par interférences (IL)	**par figure d'interférences**	**X**			**30 nm** [58]		Longueur d'onde et sensibilité de résine	**qq mm^2/min** [57] 200x200 mm^2 [156]
par nano-impression (NIL)	**avec moule**	**X**			**7-10 nm** [66]		Résolution du moule Rayon de giration du polymère	$\sim$ **0,2 cm^2/s** [71]
par μContact Printing (μCP)	**avec tampon et SAM**	X			60 nm [73]		Résolution du tampon et SAM (diffusion, rayon de giration...)	$\sim$ **5 cm^2/s** [73]
par champ proche (SPM)	**par balayage** Manipulation atomique Modification de surfaces	**X**	X		atome ou molécule **3 nm** [99, 115]		Qualité de pointe	$<10^{-4}$ cm^2/s [10] 0,1x0,1 mm^2 [157]

Les caractéristiques en gras signifient que la méthode correspondante est compatible avec notre objectif. (**X**→accessibilité)
Les données en italique correspondent à des prévisions. L→Laboratoires R→Recherche et développement I→Industrie

Tab. A.4: Récapitulatif des principales caractéristiques pour différentes techniques de lithographie.

Bibliographie

[1] Thompson, Willson et Bowden : *Introduction to microlithography.* ACS Professional Reference Book, 2nde édition, 1994.

[2] Chen, Kupka, Rousseaux, Carcenac, Decanini, Ravet et Launois : 50 nm x-ray lithography using synchrotron radiation. *J. Vac. Sci. Technol.*, B12: 3959, 1994.

[3] Hagege, Lerouge, Nique et Verger : L'«International Technology Roadmap for Semicondutors» (ITRS). *Etats-Unis Sciences Physiques*, 12: 18, 2004.

[4] Bloomstein, Rothschild, Kunz et coll. : Critical issues in 157 nm lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 16: 3154, 1998.

[5] Nique : Photolithographie. *Etats-Unis Sciences Physiques*, 21: 16, 2005.

[6] Mack : The lithography expert : immersion lithography. *Microlithography World*, 2004.

[7] Ronse : The new lithography roadmap : challenges and issues. *In IMEC : Brewer Symposium*, 2004.

[8] Hibbs : *Microlithography : science and technology*, chapitre 1-Overview of optical steppers and scanners. Marcel Dekker, 1998.

[9] Madou : *Fundamentals of microfabrication*, chapitre 1. CRC Press, 2nde édition, 1997.

[10] Compaño, Molenkamp et Paul : Technology roadmap for nanoelectronics. Rapport, European commission, IST program, future and emerging technologies, 2000.

[11] ITRS : Edition 2003 : Lithography. *The International Technology Roadmap For Semiconductors*, 2003.

[12] Wind, Frank et Wong : Scaling silicon MOS devices to their limits. *Microelec. Engin.*, 32: 271, 1996.

[13] Wittels : *Fine line lithography*, chapitre 1-Fundamentals of electron and x-ray lithography. North-Holland Publisher Company, 1980.

[14] Smith, Schattenburg, Hector et coll. : X-ray nanolihography : extension to the limits of the lithographic process. *Microelec. Engin.*, 32: 143, 1986.

[15] Peckerar, Perkins, Dobisz et Glembocki : *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*, chapitre 8- Issues in Nanolithography. SPIE Optical Engineering Press, 1ère édition, 1997.

[16] Simon, Haghiri-Gosnet, Bourneix, Decanini, Chen, Rousseaux, Launois et Vidal : Sub-20 nm x-ray nanolithography using conventional mask technologies on monochromatized synchrotron radiation. *J. Vac. Sci. Technol.*, B15: 2489–2494, 1997.

[17] Viswanathan, Seeger, Bright et coll. : Fabrication of high performance 512 k static-random access memories in 0,25 μm complementary metal-oxide semiconductor technology using x-ray lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, B11: 2911, 1993.

[18] Silverman : Challenges and progress in X-ray lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, B16: 3137–3141, 1998.

[19] Cerrina : *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*, chapitre 3. SPIE Optical Engineering Press, 1ère édition, 1997.

[20] Ueno et Sheats : *Microlithography, science and technology : e-beam and proximal probe processes for nanolithography*, chapitre 7-X-ray lithography. Marcel Dekker.

[21] Gwyn, Stulen, Sweeney et Attwood : Extreme ultraviolet lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, B16: 3142–3149, 1998.

[22] Martinez-Gil : Etude et réalisation de nanostructures pour un masque EUVL, par lithographie électronique avec écriture directe de siliciure (procédé SiDWEL). Rapport de stage ingénieur, INSA de Lyon, 2001.

[23] Silverman : The intel lithography roadmap. *Intel Techn. Journal*, 6: 55–61, 2002.

[24] Harriot : Scattering with angular limitation projection electron beam lithography for suboptical lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, B15(6): 2130–2135, 1997.

[25] Melngailis, Mondelli, Berry et Mohondro : A review of Ion Projection Lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, B16(3): 927–957, 1998.

[26] Bruenger : Resolution improvement of ion projector with a low energy spread multicusp ion source. *Microelectron. Eng.*, 1999.

[27] Brainard, Barclay, Anderson et Ocola : Resists for next generation lithography. *Microelectron. Eng.*, 61-62: 707–715, 2002.

[28] Martinez-Gil : Réalisation de nanostructures à base d'or à partir d'un précurseur métalorganique. Rapport de stage, IUT d'Orsay, 1998.

[29] Vieu et Mailly : *Les nanosciences*, chapitre 1-Les procédés de lithographie et de gravure, page 15. Belin, 2004.

[30] Gierak, Bourhis, Jede, Bruchhaus, Beaumont et Gibart : FIB technology applied to the improvement of the crystal quality of GaN and to the fabrication of organiser arrays of quantum dots. *Microelectron. Eng.*, 73-74: 610–614, 2004.

[31] BenAssayag : Un outil nanométrique de gravure directe et de dépôt localisé pour l'industrie et la recherche (présentation). *In GDR Nanoélectronique - Journées Gravures*, 2002.

[32] Gierak, Vieu, Launois, Ben Assayag et Septier : Focused ion beam nanolithography on AlF_3 at a 10 nm scale. *Appl. Phys. Lett.*, 70(15): 2049, 1997.

[33] Editorial : Ion beam focused to 8-nm width. *Res. & Dev.*, page 23, 1991.

[34] Gierak, Faini, Mailly, Septier, Schmid, Ferré, Hydman et Chappert : Nanofabrication with focused ion beams. *In EU Forum on Nanosized Technology.*

[35] Gierak, Cambril, Schneider, David, Mailly, Flicstein et Schmid : Very high-resolution focused ion beam nanolithography improvement : a new three-dimensional patterning. *J. Vac. Sci. Technol.*, B17: 3132–3136, 1999.

[36] Kapsa : *Nanostructuration de surfaces pour la localisation et l'organisation d'îlots quantiques InAs/InP(001).* Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2003.

[37] Karmous, Cuenat, Ronda, Berbezier, Atha et Hull : Si substrate nanopatterned and Ge QDS self-assembling Ge dots organization on FIB patterned substrates. *In EMRS*, 2004.

[38] Vieu, Gierak, Schneider, Ben Assayag et Marzin : Evidence of depth and lateral diffusion of defects during focused ion beam implantation. *J. Vac. Sci. Technol.*, B16: 1919, 1998.

[39] Bassani, Karmous, Descoins, Cuenat, Ronda et Berbezier : Croissance organisée d'îlots de Ge sur surfaces de Si nanostructurées (présentation). *In Journées Nationales « Nanoélectronique »*, 2004.

[40] Elliott : *Microlithography.* McGraw-Hill, 1986.

[41] Tennant : *Nanotechnology*, chapitre 4-Limits of conventional lithography, page 160.

[42] Chen et Ahmed : Fabrication of 5-7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist. *Appl. Phys. Lett.*, 62: 1499–1501, 1993.

[43] Vieu, Carcenac, Pepin, Chen, Mejias, Lebib, Manin-Ferlazzo, Couraud et Launois : Electron beam lithography : resolution limits and applications. *LAAS report*, 299, 2000.

[44] Liu, McCord et Pease : Novel objective lens for low voltage electron beam imaging. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 15: 2125, 1997.

[45] Zlatkin et Garcia : Functional scanning electron microscope of low beam energy with integrated electron optical system for nanolithography. *Microelectron. eng.*, 46: 213–217, 1999.

[46] Groves, Pickard, Rafferty, Crosland, Adam et Schubert : Maskless electron beam lithography : prospects, progress and challenges. *Microelectron. Eng.*, 61-62: 285–293, 2002.

[47] Chang, Thomson, Yu, Kratschmer, Kim, Lee, Rishton et Zolgharnain : Electron beam technology - SEM to microcolumn. *Microelectron. Eng.*, 32: 113–130, 1996.

[48] Streblechenko et Scheinfein : Magnetic nanostructures produced by electron beam patterning of direct write transition metal fluoride resists. *J. Vac. Sci. Technol.*, A16: 1374, 1998.

[49] Murray : *VLSI electronics microstructure science : beam processing technologies*, volume 21, chapitre 3-Electron beam processing, pages 115–156. Academic Press, 1989.

[50] Martin, Noguès, Liu, Vicent et Schuller : Ordered magnetic nanostructures : fabrication and properties. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 256: 449–501, 2003.

[51] Liu, Mitsuishi et Furuya : Features of self-supporting tungsten nanowire deposited with high-energy electrons. *J. Appl. Phys.*, 96, 2004.

[52] McCord et Rooks : *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*, chapitre 2. SPIE Optical Engineering Press, 1ère édition, 1997.

[53] Vieu : Fabrication of nanostructures and nanodevices by electron beam lithography. *LAAS report*, 298, 2000.

[54] Mitsuishi, Shimojo, Han et Furuya : Electron-beam-induced deposition using a subnanometer-sized probe of high-energy electrons. *Appl. Phys. Lett.*, 83: 2064–2066, 2003.

[55] Welipitiya, Borca, Dowben, Gobulukoglu, Jiang, Robertson et Zhang : Fabrication of micron scale magnetic nickel features by selective area organometallic chemical vapor deposition. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 475: 257, 1997.

[56] IBM Almaden Research Center : Sub-100nm interferometric lithography. *http ://www.almaden.ibm.com/st/nanoscalscience/nanofabrication/sub100nm/objectives/il/index.shtml*, 1999.

[57] Solak, Padeste, Grützmacher, Gobrecht, Kim, Stoykovich et Nealey : Self-assembly on templates prepared by x-ray interference lithography. *In EMRS*, 2004.

[58] Savas, Farhoud, Smith, Hwang et Ross : Properties of large-area nanomagnet arrays with 100 nm period made by interferometric lithography. *J. Appl. Phys.*, 85: 6160, 1999.

[59] Thielen, Kirsch, Weinforth, Carl et Wassermann : Magnetization reversal in nanostructured Co/Pt multilayer dots and films. *IEEE Trans. Magn.*, 34: 1009–1011, 1998.

[60] Haast, Heskamp, Abelmann, Lodder et Popma : Magnetic characterization of large area arrays of single and multi domain CoNi/Pt multilayer dots. *J. Magn. Magn. Mater.*, 193: 511, 1999.

[61] Pang, Nakagawa et Fainman : Fabrication of two-dimensional photonic crystals with controlled defects by use of multiple exposures and direct write. *Applied Optics*, 42: 5450, 2003.

[62] Chou, Krauss et Renstrom : Imprint of sub 25-nm vias and trenches in polymers. *App. Phys. Lett.*, 67: 3114, 1995.

[63] Chen et Pépin : *Les nanosciences*, chapitre 6-Nanolithographies émergentes, page 152. Belin, 2004.

[64] Sotomayor Torres : *Alternative Lithography.* Kluwer Academic Press, 2002.

[65] Pépin et Chen : *Nanotechnologies*, chapitre Nanofabrication : méthodes de lithographie conventionnelles et non conventionnelles. DEA NMEC-Université Paris-Sud, 2001.

[66] Chou, Krauss, Zhang, Guo et Zhuang : Sub-10 nm imprint lithography and applications. *J. Vac. Technol. B*, 15: 2897–2904, 1997.

[67] Lebib : *Nano-impression : étude du procédé et application dans le domaine du nanomagnétisme.* Thèse de doctorat, Université PARIS VII, 2001.

[68] Scheer, Schulz, Hoffmann et Sotomayor-Torres : Problems of the nanoimprinting technique for nanometer scale pattern definition. *J. Vac. Sci. Technol.*, B16(6): 3917–3921, 1998.

[69] Hand : Nanoimprint. *Semiconductor International*, 5, 2004.

[70] Zhang et Chou : Multilevel nanoimprint lithography with submicron alignment over 4 in. Si wafers. *App. Phys. Lett.*, 79: 845, 2001.

[71] Sotomayor Torres : *Alternative lithography*, chapitre 1-Non-optical lithography, pages 265–293. Kluwer Academic Press, 2002.

[72] Zankovych, Hoffmann, Seekamp, Bruch et Sotomayor Torres : Nanoimprint lithography : challenges and prospects. *Nanotechnology*, 12: 91–95, 2001.

[73] Michel, Bernard, Bietsch, Delamarche, Geissler, Juncker, Kind, Renault, Rothuizen, Schmid, Schmidt-Vinkel, Stutz et Wolf : Printing meets lithography : soft approaches to high resolution patterning. *IBM J. Res. & Dev.*, 45: 697, 2001.

[74] Whitesides et Love : L'art de la nanoconstruction. *Pour la science*, 290: 87–93, 2001.

[75] Moresco, Tang et Meyer : La manipulation molécualire. *Pour la science*, 290: 98–104, 2001.

[76] Eigler et Schweizer : Positionning single atoms with a scanning tunneling microscope tip. *Nature*, 344: 524–526, 1990.

[77] Crommie, Lutz et Eigler : Confinement of electrons to quantum corrals on metal surface. *Science*, 262: 218–220, 1993.

[78] Meyer, Bartels et Rieder : Atom manipulation with the scanning tunneling microscope : nanostructuring and femtochemistry. *Superlattices and Microstructures*, 25: 463–471, 1999.

[79] Bartels, Meyer et Rieder : Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope : a route to chemical contrast. *Appl. Phys. Lett.*, 71: 213–215, 1997.

[80] Bartels, Meyer, Rieder, Velic, Velic, Knoesel, Hotzel, Wolf et Ertl : Dynamics of electron-induced manipulation of individual CO molecules on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, 80: 2004–2007, 1998.

[81] Bartels, Meyer et Rieder : Basic step of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 79: 697–700, 1997.

[82] Eigler et Schweizer : Positionning single atoms with a scanning tunneling microscope tip. *Nature*, 344: 524–526, 1990.

[83] Eigler, Lutz et Rudge : An atomic switch realized with scanning tunneling microscope. *Nature*, 352: 600–603, 1991.

[84] Heller, Crommie, Lutz et Eigler : Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals. *Nature*, 369: 464–466, 1994.

[85] Crommie, Lutz et Eigler : http ://www.almaden.ibm.com/vis/stm/library.

[86] Stipe, Rezaei, Ho, Gao, Persson et Lundqvist : Single-molecule dissociation by tunneling electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 78: 4410–4413, 1997.

[87] Stipe, Rezaei et Ho : Inducing and viewing the rotational motion of a single molecule. *Science*, 279: 1907–1909, 1998.

[88] Hasunuma, Komeda, Mukaida et Tokumoto : Atom manipulation on Si(111)-7×7 surface by contact formation of biased scanning tunneling microscope tip : surface structures and tip current variation with atom removal. *J. Vac. Sci. Technol.*, A15: 1482–1487, 1997.

[89] Hasunuma, Komeda et Tokumoto : Indentation effects on atom manipulation on Si(111) surfaces investigated by STM. *Appl. Phys.*, A66: S689–693, 1998.

[90] Salling et Lagally : Fabrication of atomic -scale structures on Si(001) surfaces. *Science*, 265: 502–506, 1994.

[91] Salling : Direct patterning of Si(001) surfaces by atomic manipulation. *Vac. Sci. Technol.*, B14: 1322–1326, 1996.

[92] Beton, Dunn et Moriarty : Manipulation of C_{60} molecules on Si surface. *Appl. Phys. Lett.*, 67: 1075–1077, 1995.

[93] Cuberes, Schlitter et Gimzewski : Manipulation of C_{60} molecules on Cu(111) surfaces using a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. A.*, 66: 669–673, 1998.

[94] Lantz, O'Shea et Welland : Measurement of forces during the modification of C_{60} islands. *Surf. Sci.*, 437: 99–106, 1999.

[95] Hertel, Martel et Avouris : Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 102: 910–915, 1998.

[96] Bessho et Hashimoto : Fabricating nanoscale structures on Au surface with scanning tunneling microscope. *Appl.Phys. Lett.*, 65: 2142–2144, 1994.

[97] Mascher et Damaschke : Creation of nanometer-scale structures with the scanning tunneling microscope. *J. Appl. Phys.*, 75: 5438–5440, 1994.

[98] Pascual, Mendez, Gomez-Herrero, Baro, Garcia et Binh : Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 71: 1852–1855, 1993.

[99] Lebreton et Wang : Nanofabrication on gold surface with scanning tunneling microscopy. *Microelectron. Eng.*, 30: 391–394, 1996.

[100] Mamin, Guethner et Rugar : Atomic emission from a gold scanning-tunneling-microscope tip. *Phys. Rev. Lett.*, 65: 2418–2421, 1990.

[101] Mamin, Chiang, Birk, Guethner et Rugar : Gold deposition from a scanning tunneling microscope tip. *Vac. Sci. Technol.*, B9: 1398–1402, 1991.

[102] Park et Phaneuf : Polarity-dependence in pulsed scanning tunneling microscopy fabrication and modification of metal nanodots on silicon. *J. Appl. Phys.*, 92: 2139–2143, 2002.

[103] Koyanagi, Hosaka, Imura et Shirai : Field evaporation of gold atoms onto a silicon dioxide film by using an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 67: 2609–2611, 1995.

[104] Park, Phaneuf et Williams : Variation of threshold field in field induced fabrication of au nanodots on ultrathin in situ grown silicon oxide. *Surf. Sci.*, 470:69–74, 2000.

[105] Shklyaev, Shibata et Ichikawa : Continuous transfer of Ge by the tip of a scanning tunneling microscope for formation of lines. *J. Vac. Sci. Tech.*, 19: 103–106, 2001.

[106] Shen, Wang, Abeln, Tucker, Lyding, Avouris et Walkup : Atomic-scale desorption through electronic and vibrational excitation mechanisms. *Science*, 268: 1590–1592, 1995.

[107] Avouris, Walkup, Rossi, Akpati, Nordlander, Shen et Abelnand Lyding : Breaking individual chemical bonds via STM-induced excitations. *Surf. Sci.*, 363: 368–377, 1996.

[108] Persson et Avouris : Local bond breaking via STM-induced excitations : the role of temperature. *Surf. Sci.*, 390: 45–54, 1997.

[109] Foley, Kam, Lyding et Avouris : Cryogenic UHV-STM study of hydrogen and deuterium desorption from Si(100). *Phys. Rev. Lett.*, 80: 1336–1339, 1998.

[110] Lyding, Abeln, Shen, Wang et Tucker : Nanometer scale patterning and oxidation of silicon surfaces with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 12: 3735–3740, 1994.

[111] Shen, Wang et Tucker : Al nucleation on monohydride and bare Si(001) surfaces : atomic scale patterning. *Phys. Rev. Lett.*, 78: 1271–1274, 1997.

[112] Hashizume, Heike, Lutwyche, Watanabe et Wada : Atom structures on the Si(100) surface. *Surf. Sci.*, 386: 161–165, 1997.

[113] Sakurai, Thirstrup et Aono : Nanoscale growth of silver on prepatterned hydrogen-terminated Si(001) surfaces. *Phys. Rev.*, B 62: 16167–74, 2000.

[114] Adams, Mayer et Swartzentruber : Selective area growth of metal nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 68: 2210–2212, 1996.

[115] Mitsui, Hill et Ganz : Nanolithography by selective chemical vapor deposition with an atomic hydrogen resist. *J. Appl. Phys.*, 85: 522–524, 1999.

[116] Li, Yoshinobu et Iwasaki : Scanning tunneling microscopy nanofabrication of electronic industry compatible thermal Si oxide. *Ultramicroscopy*, 82: 97–101, 2000.

[117] Li, Yoshinobu et Iwasaki : Nanofabrication on Si oxide with scanning tunneling microscope : mechanism of the low-energy electron-stimulated reaction. *Appl.Phys. Lett.*, 74: 1621–1623, 1999.

[118] Shibata, Nitta, Fujita et Ichikawa : Nanometer-scale Si selective epitaxial growth on Si surface windows in ultrathin oxide films fabricated using scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 73: 2179–2181, 1998.

[119] Miyata, Watanabe et Ichikawa : Thermal decomposition of an ultrathin Si oxide layer around a Si(001)-(2×1) window. *Phys. Rev. Lett.*, 84: 1043–1046, 2000.

[120] Rauscher, Behrendt et Behm : Fabrication of surface nanostructures by scanning tunneling microscope induced decomposition of SiH_4 and SiH_2Cl_2. *J. Vac. Sci. Technol.*, B15: 1373–1377, 1997.

[121] McCord, Kern et Chang : Direct deposition of 10-nm metallic features with the scanning tunneling microscope. *J. Vac. Sci. Technol.*, B6: 1877–1880, 1988.

[122] Wong, O'Shea, McKinnon et Welland : Direct writing of nanostructures from silane on silicon (111). *Appl. Phys. Lett.*, 67: 786–788, 1995.

[123] Lyubinetsky, Mezhenny, Choyke et Yates : Scanning tunneling microscope assisted nanostructure formation : two excitation mechanisms for precursor molecules. *J. Appl. Phys.*, 86: 4949–4953, 1999.

[124] Garcia : *Alternative lithography*, chapitre 11-Local oxidation nanolithography, pages 265–293. Kluwer Academic Press, 2002.

[125] Snow et Campbell : Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 64: 1932–1934, 1994.

[126] Snow, Juan, Pang et Campbell : Si nanostructures fabricated by anodic oxidation with an atomic force microscope and etching with an electron cyclotron resonance source. *Appl. Phys. Lett.*, 66: 1729–1731, 1995.

[127] Calleja, Anguita, Garcia, Birkelund, Perez-Murano et Dagata : Nanometer-scale oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy : reproducibility, kinetics and nanofabrication. *Nanotechnology*, 10: 34–38, 1999.

[128] Baski : *Advanced semiconductor and organic nano-techniques : fabrication of nanoscale structures using STM and AFM*, chapitre 3. Academic press, 2002.

[129] Fontaine, Dubois et Stiévenard : Characterization of scanning tuneling microscopy and atomic force microscopy-based techniques for nanolithography on hydrogen-passivated silicon. *J. Appl. Phys.*, 84: 1776–1781, 1998.

[130] Tello et Garcia : Nano-oxidation of silicon surfaces : comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods. *Appl. Phys. Lett.*, 79: 424–426, 2001.

[131] Garcia, Calleja et Rohrer : Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy : field -induced formation of nanometer-size water bridges. *J. Appl. Phys.*, 86: 1898–1903, 1999.

[132] Dai, Franklin et Han : Exploiting the properties of carbon nanotubes for nanolithography. *Appl. Phys. Lett.*, 73: 1508–1510, 1998.

[133] Campbell et Snow : Proximal probe-based fabrication of nanometer-scale devices. *Materials Science and Engineering*, B51: 173–177, 1998.

[134] Gotoh, Matsumoto, Maeda, Cooper, Manalis, Fang, Minne, Hunt, Dai, Harris et Quate : Experimental and theoretical results of room-temperature single-electron transistor formed by the atomic force microscope nano-oxidation process. *J. Vac. Sci. Technol.*, A18: 1321–1325, 2000.

[135] Marrian et Snow : Proximal probe lithography and surface modification. *Microelectron. Eng.*, 32: 173–89, 1996.

[136] Hong, Zhu et Mirkin : Multiple ink nanolithography : toward a multiple-pen nanoplotter. *Science*, 286: 523–525, 1999.

[137] Hong et Mirkin : A nanoplotter with both parallel and serial writing capabilities. *Science*, 288: 1808–1811, 2000.

[138] Wiesauer, Springholz, et : Fabrication of semiconductor nanostructures by nanoindentation of photoresist layers using atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 88: 7289–7297, 2000.

[139] Lutwyche, Despont, Drechsler, Dürig, Häberle, Rothuizen, Stutz, Widmer, Binnig et Vettinger : Highly parallel data storage system based on scanning probe arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 77: 3299–3301, 2000.

[140] Binnig, Despont, Drechsler, Häberle, Lutwyche, Vettiger, Mamin, Chui et Kenny : Ultrahigh-density atomic force microscopy data storage with erase capability. *Appl. Phys. Lett.*, 74: 1329–1331, 1999.

[141] King, Kenny, Goodson, Cross, Despont, Durig, Rothuizen, Binnig et Vettiger : Atomic force microscope cantilevers for combined thermomechanical data writing and reading. *Appl. Phys. Lett.*, 78: 1300–1302, 2001.

[142] Cherubini, Despont et Binnig : *Handbook of nanotechnology*, chapitre 31-The Millipede-AFM data storage. Springer, 2003.

[143] Wilder, Quate, Singh et Kyser : Electron beam and scanning probe lithography : a comparison. *J. Vac. Sci. Technol.*, B16: 3864–73, 1998.

[144] McCord et Pease : Lift-off metallization using polymethylmethacrylate exposed with a scanning tunneling microscope. *J. Vac. Sci.Technol.*, B6: 293–296, 1988.

[145] Zhang, Hordon, Kuan, Maccagno et Pease : Exposure of ultrathin polymer resists with the scanning tunneling microscope. *J. Vac. Sci.Technol.*, B 7: 1717–1722, 1989.

[146] Xu et Allee : Ambient scanning tunneling lithography of langmuir-blodgett and self-assembled monolayers. *J.Vac. Sci. Technol.*, B 13: 2837–2840, 1995.

[147] Van Haesendonck, Stockman, Neuttiens, Strunk et Bruynseraede : Nanolithographic patterning of au films with a scanning tunneling microscope. *J. Vac. Sci.Technol.*, B 13: 1290–1293, 1995.

[148] Sundermann, Hartwich, Rott, Meyners, Majkova, Kleineberg, Grunze et Heinzmann : Nanopatterning of au absorber films on Mo/Si EUV multilayer mirrors by STM lithography in self-assembled monolayers. *Surf. Sci.*, 454-456: 1104–1109, 2000.

[149] Perkins, Dobisz, Brandow, Calvert, Kosakowski et Marrian : 12-nm linewidths observed in self-assembled monolayer resists and etched into Si. 1995.

[150] Delamarche, Hoole, Michel, Wilkes, Despont Welland et Biebuyck : Making gold nanostructures using self-assembled monolayers and a scanning tunneling microscope. *J. Phys. Chem.*, B 101: 9263–9269, 1997.

[151] Vettiger, Brugger, Despont, Drechsler, Häberle, Lutwyche, Rothuizen, Stutz, Widmer et Binnig : Ultrahigh density, high-data-rate NEMS-based AFM data storage system. *Microelectron. Eng.*, 46: 11–17, 1999.

[152] Müller, David, Völkel et Grunze : Nanostructuring of alkanethiols with ultrasharp field emitters. *J. Vac. Sci.Technol.*, B 13: 2846–49, 1995.

[153] Gölzäuser : Nanolithography and electron holography with ultrasharp field emitters. *Appl. Surf. Sci*, 141: 264–73, 1999.

[154] Asai et Wada : Technology challenges for integration near and below 100 nm. *Proc.IEEE*, 85: 505–520, 1997.

[155] Maeda, Kume, Ogura, Kuroki, Yamada, Nishikawa et Harada : Magnetic wire and box arrays. *J. Appl. Phys.*, 76: 6667–6670, 1994.

[156] Carl, Kirsch, Lohau et Weinforthand Wassermann : Magnetization reversal of nanostructured Co/Pt multilayer dots and films studied with magnetic force microscopy and moke. *IEEE Trans. Magn.*, 35: 3106, 1999.

[157] McCord et Awschalom : Direct deposition of magnetic dots using a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 57: 2153–2155, 1990.

Annexe B

Le microscope électronique à balayage

Sommaire

B.1 Principe et descriptif du MEB 272
B.2 Les différents canons à électrons et leurs performances 273
B.2.1 Canon à émission thermo-électronique ou thermo-ionique 275
B.2.2 Canon à émission (ou effet) de champ (avec cathode froide) 278
B.2.3 Canon à émission de champ assisté thermiquement ou à émission Schottky 279
B.2.4 Bilan des différentes sources d'électrons 281
B.3 Le système optique, ses aberrations, la taille de sonde et résolution 282
B.3.1 Les éléments optiques 282
B.3.2 Les aberrations 284
B.3.3 Taille de sonde 287
B.3.4 Résolution 290
B.3.5 Profondeur de champ 291
B.4 Les interactions électrons-matière 292
B.4.1 La diffusion élastique 294
B.4.2 Diffusion inélastique 294
B.4.3 Les électrons rétrodiffusés 295
B.4.4 Les électrons secondaires 296
B.4.5 Volume d'interaction 296
B.4.6 Simulation Monte Carlo 298
B.5 Les détecteurs d'électrons secondaires 299
B.6 Le système de pompage 301

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM, de l'anglais Scanning Electron Microscope) permet d'observer et de caractériser la surface de matériaux et de dispositifs électroniques par le balayage d'un faisceau d'électrons.
L'interaction des électrons du faisceau avec l'échantillon produit des signaux d'origines diverses pouvant être captés et analysés (cf. paragraphe B.4) [1–3] : rayons X, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, photons, phonons, électrons Auger,... Tous ces signaux apportant différentes informations sur l'échantillon ont permis le développement de nombreuses techniques de caractérisation pour l'analyse structurale et chimique des matériaux. Les techniques de caractérisation les plus connues sont [1–3] : l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés, l'analyse aux rayons X, la cathodoluminescence, l'analyse Auger et l'EBIC (electron beam induced current). Pour la microscopie électronique, les signaux les plus intéressants sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés puisqu'ils permettent de visualiser respectivement la topographie de la surface et la composition chimique du matériau soumis à l'exposition avec une bonne résolution (la longueur d'onde associée aux électrons étant faible) et une grande profondeur de champ (plusieurs centaines de micromètres). Dans le contexte actuel de la microélectronique où la taille des dispositifs est sans cesse réduite à des dimensions sub-micrométriques et même nanométriques, le MEB est alors un outil de caractérisation indispensable pour comprendre les défauts des procédés de fabrication et bien sûr, pour mesurer les dimensions critiques des dispositifs. Pour les mêmes raisons, le MEB utilisé pour la lithographie électronique constitue un instrument de micro et nanofabrication intéressant. L'utilisation optimale de cet instrument, tant pour la microscopie que pour la lithographie, nécessite d'avoir une bonne connaissance de son principe général.

B.1 Principe et descriptif du MEB

Le principe général du MEB est basé sur la formation de l'image d'un objet à l'aide d'un faisceau d'électrons. Les électrons générés par une source se propagent sous l'effet d'une tension d'accélération dans la colonne (maintenue sous vide) pour atteindre l'échantillon situé dans la chambre contenant les détecteurs. L'impact produit divers signaux qui sont recueillis par un ou plusieurs détecteurs pour former une image et analyser l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage comporte différentes parties visibles sur la figure B.1 : le canon à électrons, un système de lentilles, un système de pompage, des détecteurs, une platine porte-objet, et une cage de Faraday.

Canon à électrons comportant la source d'électrons (cathode émettrice) et l'électrode accélératrice (anode) pour la génération du faisceau. Les électrons sont alors accélérés sous une tension réglable. Entre la cathode et l'anode, se croisent les trajectoires des électrons en un point, le cross-over, constituant une source apparente de diamètre d_0 (source ponctuelle).

Système de lentilles permettant de focaliser le faisceau :

- un système d'alignement pour centrer le faisceau dans la colonne (bobines),
- des lentilles condensatrices (ou condenseurs) pour réduire la dimension de la source apparente d'électrons, le cross-over, et obtenir au niveau de l'échantillon une sonde aussi fine que possible,
- des bobines déflectrices ou de déviation, placées avant la dernière lentille, pour produire le balayage du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon,
- un stigmateur pour corriger l'astigmatisme du faisceau,

- des limiteurs et un diaphragme final qui imposent au faisceau un angle d'ouverture faible afin de limiter sa dimension, réduisant ainsi les aberrations et améliorant la résolution. Ils permettent également de régler le courant du faisceau.
- une lentille objective finale pour focaliser le faisceau à la surface de l'échantillon. Responsable de la majorité des aberrations introduites, elle joue un rôle essentiel dans le niveau de résolution de l'appareil.
- *En option*, un interrupteur de faisceau, communément appelé beam blanker, utile pour les applications de lithographie : il dévie le faisceau pour éviter qu'il n'expose l'échantillon.

Système de pompage maintient le vide dans l'installation pour 2 raisons : d'une part, pour éviter l'oxydation de la source au niveau du canon, d'autre part, pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec des molécules de la colonne et de la chambre. Souvent, le canon nécessite un meilleur vide que le reste.

Système de détecteurs permettant la production d'images et l'analyse d'échantillons, à l'aide d'un dispositif de traitement d'images et d'une électronique performante.

Platine porte-objet qui supporte l'échantillon et permet son déplacement. En considérant un repère orthonormal, l'axe optique (Z) étant parallèle au faisceau d'électrons, l'échantillon se trouve dans le plan défini par les axes X et Y, dans lequel il peut se déplacer. Un déplacement de l'échantillon en Z permet de régler la distance de travail ou *working distance (WD)* en anglais.

Cage de Faraday mesure le courant du faisceau afin d'exposer la résine avec une dose adéquate et reproductible au cours d'une lithographie. Elle est située soit juste en dessous du diaphragme final soit directement sur le porte échantillon.

Dans une colonne de MEB, la quantité d'électrons qui percute la surface du matériau à analyser est directement reliée à l'amplitude des signaux émis (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, etc.). De plus, la taille du faisceau d'électrons percutant la surface est directement reliée à la résolution de l'image obtenue. Ainsi, les concepteurs de MEB visent à obtenir le maximum de courant possible dans la plus petite taille de sonde possible afin d'avoir la plus grande densité d'information et donc la meilleure qualité d'image. Pour ce faire, la source d'électrons doit avoir une brillance élevée (la qualité du MEB dépend essentiellement de la qualité du canon dont la grandeur caractéristique est la brillance) et une taille de sonde la plus petite possible, les détecteurs d'électrons doivent avoir une grande sensibilité, l'optique du MEB ne doit pas engendrer d'aberrations dans le faisceau d'électrons, le système de pompage doit permettre d'assurer le vide nécessaire à la stabilité du canon tout comme la propreté de la colonne, de la chambre et des échantillons, et l'électronique doit pouvoir traiter l'information afin d'éliminer les parasites pour obtenir une image exempte de bruits. Les prochaines sous-sections permettront de comprendre les divers compromis en jeu pour arriver à ce résultat.

B.2 Les différents canons à électrons et leurs performances

Le rôle du canon à électrons consiste à fournir une densité de courant élevée de façon stable dans le temps avec la plus petite taille de sonde possible et ce, à faible coût. Cette densité de courant élevée, relative à une grande brillance de la source, produit un grand nombre d'électrons secondaires nécessaires à la qualité de l'image.
On peut classer les canons à électrons en différentes familles, selon qu'ils utilisent l'émission

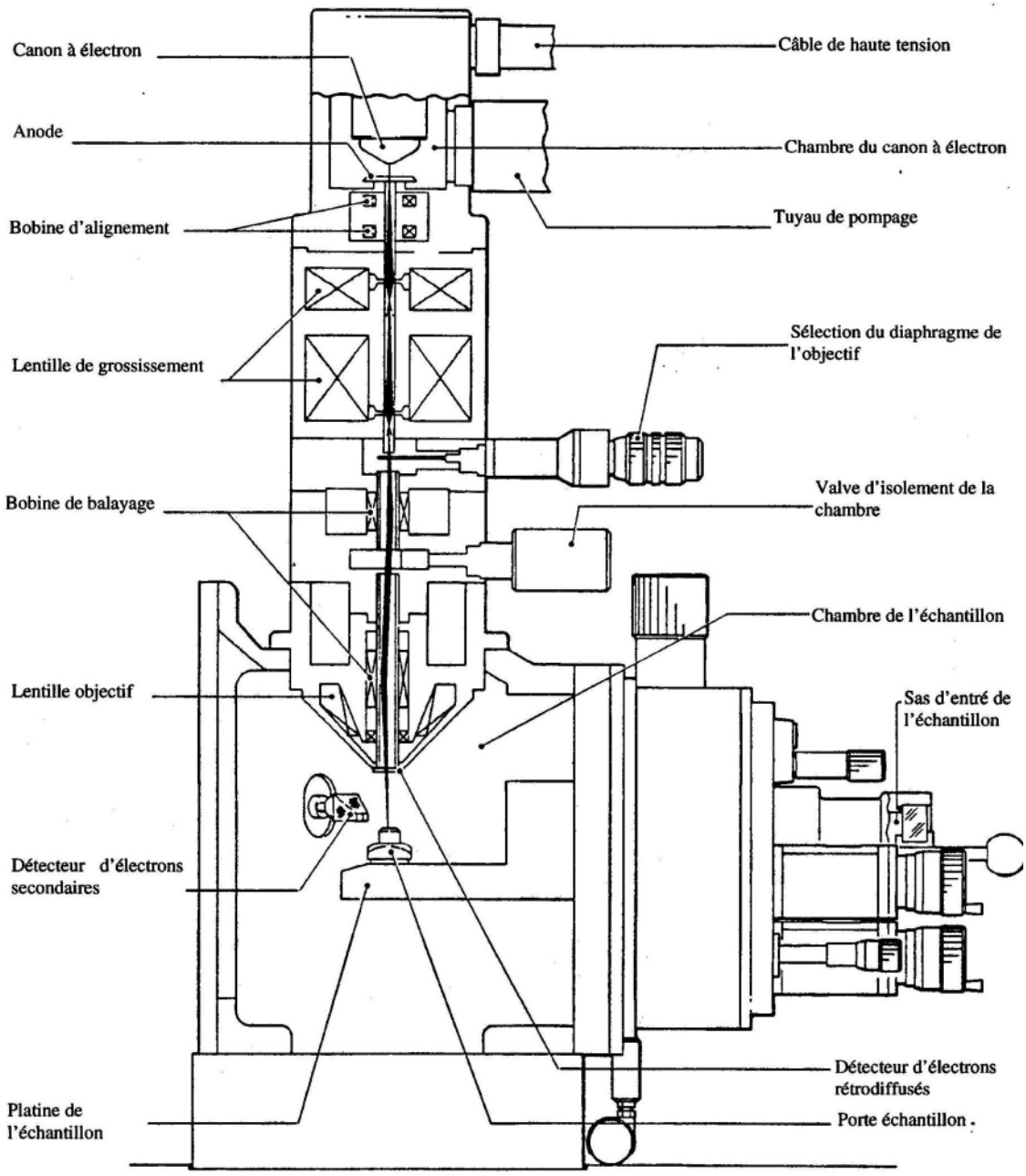


FIG. B.1 – Schéma d'une coupe transversale d'une colonne de MEB.

thermo-électronique, l'émission de champ ou une combinaison des deux. Dans le premier cas, l'énergie nécessaire pour libérer les électrons est obtenue par chauffage du matériau conducteur (tungstène (W), hexaborure de lanthane (LaB_6)), dans le second cas, par un champ électrique intense.

B.2.1 Canon à émission thermo-électronique ou thermo-ionique

A. Principe

Dans un métal, à la température du zéro absolu, seule une partie des niveaux énergétiques de la bande de conduction est occupée, le niveau le plus élevé étant appelé «niveau de Fermi». A la température T, les électrons de conduction ou «électrons libres» peuvent occuper des niveaux supérieurs et même se «libérer» du métal si la température est suffisante. Le travail de sortie W_s représente l'énergie nécessaire pour transférer un électron du niveau de Fermi (E_F) vers l'infini (E_V) : un électron avec une énergie supérieure à W_s pourra être émis par la source.

La densité de courant d'émission J_0, c'est-à-dire la densité émise par unité de surface, est donnée par la relation de Dushman-Richardson dans le cas de l'émission thermo-électronique :

$$J_0(A/cm^2) = AT^2 \exp(-\frac{W_s - \Delta W_s}{kT}) \tag{B.1}$$

où A est une constante, dont la valeur théorique est 120 $A/cm^2/K^2$. T est la température en Kelvin. k est la constante de Boltzmann ($k = 8,614.10^{-5}$ eV/K). W_s est le travail de sortie (4,5 eV pour le W). ΔW_s représente la diminution du travail de sortie due au champ électrique E (effet Schottky), si celui-ci est assez intense.

$$\Delta W_s = 3,8.10^{-4}\sqrt{E} \qquad \text{avec E en V/cm et } \Delta W_s \text{ en eV.} \tag{B.2}$$

Tous ces phénomènes sont illustrés par la figure B.2. Il existe une source dont le fonctionnement est basé sur cet effet, l'effet Schottky. Son principe est décrit dans la section B.2.3.
D'après la relation B.1, *la densité de courant croît donc très rapidement avec la température.*

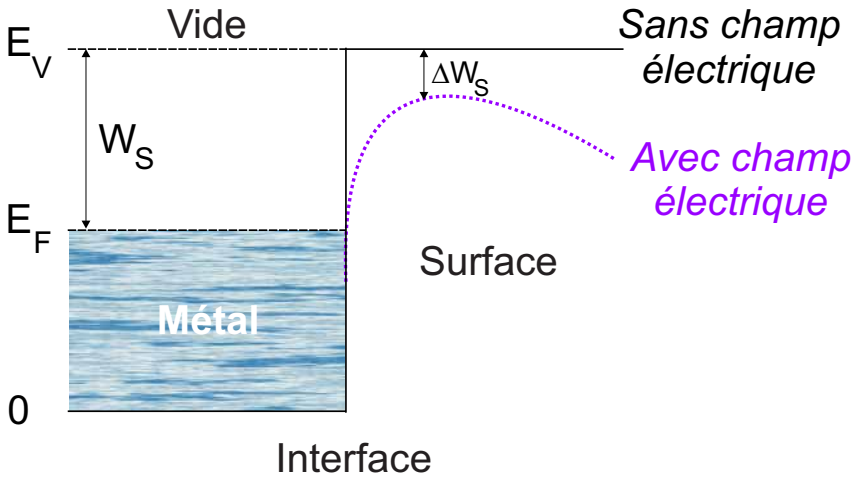


Fig. B.2 – Niveau énergétique de la bande de conduction, avec et sans champ électrique intense appliqué. Le travail de sortie est réduit d'une quantité ΔW_s (effet Schottky) [4–6].

Un canon à électrons est caractérisé par sa «brillance», c'est-à-dire par la densité de courant d'émission par unité d'angle solide. Cette propriété peut être comparée à l'intensité en optique photonique. Plus la brillance est grande, plus fort est le courant dans le faisceau. La densité de courant J de la sonde au niveau de l'échantillon peut être reliée à celle du canon à électrons par l'équation de Langmuir :

$$J = J_0(1 + \frac{qU_0}{kT})\sin^2\alpha \simeq J_0(\frac{qU_0}{kT})\alpha^2 \tag{B.3}$$

avec U_0, tension d'accélération, q, la charge de l'électron et α, demi-angle d'ouverture du faisceau, toujours petit. Ce dernier paramètre, α, dépend directement des conditions de réglage de la colonne électronique. On préfère donc utiliser la notion de brillance qui présente l'avantage d'en être indépendante.

$$\beta(A.cm^{-2}.Sr^{-1}) = J/\Omega \tag{B.4}$$

$$\beta(A.cm^{-2}.Sr^{-1}) = \frac{J_0.q.U_0}{\pi.k.T} \tag{B.5}$$

où β est la brillance maximale, J_0 est la densité de courant à la surface de la cathode, q est la charge de l'électron, U_0 est la tension d'accélération, k est la constante de Boltzman et T la température en Kelvin.
La brillance augmente donc avec la tension d'accélération et la température (cf. expression de J_0, équation B.1).
Sachant, par définition, que la brillance est la densité de courant par unité d'angle solide (β=J/Ω) et que la densité de courant représente l'intensité par unité de surface (J=i/s), on peut exprimer la brillance (invariable pour un réglage donné du canon) en fonction des paramètres de la sonde (cf. figure B.3) :

$$\beta = \frac{J}{\pi\alpha^2} = \frac{i}{\pi\alpha^2}\frac{1}{\frac{\pi}{4}d_0'^{\,2}} \tag{B.6}$$

$$\boldsymbol{\beta = \frac{4i}{\pi^2\alpha^2 d_0'^{\,2}}} \tag{B.7}$$

Cette relation est particulièrement importante en microscopie électronique à balayage, puisqu'elle relie deux paramètres fondamentaux, l'intensité électronique i et le diamètre de la sonde d_0', desquels dépendent respectivement l'intensité du signal électronique émis par l'échantillon et la résolution spatiale du microscope. [4, 6]

B. Différentes sources

Les sources thermo-ioniques sont fabriquées avec un filament de tungstène (W) ou bien avec une pointe en hexaborure de lanthane (LaB_6).

Dans le premier cas, le canon de type triode, schématisé par la figure B.4(a), est constitué d'une cathode, formée par un fil de W plié en pointe («épingle à cheveux» ou *hairpin*), dont le rayon de courbure est de 100 μm. Elle est chauffée par effet Joule (par passage direct du courant dans le filament) de façon à augmenter la température et, ainsi, faciliter l'extraction des électrons (cf. équation B.1). Les électrons émis par la cathode sont accélérés par le champ électrique régnant entre le filament, polarisé négativement, et l'anode, reliée à la masse. Une électrode intermédiaire, le wehnelt, polarisée un peu plus négativement que le filament, a pour

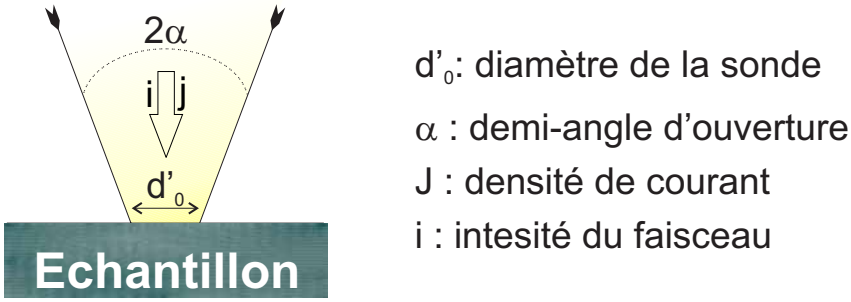
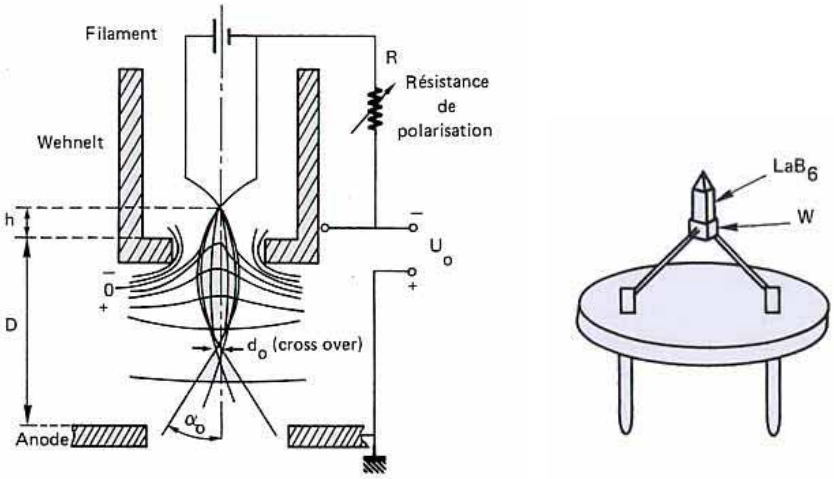


Fig. B.3 – La sonde électronique et ses principaux paramètres.

but de localiser l'émission électronique au niveau de la pointe et d'obtenir une focalisation du faisceau entre le wehnelt et l'anode. A cet endroit, le faisceau présente un diamètre minimum d_0, le cross-over, qui dépend à la fois de la géométrie du canon et des paramètres de réglages. Au-delà du cross-over, le faisceau se comporte comme s'il provenait directement de ce point, que l'on peut considérer du point de vue de l'optique électronique comme la source ponctuelle réelle du faisceau. Grâce au filament de tungstène, il est possible d'obtenir une densité de courant J de l'ordre de 1,75 A/cm^2 à 2700 K, de même qu'une taille de sonde de l'ordre d'une dizaine de nanomètres à 30 keV. La brillance se calcule finalement à l'aide de l'équation B.7 , ce qui permet d'obtenir une valeur de l'ordre de $10^5 A.cm^{-2}.Sr^{-1}$ pour les sources de tungstène.



(a) avec filament de W du type triode

(b) avec pointe LaB_6

Fig. B.4 – Schéma de principe de canons à émission thermo-ionique [4]

Certaines applications requièrent toutefois une brillance plus élevée que celle délivrée par le filament de tungstène. Dans ce cas, la source LaB_6 devient une option intéressante puisqu'elle permet d'augmenter d'un facteur dix la brillance tout en diminuant la taille de sonde (en comparaison avec la source de tungstène). Cette amélioration provient du fait que le matériau LaB_6 possède un travail de sortie W_s (2,7 eV) plus faible que le tungstène. Donc, pour une même

température d'opération, beaucoup plus d'électrons sont aptes à franchir la barrière de potentiel imposée par le travail de sortie du LaB_6 par rapport au tungstène. Le canon a la même constitution que pour le filament de W (triode), seule la cathode change. Comme le montre le schéma B.4(b), les cathodes sont constituées d'une pointe monocristalline de LaB_6, de très petite dimension (environ 1 mm de long), fixée à l'extrémité d'un filament de W. Le chauffage s'effectue par un passage direct du courant au travers de la pointe. En raison de la petite taille du cross-over, le centrage de ces filaments par rapport au wehnelt est assez délicat. Bien que présentant de bonnes performances et une longue durée de vie, ils sont fragiles et chers. De plus la forte réactivité du LaB_6 à haute température restreint son utilisation à un vide poussé, inférieur à 10^{-7} Torr[1] (pompage ionique supplémentaire), ce qui constitue un inconvénient de taille par rapport à la source de tungstène.

B.2.2 Canon à émission (ou effet) de champ (avec cathode froide)

La source à effet de champ permet d'augmenter encore plus la brillance et de diminuer la taille de sonde par rapport aux sources de W et LaB_6.

A. Principe

Le principe de fonctionnement d'un canon à émission de champ *(Field Emission Gun, FEG, en anglais)* diffère notablement de celui du canon à émission thermo-électronique. En effet, en utilisant une pointe monocristalline de W avec un très faible rayon de courbure (0,1 μm), on obtient localement un champ électrique très intense permettant d'extraire des électrons sans qu'il soit nécessaire de chauffer le filament. Ce canon (cf. schéma B.5) se compose d'une cathode, constituée d'une pointe monocristalline de W fixée sur un filament classique, et de deux anodes, la première au potentiel U_1 (positif par rapport à la pointe), de l'ordre de quelque kV, servant à l'extraction des électrons, la deuxième au potentiel U_2, destinée à l'accélération. Le champ électrique E obtenu au niveau de la pointe est extrêmement important, de l'ordre de 10^7 à 10^9 V/cm. La densité de courant d'émission J_0 suit le loi de Fowler-Nordheim :

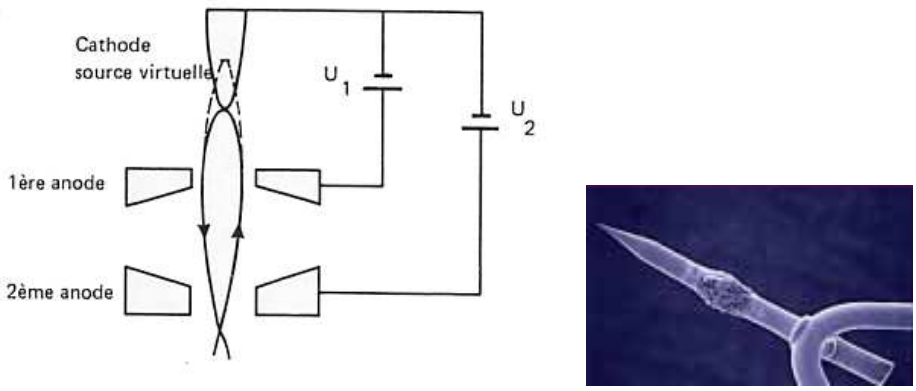
$$J_0(A/cm^2) = A\frac{E^2}{W_s}\exp(-B\frac{W_s^{3/2}}{E}) \qquad \text{avec A} \simeq 1{,}40.10^{-6} \quad \text{B(tungstène)} \simeq 4{,}5.10^7 \tag{B.8}$$

La brillance peut être calculée par une formule comparable à celle de Langmuir (B.3) relative à l'émission thermo-électronique :

$$\beta_c = \frac{J_0\ qU_1}{\pi\ \Delta E} \tag{B.9}$$

où U_1 est le potentiel d'extraction, et, ΔE, la dispersion énergétique de l'émission (environ 0,3 eV).
On peut ainsi obtenir des densités de courant de 10^4 à 10^6 A/cm^2, ce qui conduit à des brillances supérieures à 10^9 A.cm^{-2}.Sr^{-1}, peu dépendantes de la tension d'accélération. En émission de champ, la source apparente d'électrons est virtuelle et de très petite dimension (2 à 3 nm de diamètre). Au point de focalisation, au-delà de la deuxième anode, le diamètre du faisceau est de l'ordre de 25 nm, soit 10^3 à 10^4 fois plus faible que celui fourni pour l'émission thermo-électronique. Ces canons permettent d'obtenir des sondes électroniques de très petit diamètre avec une forte densité de courant. [4, 6]

[1] $\approx 10^{-5}$ Pa



(a) Schéma de principe (b) Photo d'une pointe de W

Fig. B.5 – Canon à émission de champ [4].

B. Avantages et inconvénients

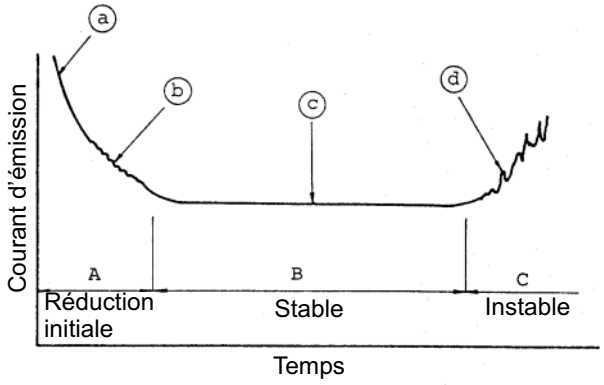
Ce type de source est particulièrement utile pour produire des densités de courant élevées avec un très petit diamètre de sonde, même pour une faible tension d'accélération : les sources d'électrons à effet de champ permettent de produire des tailles de sonde de l'ordre de 10 nm de diamètre pour une tension d'accélération de 1 kV comparativement à 100 nm de diamètre avec des filaments standard de tungstène. En effet, la relation B.8 montre que la **brillance de ce type de canon est peu ou pas dépendante de la tension d'accélération**, U_2.

L'émission électronique est toutefois extrêmement sensible aux fluctuations, même très faible, du champ électrique ou du travail de sortie. De telles fluctuations sont inévitables en raison des phénomènes d'adsorption-désorption des gaz résiduels de l'enceinte qui polluent la pointe émissive. Lors de l'adsorption d'un atome à la surface de la pointe, le travail de sortie est affecté, ce qui provoque des variations du courant d'émission non négligeables. Un chauffage momentané (flash) de la pointe peut la nettoyer, mais de nouveaux atomes ou molécules sont une nouvelle fois adsorbés par la surface, même dans le meilleur vide possible (phénomène illustré par le schéma B.6). De plus, des atomes peuvent être ionisés par le faisceau d'électrons et se retrouver accélérés vers la pointe entraînant ainsi sa pulvérisation progressive et sa détérioration. Si la source d'électrons fonctionne dans un environnement ultravide, inférieur à 10^{-10} Torr ($\approx 10^{-8}$ Pa), un chauffage modéré du filament (de 1000 à 1300 K) peut minimiser ces fluctuations de courant.

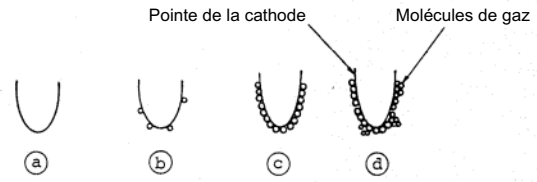
Bien que les sources à effet de champ (cathode froide) soient couramment utilisées en microscopie pour leurs performances inégalables, elles sont très peu utilisées pour la lithographie électronique en raison de ces problèmes d'instabilité importants (bruit à court terme, dérivation, fluctuation du courant).

B.2.3 Canon à émission de champ assisté thermiquement ou à émission Schottky

Ce canon (*Thermal Field Emission Gun, TFEG, ou Schottky Field Emission Gun, SFEG, en anglais*) présente la spécificité d'allier les deux types de sources précédemment décrites. Le canon



(a) Evolution de l'émission avec le temps après un «flash»



(b) Adsorption des molécules sur la cathode

Fig. B.6 – Illustration de la cause des instabilités d'émission de la pointe dans un canon à effet de champ après un flash. La période de réduction (a) peut durer de 30 min à 3 heures et la période stable (b), de 2 à 12 heures. Plus la période (a) est longue, plus la pointe sera stable longtemps. [7].

à émission de champ (cathode froide) est le plus performant : il est 100 fois plus émissif que le canon thermo-ionique à filament de W et sa brillance dépend peu de la tension d'accélération. Il présente néanmoins des problèmes importants de stabilité dans l'émission, prohibitif pour la lithographie, et nécessite un vide exigeant au niveau du canon.

Certains canons à effet de champ sont «assistés thermiquement», ils sont beaucoup plus stables et un peu moins émissifs que le précédent. Même si leur dénomination est «canon à émission de champ assisté thermiquement», il est plus exact de les appeler émetteurs Schottky puisque les électrons vainquent le travail de sortie par l'excitation thermique. Cette technologie, assez récente, est en place sur le MEB que nous utilisons pour la lithographie. Elle combine la fine pointe monocristalline de W d'une source à émission de champ (cathode froide) et le chauffage de la source thermo-électronique.
Pour son principe de fonctionnement, il nous faut retourner au principe des sources thermo-électroniques. La relation de Dushman-Richardson (B.1) introduit la grandeur ΔW_s qui représente la diminution du travail de sortie due au champ électrique E (effet Schottky). Cette diminution est exprimée par l'équation B.2. Ainsi, plus le champ électrique est fort, plus l'énergie que doivent avoir les électrons pour devenir libres est faible. Cette tendance est illustrée par le schéma B.2. En raison de l'extrémité pointue de la tige de W, on obtient localement un champ électrique très intense qui va contribuer à la diminution du travail de sortie.

La pointe W est également recouverte d'une couche d'oxyde de zirconium (ZrO_2) afin de réduire encore plus le travail de sortie. Un réservoir d'oxyde de zirconium chauffé, situé dans le canon, reforme continuellement cette couche qui s'évapore de la pointe. Il en résulte que le champ électrique d'extraction est 10 fois inférieur à celui de la cathode froide [8]. Ces pointes (faites à base de ZrO_2/W puis recuites dans de l'azote hydrogéné) utilisées dans les canons à émission de champ assistés thermiquement peuvent produire des cross-over de 20 nm [9]. Ainsi, les systèmes de lithographie utilisant de tel canon peuvent produire des spots de 10 nm avec des densités de courant de 1000 A/cm^2 [10].

Ce type de canon est un bon candidat pour les systèmes de lithographie électronique nécessitant une haute résolution et un fort rendement [11]. Comme la pointe fonctionne à une température d'environ 1800 K, elle est peu sensible aux gaz de son environnement et peut fonctionner de manière stable pendant des mois. Un vide dans la gamme des 10^{-9} Torr ($\approx 10^{-7}$ Pa) est alors suffisant. En conclusion, ce type de canon possède une brillance presqu'aussi élevée que les sources à cathode froide, une source virtuelle très petite et une dispersion en énergie modérée. [6, 12]

B.2.4 Bilan des différentes sources d'électrons

Un résumé des caractéristiques et des performances des différentes sources d'électrons que nous venons de décrire est présenté dans le tableau suivant :

Type de source	Brillance ($A.cm^{-2}.Sr^{-1}$)	Vide requis (Torr [2])	Température de chauffage (K)	Résolution (nm)	Taille de la source d_0	Dispersion en énergie ΔE (eV)
Filament de W	$\approx 10^5$	10^{-6}	2700	5 à 10	25 μm	2-3
Pointe LaB6	$\approx 10^6$	10^{-8}	1900	< 5	10 μm	2-3
Emission de champ thermique (Schottky)	$\approx 10^8$	10^{-9}	1800	< 1	20 nm	0,9
Emission de champ à froid	$\approx 10^9$	10^{-10}	300	< 1	5 nm	0,22 eV

Tab. B.1 – Caractéristiques des sources d'électrons [5, 12, 13]

Les paramètres clé d'une source sont sa taille, sa brillance et la dispersion énergétique des électrons émis (exprimée en eV).
La taille de la source est importante puisqu'elle détermine la réduction qui doit être fournie par les lentilles afin de former un spot sur l'échantillon. Sachant que la taille de ce spot conditionnera la résolution, il est préférable que la taille de la source soit initialement petite.
La brillance peut être comparée à l'intensité lumineuse. Plus la brillance est grande, plus fort est

[2] 1 Torr = 133.3224 Pa

le courant dans le faisceau d'électrons pour une même taille de sonde. Ce qui permet d'obtenir une meilleure qualité d'image et une plus grande vitesse d'écriture en lithographie.
Un faisceau avec une large dispersion énergétique (ce qui est indésirable) est similaire à une lumière blanche, alors qu'avec une faible dispersion, il est assimilable à une source monochromatique. Cette dernière caractéristique a d'importantes conséquences sur l'aberration chromatique (section B.3.2), donc, sur la résolution. Ainsi, plus la distribution en énergie des électrons est large, moins bonne est la résolution. A cette dispersion en énergie de la source, s'ajoute celle introduite par les interactions de charge d'espace entre les électrons dans le faisceau, au fur et à mesure qu'il se propage dans la colonne (effets Boersch [14] et Loeffler). Pour obtenir une bonne résolution, il est nécessaire de choisir une source émettant avec une faible dispersion énergétique.

En considérant les différentes sources décrites précédemment ainsi que leurs performances récapitulées dans le tableau B.1, on constate que les sources à émission de champ sont adaptées pour des applications d'observations et de lithographies nécessitant une haute résolution (petite taille de source, grande brillance et faible dispersion énergétique des électrons). En raison des problèmes d'instabilités rencontrées par la source à cathode froide, la source utilisant l'effet Schottky semble la plus appropriée pour la nanolithographie électronique. C'est précisément ce type de source qui est en place sur notre MEB, FEI S-FEG XL30.

Dans la section suivante, nous détaillons les éléments d'optique, et les aberrations rencontrées. L'influence des sources sur la taille de sonde, et donc, sur la résolution en fonction des différents réglages est quant à elle discutée dans la section B.3.3.

B.3 Le système optique, ses aberrations, la taille de sonde et résolution

A partir d'une source d'électrons, dont le diamètre est défini par le «cross-over», l'utilisateur veut obtenir au niveau de son échantillon une sonde dont le diamètre doit varier de quelques nanomètres (microscopie électronique à balayage «haute résolution») à un micron (microanalyse X). Ceci nécessite un facteur de réduction pouvant atteindre 10 000. Cette performance est réalisée par un ensemble de lentilles. L'optique d'un MEB est donc composée de lentilles qui permettent de faire converger le faisceau d'électrons de la même façon que les lentilles optiques. En effet, l'optique électronique est analogue à l'optique photonique, en ce sens que la majorité des principes d'une colonne électronique peuvent être compris en assimilant les électrons à des rayons lumineux et les composants d'optique électronique à leurs équivalents optiques.

B.3.1 Les éléments optiques

Dans la partie B.1 de cette annexe, les différents éléments composant la colonne sont énumérés et brièvement décrits. Nous allons ici ajouter quelques compléments intéressants.

La trajectoire d'un électron en mouvement peut être déviée quand il traverse un champ électrique ($\vec{F} = q.\vec{E}$) ou un champ magnétique ($\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$). Il existe, de ce fait, deux types de lentilles pour les faisceaux d'électrons [3, 12] : les lentilles électrostatiques et les lentilles électromagnétiques. Ces deux types de lentilles souffrent toutefois d'aberrations chromatiques et d'aberrations sphériques qui nuisent à la convergence du faisceau d'électrons. Il est à noter que les lentilles électromagnétiques introduisent moins d'aberrations mais sont aussi moins rapides

que les lentilles électrostatiques. En effet, les courants de Foucault introduits par le champ magnétique dans la bobine limitent leur rapidité, notamment pour la déflexion. Des recherches sont effectuées pour améliorer la qualité des lentilles et diminuer les aberrations des systèmes optiques à faisceau d'électrons. Dans une colonne électronique, on distingue généralement les premières lentilles, appelées «condenseurs», qui réduisent la dimension de l'image de la source d'électrons, et la dernière (objectif), près de l'échantillon qui focalise la sonde sur la surface.

Des diaphragmes permettent, selon leur ouverture, de contrôler la dimension du faisceau (réduisant ainsi les aberrations, surtout les aberrations sphériques), la résolution et le courant parvenant sur l'échantillon. Il est conseillé d'avoir un limiteur le plus près possible du canon pour limiter les effets de charge d'espace causés par la répulsion électron-électron (effets Boersch [14] et Loeffler) [15].

L'image de l'échantillon est obtenue par l'analyse point par point du signal d'intérêt. Deux paires de bobines dans la colonne du MEB constituent le système de déflexion du faisceau d'électrons qui balaie le faisceau sur une zone étudiée de la surface de l'échantillon dans le but de reconstituer une image complète. Le grandissement de l'image correspond au rapport de la longueur de balayage sur la surface d'échantillon et la longueur de balayage sur l'écran du MEB.

$$\textbf{Grandissement} = \mathbf{L}_{ecran} \ / \ \mathbf{L}_{echantillon}$$

Les différents grandissements peuvent être obtenus en variant la superficie balayée sur la surface de l'échantillon : le grandissement est augmenté en réduisant la superficie de balayage sur la surface. Concrètement, la modification du grandissement est possible en changeant l'angle de déflexion, ou en déplaçant verticalement l'échantillon (variation de la distance de travail, WD).

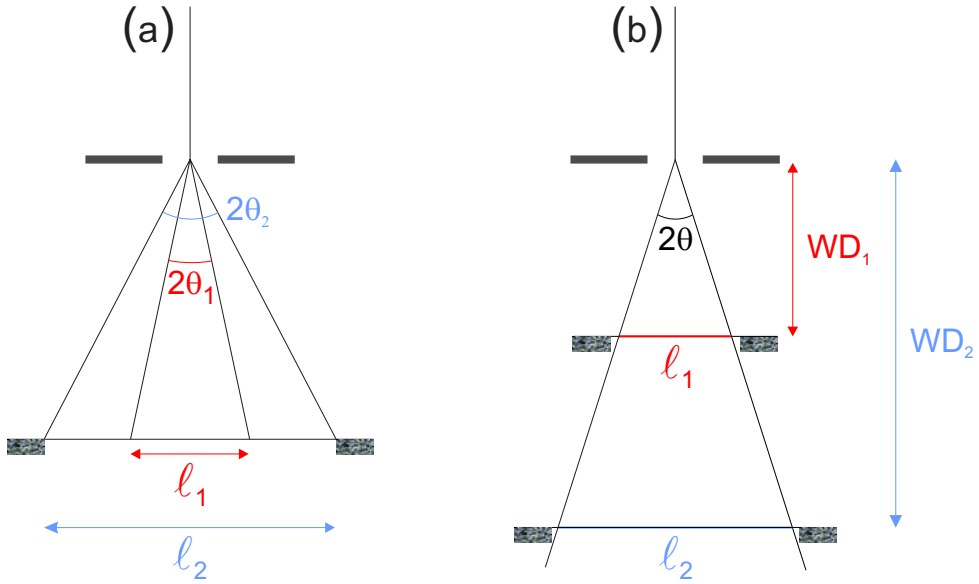


Fig. B.7 – Changement de grandissement par variation de l'angle de déflexion θ (a) ou de la distance de travail WD (b). [4]

Cette dernière méthode qui permet en particulier d'obtenir des grandissements très faibles présente cependant un inconvénient. Les bobines de déflexion étant placées avant la dernière

lentille, le faisceau électronique subit un effet de rotation en la traversant. Il existe une distance de travail particulière pour laquelle la rotation est telle que les axes du balayage coïncident avec ceux du déplacement mécanique x et y. Les grandissements sont déterminés pour cette position, qui définit le plan de référence. Lorsque l'échantillon n'est pas dans ce plan, les axes de balayage subissent une rotation plus ou moins importante en fonction de la distance de travail, ce qui se traduit par une rotation d'image sur l'écran d'observation. En lithographie, il est nécessaire de calibrer les champs d'exposition pour obtenir des motifs aux dimensions voulues et correctement positionnés. La calibration s'effectue dans les conditions de lithographie (même réglages). On comprend ici qu'il est indispensable de conserver la même distance de travail pour ne pas avoir de rotation des champs, nuisible pour un raccord de champ. Le signal obtenu du détecteur est utilisé pour construire l'image. Sur beaucoup de MEB analogiques ou numériques, il est possible de transférer l'image directement à un ordinateur où elle peut être enregistrée et traitée en utilisant divers logiciels. La résolution de cette méthode dépend de la qualité du système d'acquisition de l'image. Le système électronique de contrôle permet quant à lui de traiter et de gérer les signaux émis et détectés lors de l'impact du faisceau d'électrons sur la surface du matériau, de gérer le déplacement du porte-échantillon et de régler tous les paramètres du faisceau d'électrons.

B.3.2 Les aberrations

Comme en optique conventionnelle, l'optique électronique présente des **aberrations qui se traduisent par un élargissement de la sonde électronique**, caractérisé par les diamètres des «cercles de moindre confusion» (le cercle de confusion représente l'élargissement introduit par une aberration). Les performances du système sont généralement dominées par les aberrations introduites par la lentille objectif [12], que nous allons présenter dans la suite.

A. Aberrations sphériques

Tout se passe comme si la lentille était plus convergente à son bord qu'à son centre. Ce qui signifie que la distance focale diminue lorsque la trajectoire du faisceau s'éloigne de l'axe de la lentille. L'image d'un objet ponctuel n'est pas un point mais une tâche (cercle de confusion) dont le diamètre d_s est donné par la relation

$$d_s = \frac{1}{2} C_s \alpha^3 \tag{B.10}$$

où C_s est la constante d'aberration sphérique, de l'ordre de 1 à 2 cm, et α (radians) représente le demi-angle d'ouverture du faisceau.

B. Aberrations chromatiques

A cause d'une dispersion énergétique ΔE à l'émission (3 eV pour un filament de W et 0,2 eV en émission de champ), les électrons du faisceau n'ont pas la même vitesse. Ils ne seront donc pas tous déviés suivant la même trajectoire par la lentille. Les électrons d'énergies distinctes sont focalisés dans des plans focaux distincts, ce qui crée un cercle de moindre confusion de diamètre :

$$d_c = C_c \frac{\Delta E}{E_0} \alpha \tag{B.11}$$

où C_c est le coefficient d'aberration chromatique, inférieur à 1 cm, α (radians) représente le demi-angle d'ouverture du faisceau et $\frac{\Delta E}{E_0}$ la dispersion relative en énergie de la source.

C. Aberrations de diffraction

On peut diminuer les aberrations sphériques et chromatiques en diminuant α, c'est-à-dire le diamètre des lentilles, mais on augmente alors les aberrations de diffraction. A la nature corpusculaire de l'électron, il faut associer un aspect ondulatoire, caractérisé par une longueur d'onde λ qui dépend de l'énergie E_0 de l'électron (eV) :

$E_0 < 100$ KeV	électron non relativiste	$\lambda = \frac{h}{m_e v}$ et $E_0 = \frac{1}{2}\, m_e v^2$ $\Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e E_0}}$
$E_0 > 100$ KeV	électron relativiste	$\lambda = \frac{h}{mv}$ et $E_0 = (m - m_0)\, c^2$ $\Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e E_0 (1 + \frac{E_0}{2 m_e c^2})}}$

avec h, constante de Planck - m_e et m, masse de l'électron - v, sa vitesse - c, célérité de la lumière

Tab. B.2 – Longueur d'onde associée aux électrons accélérés [4, 6, 16]

Cette longueur d'onde est donc très petite ($1,2.10^{-2}$ nm à 10 keV, $3,7.10^{-3}$ nm à 100 keV). Au diaphragme final, se produit une diffraction tout à fait comparable avec celle qui apparaît dans les mêmes conditions en optique photonique. Le diamètre de ce cercle de confusion d_d introduit par la diffraction est égal à :

$$d_d = 1,22 \frac{\lambda}{\alpha} \tag{B.12}$$

où α (radians) représente le demi-angle d'ouverture du faisceau et λ, la longueur d'onde.

D. Aberrations d'astigmatisme

La figure B.9 illustre l'aberration d'astigmatisme. Si la distance focale n'est pas identique pour deux diamètres perpendiculaires d'une lentille, la sonde n'est plus circulaire mais elliptique : il y a astigmatisme. Au cours de la mise au point, celle-ci n'est pas isotrope : une direction de l'image défocalisée est accentuée et l'étire, puis l'image semble focalisée, et, à nouveau, l'image défocalisée est distordue suivant une autre direction (perpendiculaire à la première), preuve que la sonde n'est pas circulaire. Dans les deux plans focaux, le faisceau est réduit à un segment de droite (focale). Entre les deux, le faisceau présente un diamètre minimum d_a, défini par la relation :

$$d_a = C_a \alpha \tag{B.13}$$

où C_a est le coefficient d'aberration d'astigmatisme et α, le demi-angle d'ouverture du faisceau. Elle provient essentiellement de l'ellipticité des trous des pièces polaires (dans deux plans axiaux

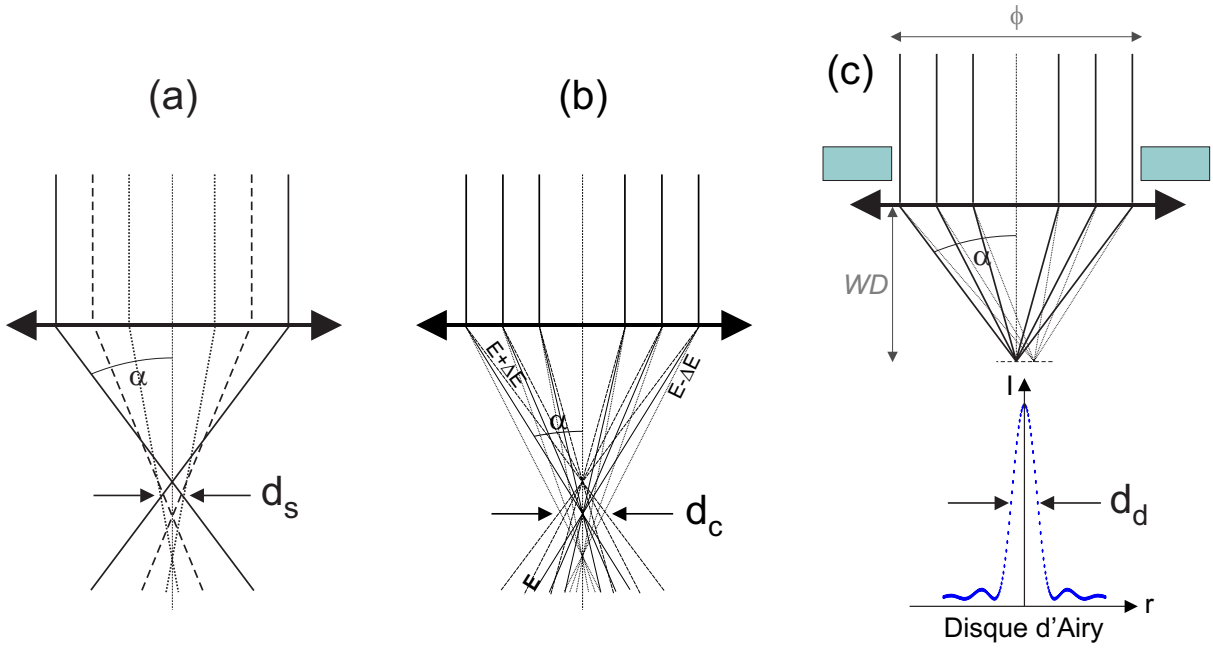
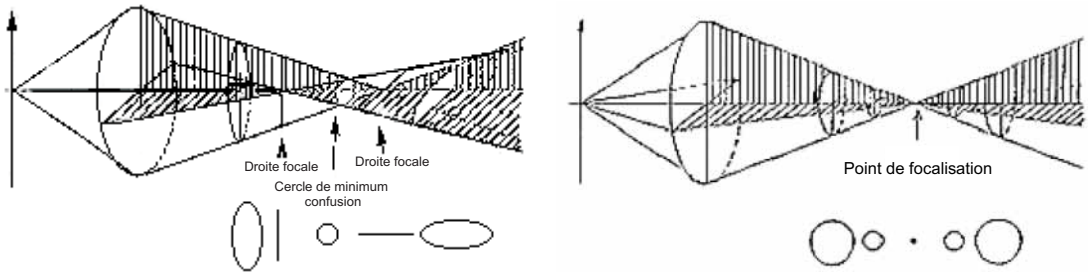


Fig. B.8 – Schéma d'illustration des aberrations sphériques (a), chromatiques (b) et de diffraction (c). *WD* correspond à la distance de travail.

perpendiculaires, la lentille ne possède pas la même distance focale), de l'écart de parallélisme entre le faciès de ces pièces, de l'inhomogénéité de la matière et de la contamination des diaphragmes qui limitent le faisceau.



(a) Changement de la forme du faisceau d'électrons en présence d'astigmatisme

(b) Changement de la forme du faisceau d'électrons en absence d'astigmatisme

Fig. B.9 – Schéma d'explication de l'aberration d'astigmatisme

On réduit cette aberration à l'aide de bobines de correction (stigmateurs) qui compensent en intensité et en orientation les variations du champ magnétique.

La connaissance de ces différentes aberrations doit nous permettre d'évaluer la taille de sonde. [4, 6]

B.3.3 Taille de sonde

A. Formation de la sonde

La fonction de la colonne optique est de transformer l'image du cross-over en un spot sur l'échantillon, via des lentilles convergentes. Les condenseurs donnent ainsi, de la source d_0, une image réduite d_i. Cette dernière est alors reprise par l'objectif pour donner une image finale d_g. Le facteur de réduction M d'un système optique étant le rapport entre les diamètres respectifs de l'objet et de l'image, celui de la colonne du microscope s'exprime par : $M=d_0/d_g$. En microscopie, ce facteur doit être entre 1000 et 10 000 pour obtenir une taille de sonde dont le diamètre varie de quelques nanomètres à quelques microns.

B. Dimension et intensité de la sonde

Jusqu'à maintenant, notre évaluation de la taille de sonde (ci-dessus, effectuée dans le cadre de l'optique gaussienne conventionnelle), n'a pas tenu compte de la nature particulière de l'électron. Celui-ci étant une particule chargée, il existe au sein du faisceau des forces répulsives qui s'opposent à la focalisation [15]. On peut assimiler ce phénomène à une aberration «de charge d'espace» (cf. figure B.10(b)) : effets Boersch [14] et Loeffler.

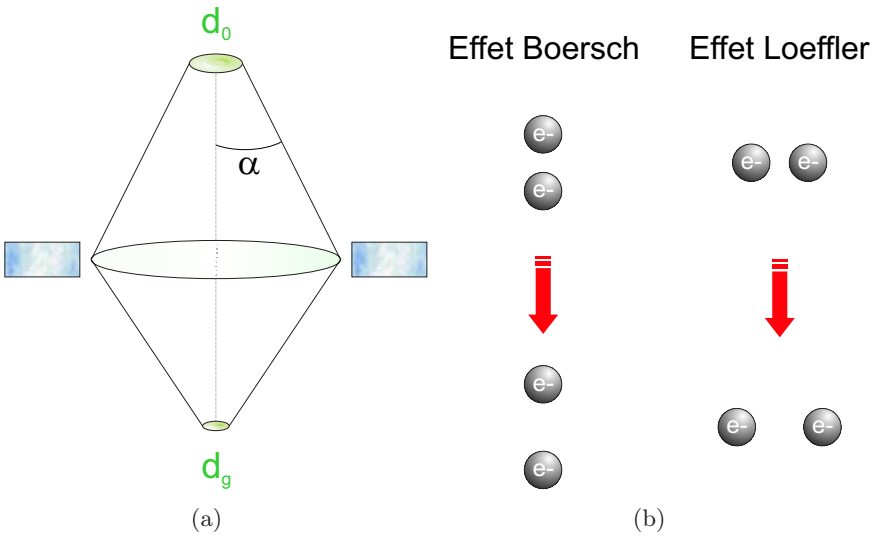


Fig. B.10 – (a) Schéma d'illustration de la réduction de la taille de la source par la colonne optique. (b) Illustration des effets Boersch [14](répulsion des électrons dans l'axe du faisceau) et Loeffler (répulsion transversale des électrons). Ces 2 effets augmentent la dispersion énergétique du faisceau, responsable de l'aberration chromatique. L'effet Loeffler provoque aussi une dispersion de la trajectoire des électrons et a des répercutions sur l'aberration sphérique. [17]

L'équation B.7 montre qu'il existe entre le diamètre de sonde focalisée d'_0, tenant compte de l'effet Boersch, et l'intensité maximale du courant électronique i_0, une relation faisant intervenir la brillance du canon β et le demi-angle d'ouverture α :

$$d'^{\,2}_0 = \frac{4\ i_0}{\pi^2\ \beta\ \alpha^2} \tag{B.14}$$

Pour un courant électronique i_0 donné, il existe donc une limite inférieure pour le diamètre de la sonde, d'_0, qui ne dépend pas directement du facteur de réduction de la colonne, mais de la

brillance de la source et du demi-angle d'ouverture. En fait, le facteur de réduction de la colonne est implicitement contenu dans i_0, toute variation de ce facteur entraînant une modification du courant.
A ce diamètre minimum, il faut ajouter les effets des diverses aberrations. Dans ces conditions, la taille globale de la sonde[3] d est donnée par :

$$d^2 = d_s^2 + d_c^2 + d_d^2 + d_a^2 + {d'_0}^2 \tag{B.15}$$

$$d^2 = (\frac{1}{2}C_s\alpha^3)^2 + (C_c\frac{\Delta E}{E_0}\alpha)^2 + (1,22\frac{\lambda}{\alpha})^2 + (C_a\alpha)^2 + (\frac{4i_0}{\pi^2\beta\alpha^2}) \tag{B.16}$$

$$d^2 = [\frac{4i_0}{\pi^2\beta} + (1,22\lambda)^2]\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{4}C_s^2\alpha^6 + [C_c^2(\frac{\Delta E}{E_0})^2 + C_a^2]\alpha^2 \tag{B.17}$$

où d'_0 est le diamètre minimum de la sonde, et d_s, d_c, d_d, d_a, sont les différentes aberrations. L'aberration d'astigmatisme pouvant être corrigée, elle est négligeable devant les autres aberrations. Le graphique B.11 montre comment les autres aberrations contribuent à l'élargissement de la taille de sonde pour un réglage du MEB donné (tension d'accélération...) : ce sont les aberrations qui fixent la valeur du demi-angle d'ouverture α permettant d'obtenir une taille de sonde minimum. Dans les systèmes équipés d'une source thermo-ionique, les aberrations sphériques constituent le facteur limitant du diamètre de la sonde [4, 6], alors que ce sont les aberrations chromatiques dans les systèmes à émission de champ [6, 12]. Selon le cas, il faudra donc tenter de les minimiser.
Quelle que soit la valeur de α, il existe donc une relation entre le diamètre réel de la sonde électronique d et son intensité i_0, dans laquelle interviennent la nature de la cathode et la tension d'accélération, par l'intermédiaire de la brillance.
D'après cette relation, pour minimiser le diamètre réel de la sonde électronique d pour α et i_0 donnés, il faut, si possible : augmenter le facteur de réduction M et l'énergie des électrons E_0, tout en diminuant la dispersion énergétique de la source ΔE et la focale de la lentille objectif ($\propto C_s$). [4, 6, 17]

La relation entre la taille de sonde, la tension d'accélération et le courant constitue une notion importante en microscopie électronique, surtout pour des applications nécessitant une grande résolution. En effet, la taille de sonde est directement reliée à la résolution maximale qu'il est possible d'atteindre et permet ainsi de connaître les limites de la technologie, notamment pour la lithographie par faisceau d'électrons. La figure B.12 présente les variations de la taille de sonde en fonction de la tension d'accélération des électrons, du courant d'électrons et du type de source pour une tension d'accélération de 30 keV et 10 keV.

On remarque les avantages indéniables de la source à effet de champ sur les autres types de source : le diamètre de la sonde est plus «stable», il est moins affecté par les variations de courant et de tension d'accélération. Deux tendances se dégagent [1–3] :

- La taille de sonde augmente avec le courant d'électrons
- La taille de sonde diminue lorsque la tension d'accélération augmente.

En résumé, pour obtenir une taille de sonde la plus petite possible, il faut une tension d'accélération la plus grande possible et le courant le plus faible possible.
Toutefois, un courant minimum est nécessaire pour obtenir une bonne qualité d'image afin de

[3] Lorsque le faisceau est correctement aligné, la sonde a une distribution gaussienne en intensité : la taille globale de la sonde d est le diamètre à mi-hauteur de cette gaussienne. [11, 18]

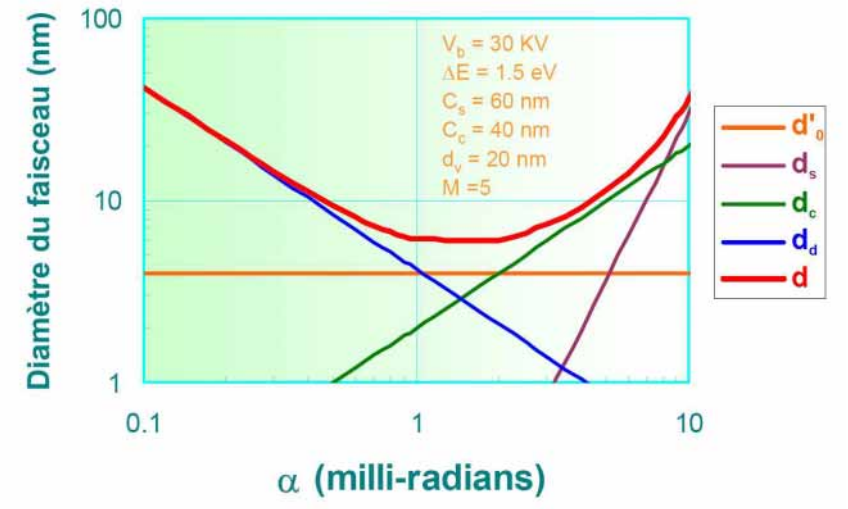


FIG. B.11 – Graphique montrant la résolution en fonction de l'angle de convergence du faisceau pour une tension d'accélération de 30 kV, une dispersion énergétique de 1,5 eV, un diamètre de source de 20 nm. [6, 12]

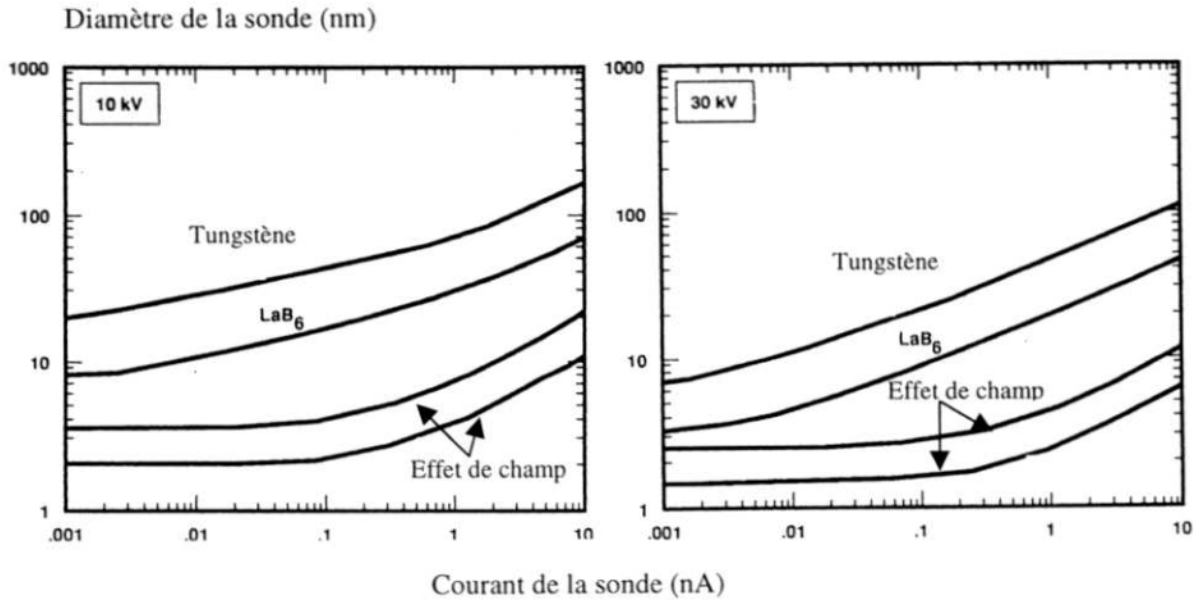
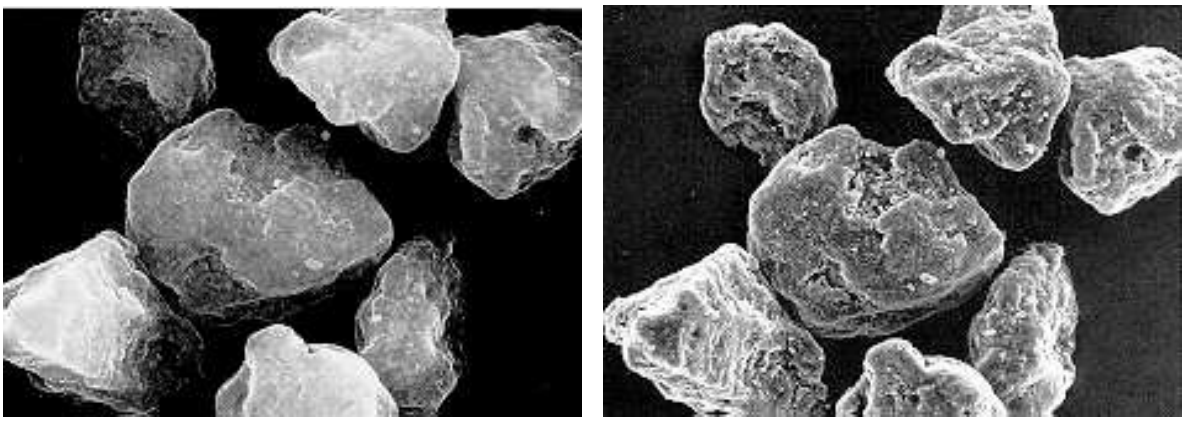


FIG. B.12 – Relations entre taille de sonde, courant et type de source [3]

réduire l'effet du bruit du détecteur d'électrons.
Suite aux constatations précédentes, il serait aisé de croire qu'il suffit d'augmenter la tension d'accélération des électrons pour obtenir une taille de sonde la plus petite possible.

Or, le fait d'augmenter la tension d'accélération engendre toutefois de nombreux inconvénients. En effet, le faisceau d'électrons est constitué de particules chargées possédant une masse



(a) 30 kV (b) 5kV

Fig. B.13 – Effet de la tension d'accélération sur l'image au MEB d'un échantillon qui est du Toner. Une forte tension d'accélération diminue le contraste permettant d'observer la structure de la surface et accélère le chargement de cette dernière. L'image b fournit ainsi plus de détails que l'image a. [1]

propre et une vitesse qui varie en fonction de la tension d'accélération. Dès lors, plus la tension d'accélération est élevée plus les électrons pénètrent profondément dans le matériau irradié, entraînant ainsi une perte de signal à la surface du matériau et donc une perte de finesse dans l'image. La figure B.13 présente la différence de contraste obtenue lors de l'exposition d'un matériau à basse et à haute énergie. Il est intéressant d'y noter la perte de finesse dans l'image pour une tension d'accélération élevée de 30 keV comparativement à celle à de 5 keV. En plus de la perte de contraste à la surface des matériaux, l'augmentation de la tension d'accélération est fortement susceptible de causer des dommages aux échantillons et d'engendrer des effets de charge [1].

Par conséquent, le choix de la tension d'accélération et du courant a une importance primordiale pour obtenir la qualité d'image désirée. Un compromis doit donc être absolument fait entre résolution et finesse de l'image. La figure B.14 présente un schéma ainsi qu'un résumé de l'effet de la tension d'accélération des électrons sur l'image obtenue au MEB. La figure de gauche permet d'observer que la profondeur de pénétration des électrons est inversement proportionnelle au numéro atomique du matériau. La dispersion latérale des électrons dans un matériau à faible numéro atomique demeure petite. À l'inverse, dans un matériau à numéro atomique élevé, la profondeur de pénétration des électrons devient moindre alors que la dispersion latérale devient beaucoup plus importante en raison des électrons rétrodiffusés.

B.3.4 Résolution

La limite de résolution, aussi appelée pouvoir séparateur, d'un microscope représente la distance minimale entre deux détails de la surface que l'on peut distinguer sur l'image. La notion de résolution fait intervenir à la fois l'instrument, l'échantillon, la nature du signal recueilli mais également les moyens d'observations (œil, écran, émulsion photographique...). La résolution réelle est liée à la dimension de la zone émettant le signal donnant l'image (cf. figure B.15 et partie B.4). Dans le cas de la détection d'électrons secondaires, la zone émissive est superficielle. Elle est limitée à la dimension de la sonde électronique, avec néanmoins un élargissement plus ou

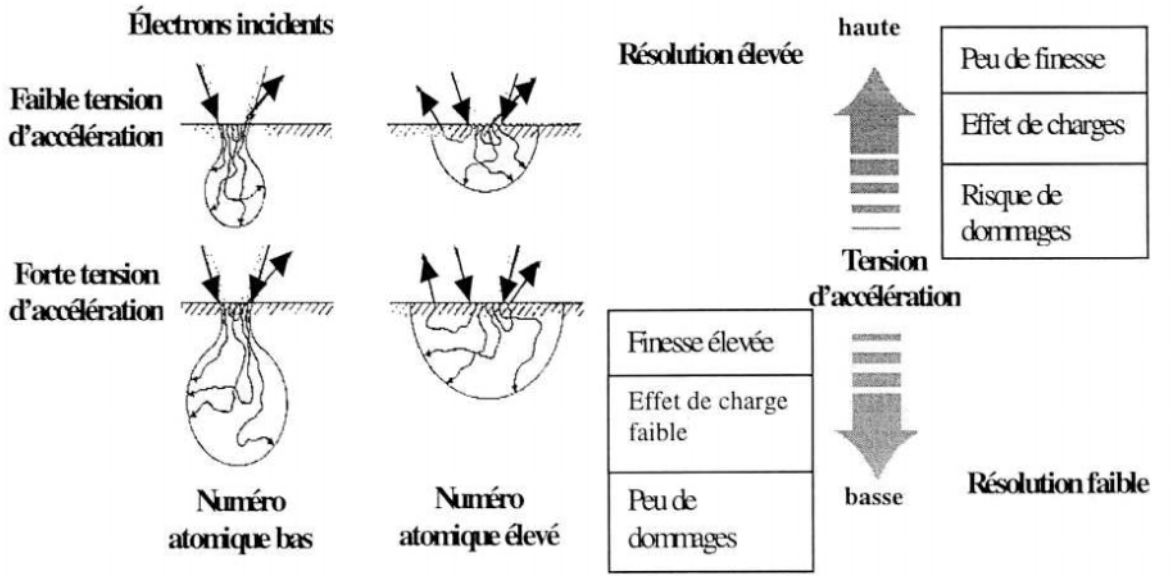


Fig. B.14 – Résumé de l'effet de la tension d'accélération sur l'image [1]

moins important (mais de faible intensité), dû à l'émission secondaire provoquée par les électrons rétrodiffusés. Dans le cas de la détection d'électrons rétrodiffusés, le signal est produit plus profondément (à quelques dizaines de nanomètres) et avec un étalement plus important en raison de la diffusion électronique. La résolution dépend en plus dans ce cas de la tension d'accélération et de la nature de la cible. En détection de photons X, la dimension de la sonde est souvent négligeable devant celle du diamètre du volume excité (voisine du micron). La résolution dans ce cas dépend exclusivement de la composition de l'échantillon et de la tension d'accélération. La résolution apparente sur l'échantillon dépend du grandissement et de la résolution de l'écran.
Le diamètre d'émission étant proche de la taille de sonde, la détection des électrons secondaires permet une meilleure résolution spatiale. Cette technique est donc la plus utilisée pour l'observation de surfaces.
En microscopie électronique à balayage, la limite inférieure de la résolution spatiale est liée au diamètre de la sonde électronique et dépend donc de l'intensité du faisceau, de la tension d'accélération, de la nature du canon et des aberrations de l'optique électronique.

B.3.5 Profondeur de champ

Sur un échantillon présentant un relief important, le faisceau électronique ne peut être focalisé sur tous les points de la surface balayée (cf. schéma B.16). Il y a donc un élargissement de la sonde, d'autant plus important que ces points sont éloignés du plan de focalisation. Tant que cet élargissement reste inférieur à la résolution r globale du microscope (dépendant de la taille de sonde), il n'y a aucune incidence visible sur la qualité de l'image. Au-delà, un «flou» apparaît.
La profondeur de champ (ou DOF pour *depth of focus*) correspond à la zone centrée autour du plan de focalisation dans laquelle l'image de la surface reste nette (diamètre du faisceau à la surface $<$ r). Son expression est la suivante :

$$DOF = \frac{r}{\alpha} \tag{B.18}$$

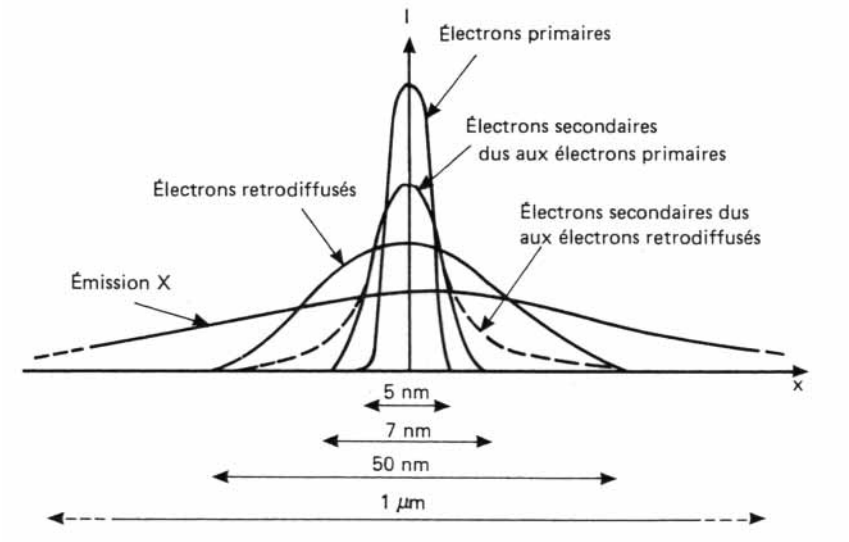


Fig. B.15 – Résolutions spatiales obtenues pour différents types de signaux émis [4].

Le demi-angle d'ouverture α du faisceau est fonction du diamètre ϕ du diaphragme final et de la distance de travail WD (distance de mise au point) :

$$\alpha = \frac{\phi}{2\,WD} = \frac{r}{DOF} \tag{B.19}$$

D'où

$$r = \frac{2\,WD}{\phi\,DOF} \tag{B.20}$$

En microscopie, on cherche à avoir simultanément une grande profondeur de champ et une grande résolution (r plus petit possible). Est-ce possible ? Pour augmenter la profondeur de champ, il faut réduire α (équation B.3.5), soit en diminuant ϕ, soit en augmentant la distance de travail (équation B.19). Or, plus la distance de travail augmente moins bonne est la résolution (équation B.20). L'augmentation de la profondeur de champ ne pouvant se faire qu'au détriment de la résolution, il est nécessaire de trouver un compromis en fonction de l'application. Par exemple, les images les plus résolues à fort grossissement seront obtenues avec une faible distance de travail. [4]

Remarque

La profondeur de champ du MEB est bien supérieure à celle du microscope optique grâce à la faible ouverture angulaire du faisceau d'électrons (cf. expression A.4).

Afin de conclure cette section, le tableau B.17 résume l'influence des principaux réglages du microscope sur l'image obtenue (résolution, la profondeur de champ, ...).

B.4 Les interactions électrons-matière

L'emploi d'un MEB impose la compréhension de l'interaction entre les électrons très énergétiques du faisceau (primaires) et l'échantillon à analyser (ou à lithographier). Les processus de

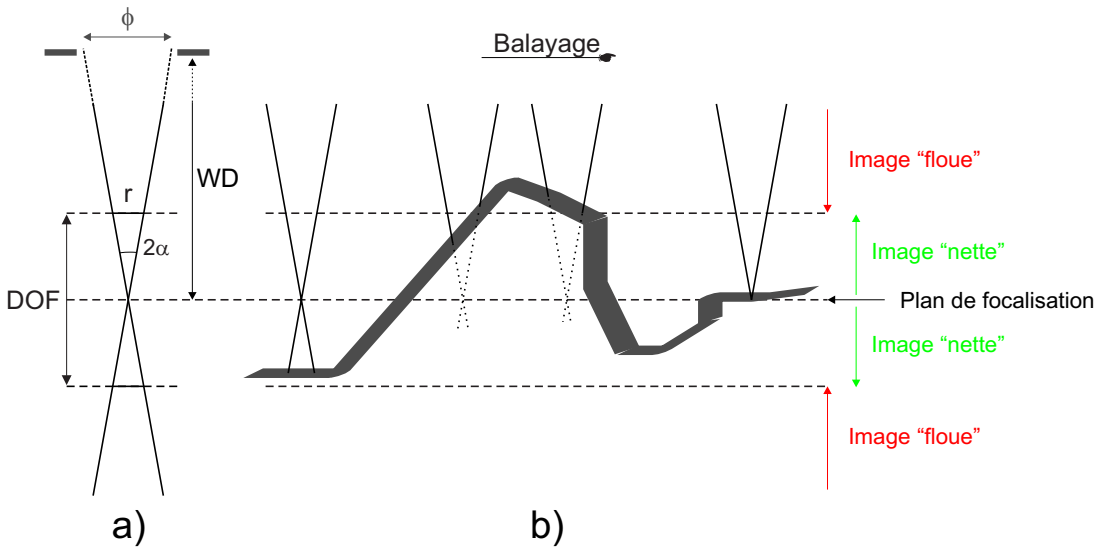


FIG. B.16 – Focalisation du faisceau électronique sur une surface à fort relief (a) Définition de la profondeur de champ : distance séparant 2 plans, de part et d'autre du plan de focalisation, dans laquelle l'image de la surface reste nette. (b) Variation du diamètre apparent de la sonde en fonction de la surface. [4]

Influence ⇨ PARAMETRES / REGLAGES		Résolution	Taille de sonde	Profondeur de champ *DOF*	Signal d'électrons secondaires	Bruit	Effets de bord	Dommage sur la surface	Charge de l'échantillon	Back scattering	Forward scattering
	objectif	↗	↘	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘
Tension d'accélération E_0	⇗	✓	✓								✓
	⇘				✓		✓	✓	✓	✓	
Distance de travail *WD*	⇗			✓							
	⇘	✓	✓								
Diamètre du diaphragme ϕ Angle de demi-ouverture α Courant de sonde *I*	⇗				✓	✓					
	⇘	✓	✓	✓				✓			
Nombre atomique du substrat *Z*	⇗										
	⇘									✓	✓

FIG. B.17 – Influence des réglages du MEB sur certains paramètres responsables de la qualité de l'image finale [1, 18].

diffusion des électrons résultant de cette interaction génèrent une panoplie de particules susceptibles d'informer sur la topographie, la composition, la cristallographie, les propriétés électriques et beaucoup d'autres caractéristiques de l'échantillon (cf. tableau B.20).
Lorsque le faisceau entre en interaction avec les atomes de l'échantillon, ses électrons peuvent

subir trois types de phénomènes :

- **aucune diffusion** Dans le cas d'un film suffisamment mince déposé sur un substrat (résine,...), les électrons passent au travers sans être déviés et sans subir de perte d'énergie.
- **diffusion élastique** Les électrons du faisceau incident entrent en collision avec les atomes de l'échantillon. Ils ne perdent pas d'énergie, seul l'angle de leur trajectoire est modifié. On obtient ainsi les électrons rétrodiffusés.
- **diffusion inélastique** Elle implique un transfert d'énergie des électrons primaires aux atomes de l'échantillon[4]. Ce transfert d'énergie peut produire diverses particules secondaires.

Ainsi, la pénétration des électrons primaires dans la matière s'accompagne d'un élargissement du faisceau et d'une perte progressive d'énergie.
Intéressons-nous de plus près à ces différents types d'interactions et aux particules qui en résultent.

B.4.1 La diffusion élastique

Les électrons primaires qui subissent des collisions élastiques avec des atomes de l'échantillon ne perdent pas ou peu d'énergie. Seule la direction de ces électrons est modifiée avec un angle entre 0 et π. L'angle de la collision dépend de la nature de l'échantillon et de l'énergie de l'électron primaire. En effet, cet angle peut être déterminé par la section efficace de diffusion [5] de l'échantillon [20], proportionnelle à Z^2/E_0^2 dans le cas élastique [13] (avec Z, numéro atomique du matériau, et E_0, tension d'accélération du faisceau). En ce qui concerne la distribution angulaire des électrons dispersés de manière élastique, elle peut être calculée comme la diffusion de Rutherford (diffusion de particules chargées dans le champ coulombien du noyau) [11, 19, 21–23].

B.4.2 Diffusion inélastique

Les événements inélastiques impliquent un transfert d'énergie des électrons primaires à des électrons d'une couche atomique interne ou externe des atomes de l'échantillon. La déviation angulaire résultante des électrons primaires, habituellement autour de 0,1°, dépend de la quantité d'énergie perdue [21]. Ce type de collision ne modifie donc pas considérablement la trajectoire des électrons, il est surtout responsable de l'ensemble des pertes énergétiques des électrons primaires. Les différents phénomènes à l'origine de ces pertes d'énergie sont :

- **l'excitation de phonons** qui est le mécanisme de perte d'énergie le plus fréquent. Ce procédé implique la perte d'une petite quantité d'énergie habituellement inférieure à 1 eV. Ce type de transfert énergétique se manifeste par un échauffement de l'échantillon.
- **la création d'électrons secondaires** qui proviennent d'un transfert énergétique d'un électron primaire à un électron faiblement lié à un atome de l'échantillon. L'électron secondaire est alors éjecté de l'atome et est ensuite assujetti aux collisions élastiques et inélastiques.
- **la diminution de vitesse d'un électron primaire** pouvant survenir quand cet électron énergétique décélère dans le champ coulombien des atomes de l'échantillon. L'énergie perdue par l'électron est alors convertie en photons. Ce procédé, appelé Bremsstrahlung, est à l'origine d'un spectre continu en rayons-X.

[4] Les électrons transportent leur énergie sous forme d'énergie cinétique non quantifiée qu'ils peuvent céder par quantité aléatoire lors d'interactions successives.

[5] Le concept de section efficace est très utile pour expliquer la diffusion d'électrons. Elle mesure la probabilité qu'un événement ait lieu et s'exprime en unité de surface [16, 19].

– **un électron de haute énergie du faisceau en mesure d'éjecter un électron d'une couche atomique interne** des atomes de l'échantillon. Quand l'atome excité revient à son état normal, un photon X caractéristique ou un électron Auger est émis.

Le détail complet des processus inélastiques est donné dans la référence [3]. La section efficace de diffusion inélastique, mesurant l'intensité de l'interaction, est proportionnelle à Z/E_0^2 [13](avec Z, numéro atomique du matériau, et E_0, tension d'accélération du faisceau). Il est alors possible de prévoir que la portion d'énergie perdue est d'autant plus importante que E_0 est faible et que Z est grand.

La théorie de la dissipation d'énergie résultant de tous ces procédés inélastiques peut aussi être traitée avec la relation de Bethe[6] [11, 16, 21–23].

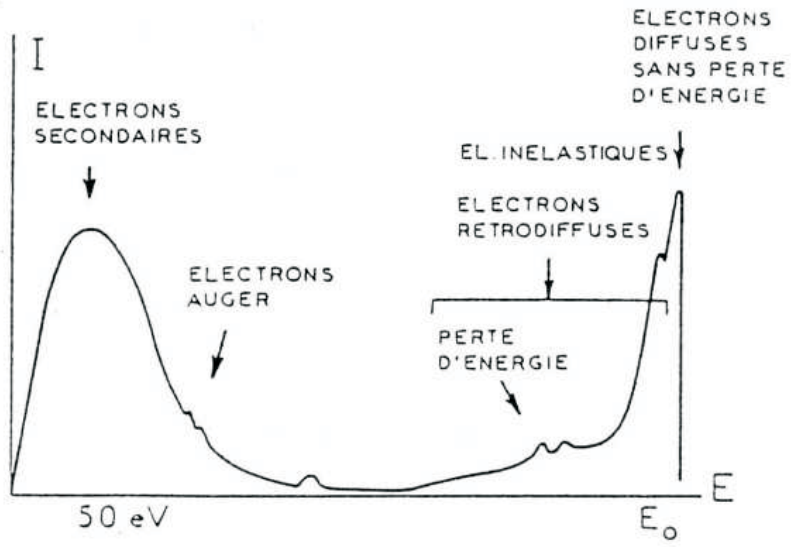


FIG. B.18 – Distribution énergétique des différents signaux émis lors de l'impact du faisceau, E_0 étant l'énergie du faisceau incident) [13]. Des explications détaillées sont fournies dans [21].

B.4.3 Les électrons rétrodiffusés

Par définition, les électrons rétrodiffusés s'échappent de la surface de l'échantillon avec une énergie plus élevée que 50 eV (cf. figure B.18). Résultant d'une diffusion élastique, ce sont des électrons primaires du faisceau qui, après avoir subi des collisions à fort angle, sortent de l'échantillon sans avoir perdu d'énergie. Ils ont donc une énergie élevée, voisine de celle du faisceau primaire, et proviennent d'une zone assez profonde de l'échantillon (100 à 200 nm).

La résolution accessible est altérée par la série de diffusions des électrons avec changement de trajectoires dans le matériau qui élargissent le faisceau. L'angle moyen des collisions élastiques augmentant en fonction du numéro atomique du matériau, les électrons rétrodiffusés sont toutefois très sensibles à la composition chimique.

L'utilisation d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, correctement placé pour capter les électrons

[6]relation, déduite de la mécanique quantique, exprimant une perte d'énergie continue d'un électron en interaction avec les électrons individuels des atomes en fonction de sa vitesse et de son parcours.

s'échappant de la surface, permet de former une image de la composition chimique de la surface. L'intensité d'un pixel étant fonction directe du nombre d'électrons émis, il est possible d'observer des différences entre les phases chimiques. Une région plus brillante correspond habituellement à une phase ayant un numéro atomique moyen plus élevé.

B.4.4 Les électrons secondaires

Le transfert énergétique d'un électron primaire à un électron faiblement lié à un atome provoque l'éjection d'un électron secondaire. Celui-ci subit à son tour, le long de son parcours, des diffusions successives avec des pertes d'énergie aléatoires et peut ainsi éjecter d'autres électrons de niveaux extérieurs.
Les électrons secondaires sont alors la particule secondaire la plus massivement créée lors des collisions inélastiques : son rendement de production est élevé. Chaque électron incident peut générer plusieurs électrons secondaires (cf. figure B.15). Alors que ce dernier ne montre pas une forte dépendance avec le numéro atomique de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés s'échappant de la surface contribuent à la génération d'électrons secondaires. Il est donc possible d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon.
L'énergie de ces électrons, répartie sur une large gamme [7], est très faible (< 50 eV)(cf. figure B.18). Dès lors, seuls les électrons secondaires émis près de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. De ce fait, la moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons détectée. Les électrons secondaires étant détectés tout près de l'impact du faisceau, celui-ci a peu pénétré l'échantillon et ne s'est pas élargi par diffusion. La résolution accessible dans ce cas est alors équivalente (légèrement supérieure) à la largeur de la sonde (cf. figure B.15). Ces électrons apportent donc des renseignements sur la topographie de la surface avec une très bonne résolution et un très bon rapport signal sur bruit (bon rendement). Un détecteur d'électrons secondaires (cf. section B.5), habituellement plus rapide qu'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, est finalement utilisé pour récolter ces électrons et révéler la topographie de l'échantillon en temps réel. [13, 16, 21]
En lithographie électronique, les électrons secondaires sont responsables de la modification de la résine organique exposée.

B.4.5 Volume d'interaction

Les électrons incidents s'introduisent donc dans l'échantillon et subissent différentes interactions induisant une répartition en volume des différentes particules. Pour avoir un ordre de grandeur, la profondeur de pénétration des électrons est donnée par la formule :

$$X = \frac{AE_0^2}{Z\rho} \tag{B.21}$$

où A est la masse atomique, ρ la densité du matériau, Z son numéro atomique et E_0 la tension d'accélération [13].
La forme et la taille du volume d'interaction dépendent de l'énergie des électrons, de leur angle d'incidence et des caractéristiques du matériau constituant l'échantillon. En effet, ce volume, appelé familièrement «poire d'interaction», est d'autant plus allongé que le numéro atomique du matériau est faible (cf. figure B.14). On y distingue 3 régions (cf. figure B.19) :

[7] Les électrons secondaires étant créés par des pertes d'énergie aléatoires, la répartition de leur énergie couvre un large spectre (0 à 50 eV).

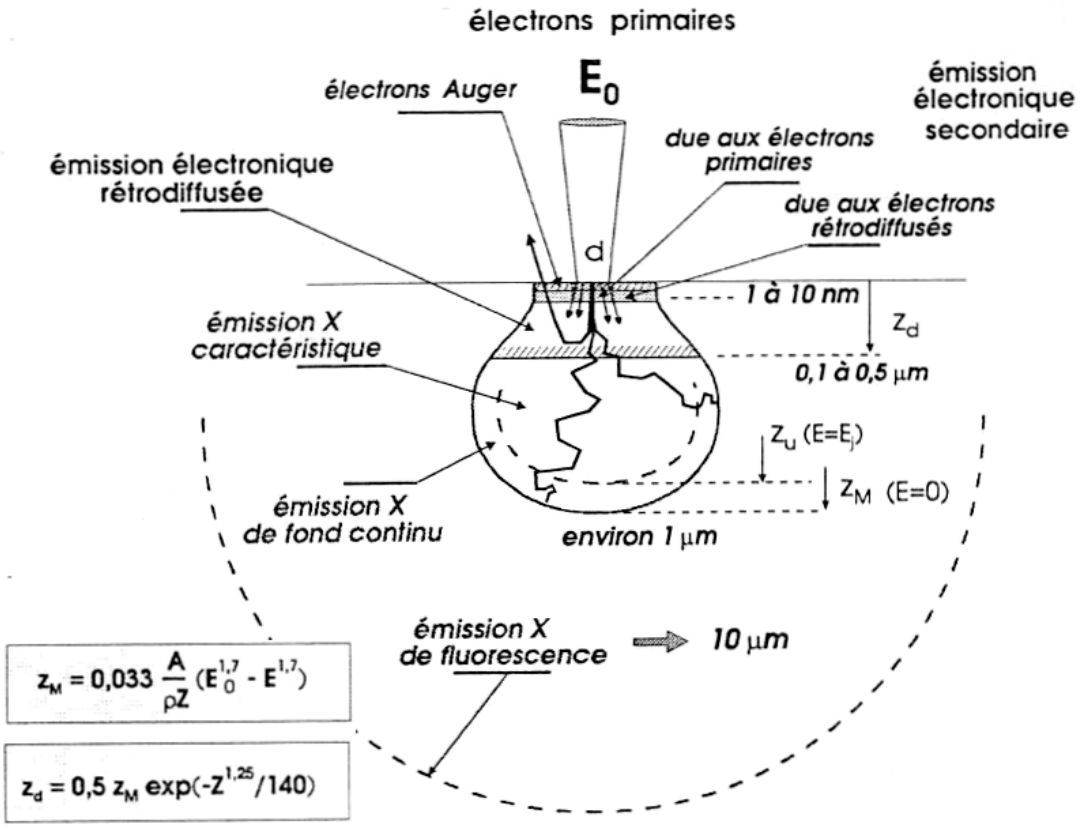


FIG. B.19 – Interactions électrons-matière : profondeur d'émission des principaux signaux secondaires. d est le diamètre du faisceau primaire. Pour chaque émission secondaire, il est primordial de connaître la dimension des zones analysées, les résolutions (latérales et en profondeur) que l'on peut obtenir et les limites de détection. La profondeur de pénétration des électrons primaires dépend principalement de leur énergie et de leur angle d'incidence, ainsi que de la nature de l'échantillon. La profondeur d'où provient l'information dépend de la nature des particules secondaires et, plus particulièrement, de leur libre parcours moyen. La dimension de la surface analysée peut être supérieure ou égale à celle du faisceau primaire. [24]

- la zone de création des photons (X, UV, visibles ou IR) ou des paires électrons-trous, qui occupe presque toute la poire d'interaction
- la zone d'échappée des électrons rétrodiffusés limitée à une profondeur qui dépend du numéro atomique du matériau (couramment 100 à 200 nm au-dessous de la surface)
- la zone d'échappée des électrons secondaires, qui ne dépasse pas une dizaine de nanomètres de profondeur.

Nous avons détaillé les électrons secondaires et rétrodiffusés en raison de leur fréquente utilisation en microscopie et de leur intervention importante en lithographie électronique. Les autres particules secondaires sont récapitulées dans la figure B.20 avec leur résolution et leurs applications. Généralement, l'énergie et la zone d'où les particules secondaires sont générées établissent la limite de résolution en microscopie et en lithographie (cf. B.15).

Type de collision	Effets	Résolution	Tension	Applications
ELASTIQUE	Electrons rétrodiffusés	10 à 20 nm	100V à 50kV	Imagerie Contraste chimique Effet de diffraction
	Electrons Auger	50 nm	qqkV à 30KV	Analyse de surface
	Emission de photons	1 µm		Cathodoluminescence Caractérisation des semiconducteurs
	Emission d'électrons secondaires	5 à 10 nm	100V à 50kV	Imagerie Contraste topographique
INELASTIQUE	Génération paire électron-trou			Contraste de potentiel Courant induit (EBIC)
	Electrons transmis			Etat cristallin - composition
	Electrons absorbés			Etat cristallin - composition
	Rayonnement de freinage entraînant l'émission de rayons X caractéristiques	1 µm	qqkV à 30KV	Microanalyse X

FIG. B.20 – Classification des différents événements intervenant lors de l'interaction faisceau d'électrons-matière dans un MEB [18, 25]

B.4.6 Simulation Monte Carlo

Une façon de reproduire fidèlement ces interactions est la modélisation par la méthode de Monte Carlo [23]. Cette méthode calcule les probabilités d'interaction afin de simuler les trajectoires des électrons énergétiques avec un solide. Elle permet ainsi de suivre la trajectoire d'un électron subissant des chocs élastiques et inélastiques. Chaque événement est tiré au sort, mais en respectant un modèle théorique. Pour les pertes en énergie, on utilise couramment le modèle de Bethe, dans lequel il y a une perte d'énergie continue le long du parcours. L'électron suit une succession de portions de droites entre les chocs élastiques. A chaque point de diffusion, on tire au sort un angle azimutal dans une distribution de probabilité qui prend en compte la section efficace de Rutherford. L'angle de Zénith est tiré au sort dans une distribution uniforme. La longueur du pas est également tirée dans une distribution uniforme centrée autour du libre parcours moyen calculé à chaque pas. La figure (B.21)montre le déroulement des séquences. [22, 26, 27]
Un logiciel de simulation des interactions électron-matière, CASINO (monte CArlo SImulation of electroN trajectory in sOlids), a été développé par D. Drouin et ses collaborateurs à l'Université de Sherbrooke [28]. Il permet la simulation de la trajectoire des électrons et la reconstitution des méthodes d'analyse utilisées dans les MEB.

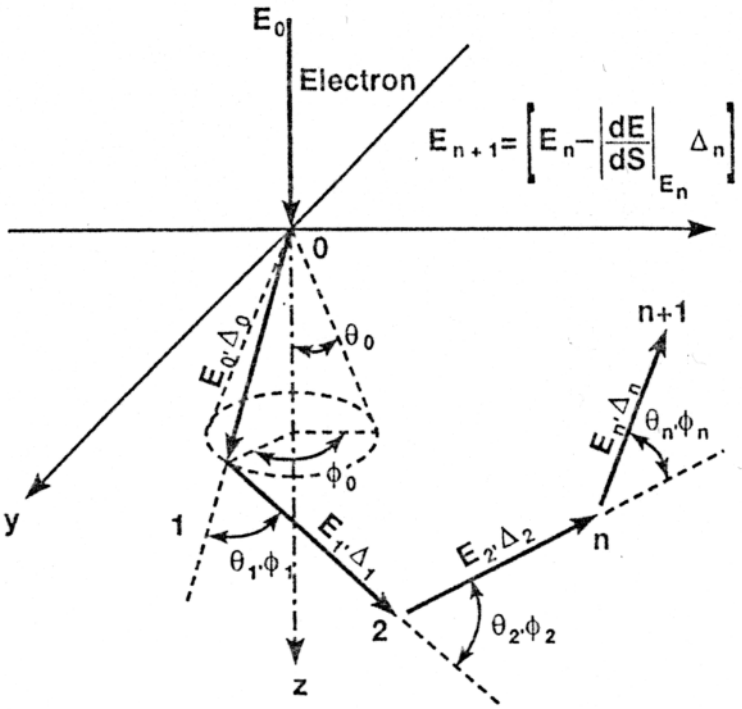


Fig. B.21 – Simulation de type Monte Carlo de la trajectoire d'un électron [?, 27]

B.5 Les détecteurs d'électrons secondaires

Dans le but de former une image, le MEB doit pouvoir recueillir des informations lors de l'exposition des échantillons au faisceau d'électrons. C'est le rôle du détecteur de convertir les radiations (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X) en un signal électrique pouvant être traité et amplifié par le système de contrôle du MEB. La microscopie électronique ne pourrait exister sans des détecteurs performants. Même avec une excellente colonne à électrons, si les signaux provenant de l'interaction des électrons énergétiques avec l'échantillon ne sont pas correctement détectés, il devient impossible d'effectuer une analyse. Les détecteurs doivent donc être en mesure de refléter la capacité des MEB actuels.

Les observations et les lithographies que nous effectuons se basent seulement sur les signaux provenant des électrons secondaires. Le détecteur le plus communément utilisé en microscopie est le détecteur Everhart-Thomley [1]. Ce détecteur est muni d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur. Le schéma du détecteur Everhart-Thomley est présenté sur la figure B.22. Le scintillateur est polarisé à une forte tension positive, autour de 12 kV, afin d'attirer de façon électrostatique les électrons secondaires émis lors de l'irradiation. Une cage de Faraday polarisée à environ 250 Volts entoure le scintillateur afin de ne pas faire dévier le faisceau d'électrons de la colonne. Ainsi, lorsqu'un électron énergétique frappe le scintillateur, plusieurs photons sont émis et conduits le long d'un guide d'onde optique jusqu'au photomultiplicateur. À leur tour, les photons frappent l'électrode du photomultiplicateur et engendrent la création d'électrons libres, d'où l'effet d'amplification.

Grâce au détecteur Everhart-Thomley, il est possible d'obtenir un gain très élevé, de l'ordre

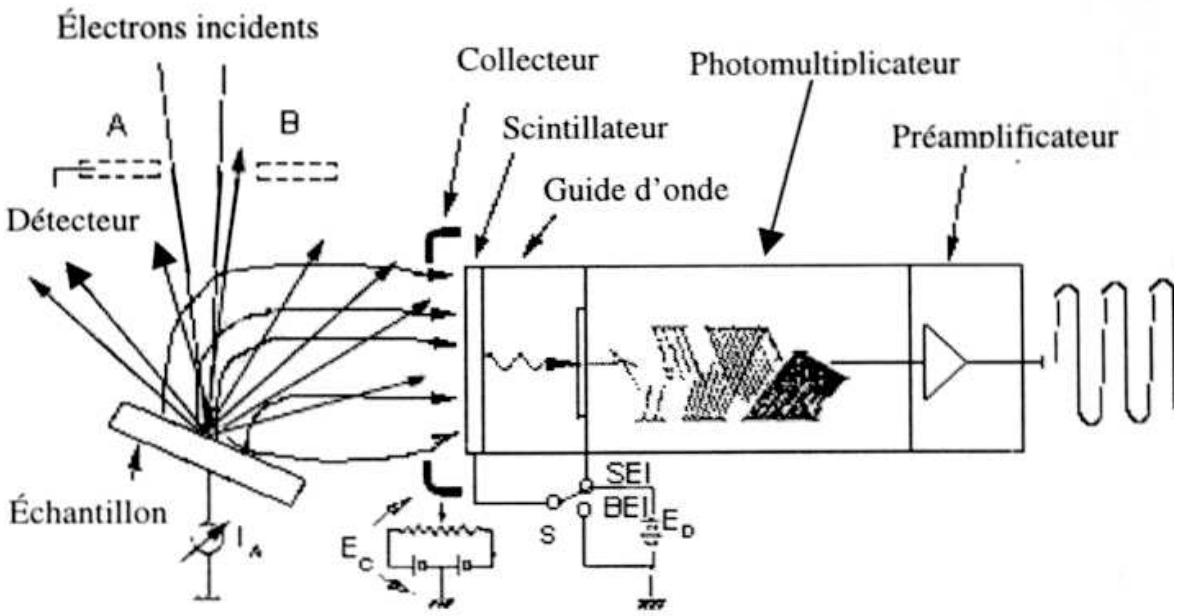


Fig. B.22 – Le détecteur Everhart-Thomley [1]

de 10^5 à 10^6, avec un rapport signal sur bruit élevé et une bande passante très large. Le détecteur Everhart-Thomley sert principalement à la détection des électrons secondaires, mais il peut également servir à la détection d'électrons rétrodiffusés. Toutefois, en mode électrons rétrodiffusés, son pouvoir de collection des électrons est très faible, de l'ordre de 1 à 10 %.
La grande majorité des images obtenues au MEB sont des images en mode électrons secondaires qui informe sur la topographie de l'échantillon avec une grande résolution. Les images en mode électrons rétrodiffusés permettent aussi d'obtenir de l'information utile (composition chimique simultanément à la topographie). En effet, en raison de leur énergie élevée, la dispersion des électrons rétrodiffusés est plus grande que celle des électrons secondaires. Ainsi, une image en électrons secondaires possédera la plupart du temps une meilleure résolution qu'une image en électrons rétrodiffusés.

On ajoute parfois sur certains appareils un second détecteur d'électrons secondaires de même type (Everhart-Thornley) pour voir l'objet sous un autre angle ou pour améliorer la résolution spatiale et en profondeur. Sur certains instruments à haute performance, ce second détecteur d'électrons est situé au-dessus de la lentille objective et permet d'améliorer dans certains cas la résolution spatiale. Ainsi, notre MEB, FEI FEG XL30S, est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires à travers la dernière lentille, appelé Through-the-Lens-Detector, d'où le nom de détecteur TLD. Ce détecteur est utilisé avec une lentille à immersion qui fournit une grande résolution spatiale, même pour un faisceau primaire de faible énergie (2 nm à 1 keV) [29]. Pour diriger les électrons secondaires émis vers le détecteur du type Everhart-Thornley, un champ de déflection électrostatique, perpendiculaire à l'axe optique, est créé. Ainsi, les électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon peuvent atteindre le détecteur comme il est illustré sur le schéma en coupe B.23 d'un détecteur TLD. Le signal recueilli est constitué presque uniquement

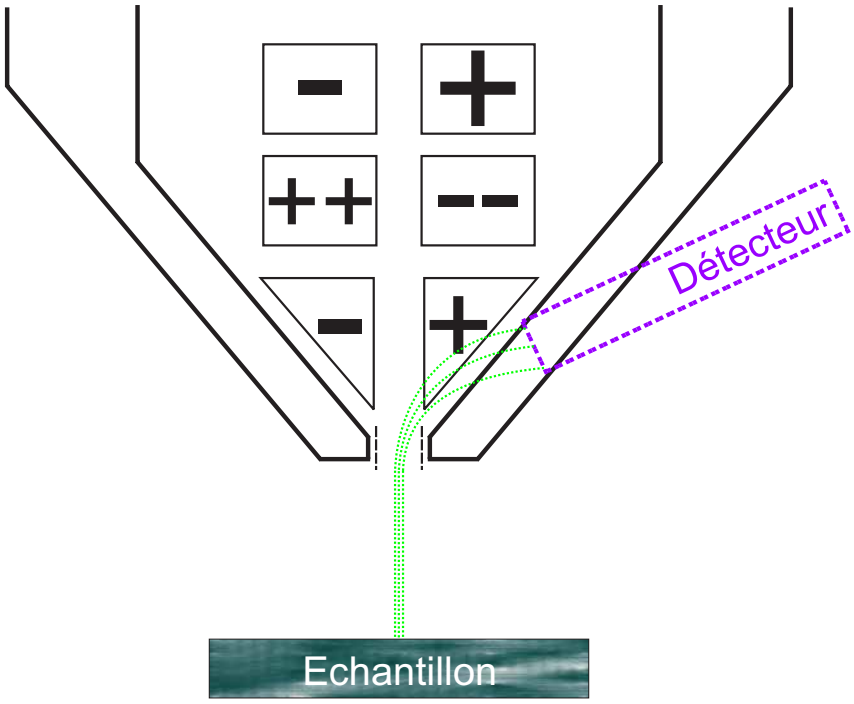


Fig. B.23 – Schéma d'un détecteur TLD [29]

d'électrons secondaires provenant d'une couche très superficielle et forme une image plus fine de la surface de l'échantillon. Ce détecteur permet ainsi, dans une majorité des cas, d'obtenir une meilleure résolution pour l'observation que la configuration classique. [6, 29, 30]

Dans le cadre de cette étude, seule la détection d'électrons secondaires nous intéresse. Cependant, chaque type de particule générée lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon correspond un détecteur adapté : cf. [6, 16, 31].

B.6 Le système de pompage

Pour éviter une oxydation de la source et émettre un faisceau stable, certains canons à électrons doivent fonctionner dans un vide très poussé (10^{-9} Torr[8]) obtenu à l'aide d'une pompe ionique. Le reste de la colonne d'un MEB nécessite aussi un vide poussé pour éviter que les électrons ne subissent des collisions avec des molécules parasites avant d'atteindre le matériau à exposer. Le vide nécessaire (au minimum 10^{-6} Torr[9]) est obtenu par un système de pompage secondaire comportant, soit une pompe à diffusion d'huile, soit une pompe turbo-moléculaire, couplé avec un système de pompage primaire, constitué par une pompe à palettes.
Toutefois, la nécessité du vide complique la caractérisation d'échantillons organiques (isolants). Si le vide au niveau du canon doit toujours être excellent, il est parfois intéressant de maintenir un vide moins poussé au voisinage d'un échantillon isolant (objet biologique...) pour pouvoir l'observer sans le métalliser en surface. Il existe donc des microscopes fonctionnant au niveau de l'objet «sous pression réduite» (désignés parfois par les acronymes anglais CP pour «Controlled Pressure» ou LV pour «Low vacuum») qui ne permettent que la formation d'images en électrons

[8] $\approx 10^{-7}$ Pa
[9] $\approx 10^{-4}$ Pa

rétrodiffusés, et des microscopes fonctionnant au niveau de la chambre sous pression quasi-atmosphérique d'air sec, humide ou de gaz neutre. Ils sont dits «environnementaux» et grâce à un détecteur d'électrons secondaires spécifiques (détecteurs Danitelos), ils permettent d'obtenir des images en électrons secondaires même à forte tension. [30].

Une contamination intempestive au carbone de l'enceinte et de la colonne provient de la présence de carbone dans l'huile de la pompe à diffusion, mais aussi, dans les matériaux organiques (résines...) constituants les échantillons. L'utilisation de pompes sèches (pompe turbo-moléculaire à roulement magnétique connectée à une pompe à membrane) et/ou d'un piège à azote liquide dans la ligne de pompage est préconisée pour diminuer ce problème gênant. La migration des espèces carbonées à l'intérieur de la colonne et sur les échantillons représente un problème pour les applications de microscopie, lithographie et caractérisation des matériaux. En effet, les molécules d'hydrocarbure se condensent sur la surface de l'échantillon exposée par le faisceau d'électrons [32] et sur les éléments de la colonne (encrassement des diaphragmes...). Cette contamination, aussi faible soit-elle, peut affecter la qualité de la lithographie ainsi que les performances des dispositifs électroniques et doit être considérée lors de l'analyse des échantillons. Elle peut néanmoins être nettoyée par simple chauffage de l'échantillon à $\sim 100^{\circ}$C [33], dès que possible.
Ce processus, s'il est bien maîtrisé, permet de réaliser des «lithographies par contamination» avec une haute résolution (*contamination lithography ou growth*) : formation de motifs composés de C sur la surface par condensation des contaminants via le faisceau [33, 34]. Cette technique a ensuite évolué pour permettre la formation de nanostructures dont la composition dépend du précurseur introduit dans l'enceinte : il s'agit du dépôt localisé par décomposition induite par le faisceau, EBID, pour *electron-beam-induced deposition* (cf. A.2.2) [35].

Bibliographie

[1] JEOL : A guide to scanning microscope observation. http ://www.jeol.com/sem/docs/index.html, 1999.

[2] Beauvais, Gauvin et Drouin : SEM techniques for materials characterisation. *SPIE Critical Review of Optical Science and Technology*, CR 69, 1997.

[3] Goldstein : *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis : a text for biologist, materials scientists, and geologists.* Plenum Press, 2nde édition, 1992.

[4] Champigny, Ruste et Vicario : Pratique du microscope électronique à balayage : optique électronique. Rapport technique, Association nationale de la recherche technique, 1985.

[5] Lindquist, Ratkey et Fischer : Do you have the right beam for the job ? *Research and developpment*, pages 91–98, 1990.

[6] Marchman : *Microlithography, science and technology : e-beam and proximal probe processes for nanolithography*, chapitre 12-Critical dimension metrology, page 645. Marcel Dekker.

[7] Hitachi : Instruction manual for model S-800 field emission scanning electron microscope, 1986.

[8] Lathus : La microscopie électronique à balayage : une technique devenue industrielle. *Microscopie*, 2000.

[9] Gesley, Hohn, Viswanathan et Wilson : A vector scan thermal field emission nanolithography system. *J.Vacuum Sci. Technol.*, B(6): 2014, 1988.

[10] Nakazawa, Takemura et Isobe : Thermally assisted field emission electron beam exposure system. *J.Vacuum Sci. Technol.*, B(6): 2019, 1988.

[11] Campbell : *The science and engineering of microelectronics fabrication*, chapitre 9-Nonoptical lithographic techniques. Oxford University Press, 1996.

[12] Rai-Chouhury, McCord et Rooks : *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*, chapitre 2. SPIE Optical Engineering Press, 2nde édition, 1997.

[13] Agius, Froment et col. : *Surfaces, interfaces et films minces : observation et analyse*, chapitre 2-Microscopie électronique. Dunod, 1990.

[14] Boersch : Experimentelle bestimmung der energieverteilung in thermisch ausgelosten elektronenstrahlen. *Z.Phys.*, 139: 115–146, 1954.

[15] Owen et Sheats : *Microlithography, science and technology : e-beam and proximal probe processes for nanolithography*, chapitre 6-Electron beam lithography systems, page 378. Marcel Dekker.

[16] Eberhart : *Analyse structurale et chimique des matériaux*, chapitre 2,7,8,9,10,20. Dunod, 1997.

[17] Chen : *Introduction to microlithography.* Harvard, 2003.

[18] Carcenac : Microscopie électronique à balayage. Rapport technique, CNRS-LAAS/TEAM, 2002.

[19] Stöcker, Jundt et Guillaume : *Toute la physique.* Dunod, 1999.

[20] Drouin : *Contributions à l'avancement de techniques de caractérisation de semiconducteur au microscope électronique à balayage.* Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 1998.

[21] Murray : *VLSI electronics microstructure science : beam processing technologies*, volume 21, chapitre 3-Electron beam processing, pages 115–156. Academic Press, 1989.

[22] Thompson, Willson et Bowden : *Introduction to microlithography*, chapitre 2-The lithographic process : the physics. ACS Professional Reference Book, 2nde édition, 1994.

[23] Kyser et Murata : Quantitative electron microscope analysis of thin films on substrates. *IBM J. Res. Develop.*, pages 352–363, 1974.

[24] Ruste : *Les interactions rayonnement-matière.* Cacemi-Cnam.

[25] Perrin : Microscopie électronique à balayage et microanalyse. *http ://www.cmeba.univ-rennes1.fr/niveau2/PagePrincipeMEB.htm*, 1990.

[26] Wittels : *Fine line lithography*, chapitre 1-Fundamentals of electron and x-ray lithography. North-Holland Publisher Company, 1980.

[27] Mailly : *Nanotechnologies et micromachines*, chapitre annexe 4-La lithographie par faisceau d'élecctrons. Masson, 1992.

[28] Drouin, Couture et Gauvin : Logiciel CASINO (monte CArlo SImulation of electroN trajectory in sOlids) : simulation des interactions électrons-résine-substrat. http ://www.gel.usherb.ca/casino/index.html, Université de Sherbrooke, 2002.

[29] Schönjahn, Humphreys, Kapper et Glick : Mapping potential differences at semiconductor junction by energy-filtered imaging in a SEM-FEG. http ://www.msm.cam.ac.uk/GaN.

[30] Paqueton : *Introduction à la microscopie électronique à balayage : présentation des appareils.* Cacemi-Cnam.

[31] Tholomier : Pratique du microscope électronique à balayage : détection des signaux. Rapport technique, Association nationale de la recherche technique, 1985.

[32] Joy : *Monte-Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis.* Oxford University Press, 1995.

[33] McCord et Rooks : *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*, chapitre 2. SPIE Optical Engineering Press, 1ère édition, 1997.

[34] Ennos : *Br. J. Appl. Phys.*, 4: 101, 1953.

[35] Liu, Mitsuishi et Furuya : Features of self-supporting tungsten nanowire deposited with high-energy electrons. *J. Appl. Phys.*, 96, 2004.

Annexe C

Principaux instruments de la microscopie en champ proche : STM et AFM

Sommaire

C.1 Microscope à effet tunnel (STM) **306**
C.2 Microscope à force atomique (AFM) **306**

Parmi les méthodes de microscopie par champ proche (SNOM, MFM,...), seul le STM et l'AFM sont abordés dans ce manuscrit de thèse. Ces méthodes permettent d'observer les surfaces mais aussi de les modifier (cf. annexe A). Cette annexe fournit une explication de leur principe de fonctionnement respectif.

C.1 Microscope à effet tunnel (STM)

Inventé en 1982 par Gerd Binnig et Heinrich Roher du Centre de recherche d'IBM à Zurich, le microscope à effet tunnel (STM, pour *Scanning Tunneling Microscope*) a bouleversé la façon de sonder (premier instrument permettant l'observation de surfaces avec la résolution atomique dans l'espace réel) et de manipuler la matière. Initialement conçu pour l'observation de structures à l'échelle atomique, il a permis à Donald Eigler et à Erhard Schweizer de déplacer des atomes de xénon un à un et de les arranger sur une surface de nickel pour dessiner le sigle IBM [1] [2]. Son principe est rapidement décrit dans le paragraphe suivant et par le schéma de la figure C.1.
A la surface d'un matériau conducteur, il existe un nuage d'électrons, caractérisé par une fonction d'onde dont la densité décroît exponentiellement avec la distance à la surface. Quand la pointe métallique effilée du STM et la surface conductrice sont suffisamment proches ($<$ 1 nm), leurs fonctions d'ondes électroniques évanescentes (nuages électroniques) se recouvrent. Les électrons n'ont pas pour autant l'énergie suffisante pour franchir la barrière énergétique, constituée par le vide séparant la pointe de la surface. L'application d'une tension V leur permet alors de la traverser par effet tunnel. Un flux d'électrons s'installe et produit un faible courant mesurable (10 pA à 10 nA), le courant tunnel I. Le fait que ce courant varie exponentiellement avec la distance d séparant la pointe de la surface, confère à cette technique une très grande sensibilité verticale : une variation de la distance d de 0,1 nm peut provoquer une variation du courant I d'un facteur 10, d'après l'expression $I \propto V \exp(- d \sqrt{W_s})$, W_s étant le travail de sortie. Un déplacement précis et faible de la pointe suivant les directions x, y et z est alors assuré au moyen d'un tripode de céramiques piézoélectriques (se déformant sous l'action d'une tension et inversement). La résolution verticale est donc déterminée par la stabilité de fonctionnement et la précision du mouvement en z. Une pointe fine dont l'extrémité n'est composée que d'un ou de quelques atomes suffit ensuite pour que le STM image la structure de la surface avec la résolution atomique. La résolution latérale dépend ainsi essentiellement de la qualité de la pointe (et de la distance à laquelle elle sonde l'échantillon).
Durant l'acquisition d'une image, la pointe balaye la surface à l'aide de l'élément piézoélectrique x-y et une boucle d'asservissement ajuste la hauteur de la pointe (piézoélectique z) pour maintenir le courant tunnel constant (densité électronique constante). Le signal de variation de la hauteur de la pointe forme alors l'image STM, représentation de la convolution des informations topographiques et électroniques de la surface. Il s'agit du mode à « courant constant », généralement utilisé. L'asservissement peut aussi faire en sorte de maintenir la hauteur de la pointe constante. L'image est alors obtenue à partir du signal de variation du courant tunnel. C'est le mode à « hauteur constante ».

C.2 Microscope à force atomique (AFM)

En 1986, l'AFM voit le jour grâce à G.Binnig, Quate et Gerber dans le cadre d'une collaboration entre IBM et l'université de Stanford. Tout comme le STM, le microscope à force atomique (AFM, pour *Atomic Force Microscope*) balaye une pointe fine pour sonder la morphologie de surface au moyen d'un tripode piezo-électrique (déplacement rapide et précis suivant les directions

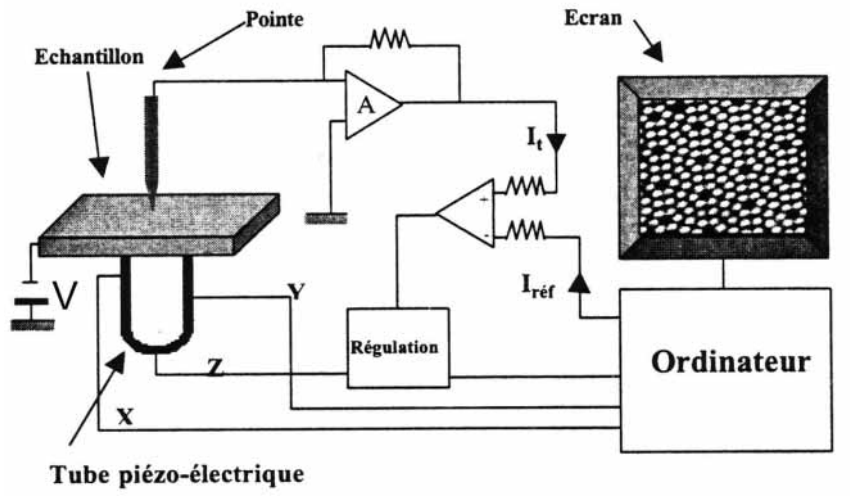


Fig. C.1 – Schéma du principe de fonctionnement du STM. [3]

x, y et z). Au lieu du courant tunnel, la grandeur caractéristique étudiée est la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon (majoritairement force inter-atomique). L'AFM peut ainsi être utilisé pour observer tout type d'échantillons : conducteurs, non-conducteurs (polymères, entités biologiques...). La pointe AFM est fixée à l'extrémité libre d'un cantilever (levier micro-usiné avec une faible constante de raideur, long de ~ 200 μm). Une céramique piézoélectrique, solidaire du cantilever, permet ainsi d'appliquer de très faibles forces sur la pointe (10^{-9} N) (mode « contact ») ou de la faire osciller (modes « non contact » et « tapping »). Durant l'acquisition de l'image, le mouvement du cantilever peut être mesuré (cf. figure C.2) :

- soit optiquement, en détectant la déviation d'un faisceau laser se réfléchissant sur le dos du cantilever au moyen d'une cellule photoélectrique à cadrans (méthode la plus répandue), ou par interférométrie.
- soit en utilisant un cantilever élaboré à partir d'un matériau piézoélectrique (méthode la plus élégante)
- soit électriquement, par effet capacitif
- soit grâce à l'association d'un STM placé au-dessus du cantilever (mesure du courant entre le cantilever et la pointe du STM)

Le signal obtenu permet alors de détecter le mouvement du cantilever et de réguler sa force, sa hauteur, sa déflexion ou son oscillation afin de former une image. Il existe trois principaux modes de fonctionnement pour l'AFM :

le mode « contact » ou mode répulsif. La pointe est à quelques angströms de la surface de l'échantillon (contact). Au cours du balayage de la surface, la variation des forces d'interaction (Van der Waals, électrostatiques, magnétiques, forces capillaires ...) entre la pointe et la surface entraîne une déformation du cantilever détectée par un des moyens indiqués ci-dessus. Le système de régulation agit alors pour maintenir constante durant le balayage soit la force pointe-échantillon (généralement en conservant la déflexion du cantilever constante par déplacement suivant z), soit la distance pointe-échantillon (en ajustant la force). Le premier cas est le plus utilisé, la mesure est plus longue (régulation par un mouvement en z) mais elle permet un bon contrôle de la force exercée sur l'échantillon par la pointe. La deuxième solution est plus rapide mais le risque d'endommager la pointe ou l'échantillon est

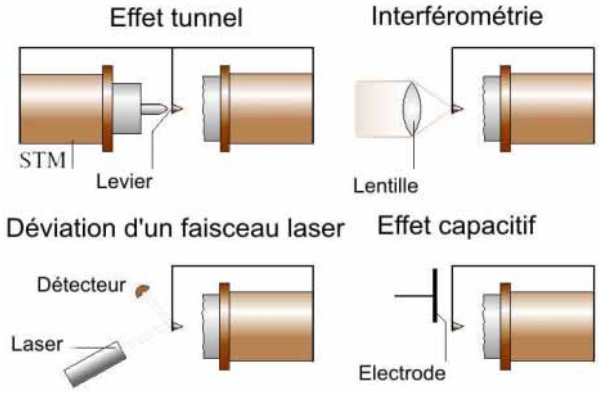


Fig. C.2 – Schéma des principaux systèmes pour mesurer la déflexion du cantilever. [4]

augmenté. Ce mode, utilisable à l'air, sous vide et en milieu liquide, permet l'observation de surface avec une résolution atomique et moléculaire. A l'air, une couche fine et homogène d'eau adsorbée à la surface peut perturber la mesure par l'intervention de forces capillaires dont l'intensité dépend de la distance entre la pointe et l'échantillon. Comme la pointe est très proche de la surface, elle a plus de risque d'être endommagée par l'échantillon et inversement. Par exemple, dans le cas de matériaux mous, la pointe subit des forces de cisaillement latéral qui perturbent fortement la mesure.

Les deux autres modes sont des modes dits oscillants.

le mode « non contact » ou mode résonnant Au moyen d'un élément piézoélectrique, le cantilever vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (50-500 KHz) avec une petite amplitude (< 1 nm). La pointe ne touche jamais la surface (distance 5 à 10 nm) et est sensible aux forces attractives à longues distances du type Van der Waals. Le gradient de ces forces modifie la constante de raideur du cantilever et décale donc sa réponse en fréquence (différemment en fonction de la hauteur de la pointe). La régulation agit alors sur le cristal piézoélectrique (distance pointe-échantillon) pour maintenir la fréquence de résonance ou l'amplitude des oscillations constante. La résolution latérale dépend généralement de la distance entre la pointe et l'échantillon. Les forces étudiées étant faibles et la pointe étant relativement éloignée de la surface, les mesures sont plus délicates, la résolution est moins bonne, mais la pointe subit moins de dommages comparés aux autres modes. La fine couche d'eau adsorbée sur la surface à l'air pose un véritable problème pour ce mode : le mode « contact » pénètre cette couche pour sonder la surface sous-jacente, tandis que le mode « non contact » observe la surface de cette couche liquide. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser ce mode sous vide. Le mode « non contact » est ainsi plutôt utile pour l'étude des forces d'interaction pointe-surface (nature et distribution) que pour l'étude topographique haute résolution.

le mode « contact intermittent » ou TappingMode Le cantilever oscille également à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, mais avec une plus grande amplitude que le mode précédent (5 - 25 nm), si bien que la pointe touche la surface lorsque cantilever est à son maximum d'élongation. Le système de déflexion du laser (ou autre) permet de mesurer l'amplitude RMS (Root Mean Square) des oscillations du cantilever modifiée par les forces d'interactions entre la pointe et la surface. Le système d'asservissement agit alors sur le piézoélectrique (z)(distance pointe-échantillon) pour maintenir cette amplitude constante.

Ce mode constitue une synthèse entre les modes « contact » et « non contact » en éliminant leurs inconvénients (respectivement, risque d'endommager la pointe ou l'échantillon et perturbation de la mesure par les forces latérales de cisaillement, résolution altérée par un éloignement de la pointe de la surface). Il permet d'obtenir des résolutions aussi bonnes qu'en mode contact, une très bonne qualité d'image et réduit les risques d'endommagement de la surface de l'échantillon.

Chaque mode de fonctionnement dispose d'une pointe adaptée. Les schémas de la figure C.3 résument le principe de fonctionnement d'un AFM ainsi que les types de forces étudiées suivant les 3 modes.

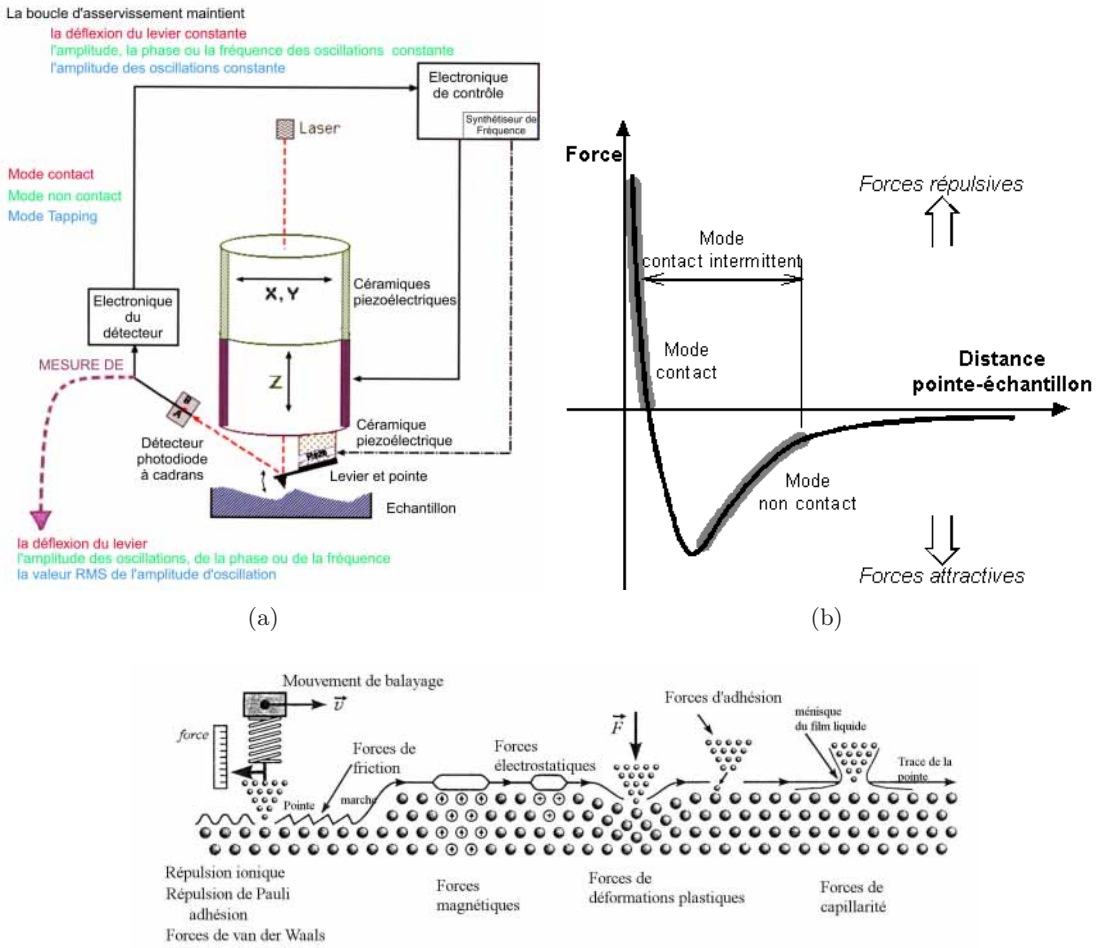


Fig. C.3 – (a) Schéma de principe de l'AFM montrant le fonctionnement dans les 3 principaux modes (b) Représentation de l'évolution des forces inter-atomiques en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon montrant les zones étudiées par les différents modes (c) Résumé des catégories de forces pouvant intervenir dans une mesure AFM [5].

Bibliographie

[1] Eigler et Schweizer : Positionning single atoms with a scanning tunneling microscope tip. *Nature*, 344: 524–526, 1990.

[2] Eigler, Lutz et Rudge : An atomic switch realized with scanning tunneling microscope. *Nature*, 352: 600–603, 1991.

[3] Cheikh-Rouhou : *Couches magnétiques épitaxiées sur surfaces vicinales de silicium : magnéto-optique linéaire et non-linéaire.* Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, *Orsay*, 2002.

[4] Bhushan : *Handbook of nanotechnology.* Springer, 2003.

[5] Amelinckx, Van Dyck, Van Landuyt et Van Tendeloo : *Handbook of microscopy - Methods II*, chapitre 2 - Scanning force microscopy, page 827. VCH, 1997.

Annexe D

Le bâti de croissance sous ultra-vide

Sommaire

D.1 Principe **314**
D.2 Description du bâti **314**
D.2.1 L'ultravide (UHV) 314
D.2.2 Chambre d'introduction 315
D.2.3 Chambre de croissance 316
D.3 Méthodes de caractérisation de surface **318**
D.3.1 RHEED 318
D.3.2 STM-AFM (cf. annexe C) 319

Ce bâti, équipé de techniques de caractérisations structurales (RHEED) et topographiques (STM, AFM : cf. annexe C) permet le recuit des échantillons et la croissance ainsi que l'étude in situ des surfaces durant les différentes étapes.

D.1 Principe

L'étude des surfaces impose des conditions rigoureuses en termes de propreté, de reproductibilité et d'ultravide. Il est nécessaire de pouvoir préparer et analyser in situ dans le même bâti expérimental tous les échantillons étudiés. Dans ce sens, le bâti sous ultravide (UHV, pour *Ultra High Vacuum*) doit être muni de tous les équipements nécessaires à la préparation (évaporateurs, canons à bombardements...) et à la caractérisation des surfaces (RHEED, STM...). A cela, il faut ajouter un ensemble de pompage et de refroidissement cryogénique permettant l'obtention et le maintien de l'ultravide dans l'enceinte. La technique de croissance par évaporation sous ultravide (épitaxie par jet moléculaire), initialement développées pour les semi-conducteurs, est aussi appropriée pour réaliser des nanostructures métalliques. Cette méthode consiste à évaporer un ou plusieurs matériaux dans une enceinte dans laquelle règne une très basse pression résiduelle de l'ordre de 10^{-10} Torr[1]. Dans ces conditions de pression, le libre parcours moyen des atomes est de l'ordre du km et donc très nettement supérieur aux dimensions de la chambre. Les atomes du matériau sont évaporés avec un certain flux linéaire vers le substrat dont la température est choisie. Ces très basses conditions de vide constituent un avantage supplémentaire. En effet, à ces pressions, on s'affranchit de la contamination de la surface par des impuretés qui génèrent des défauts lors de la croissance. Ce qui permet de caractériser les surfaces sans risque important de dégradation même lorsque le temps de mesure est relativement long. Le bâti d'évaporation sous ultravide entouré de ces moyens de caractérisation in situ représente donc un remarquable instrument pour l'étude des surfaces et de la croissance.

D.2 Description du bâti

La figure D.1 montre un schéma descriptif du bâti ultravide. L'enceinte a été conçue au laboratoire par R. Mégy et coll., et réalisée par la société Méca 2000 selon la technologie classique avec brides à couteaux. Cet ensemble qui a été amélioré au fil des années est maintenant constitué d'un sas pour l'introduction des échantillons, d'une chambre de dépôt, d'une chambre d'analyse de la surface permettant d'effectuer une étude topographique de la surface de l'échantillon par microscopies à effet tunnel et à force atomique, ainsi que d'une chambre à bombardement ionique prévue pour la préparation de surface. Le transfert des échantillons d'une enceinte à l'autre est assuré grâce à deux cannes coulissantes à couplage mécanique. La chambre de croissance est dotée d'une technique de caractérisation in situ : un système de diffraction d'électrons rapides (0-30 kV) sous incidence rasante (*Reflection High energy electron Diffraction*, RHEED) pour l'étude structurale des dépôts et de leur surface. Toutes ces parties du bâti sont placées sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-10} Torr lorsque les parois sont refroidies.

D.2.1 L'ultravide (UHV)

Le maintien d'une pression ultravide (10^{-10} Torr) durant l'étude d'une surface est une condition nécessaire à la réussite des expériences. En effet, une surface parfaitement propre va se recouvrir d'au moins une mono-couche de contaminant par seconde (si le coefficient de collage

[1] 1 Torr $\sim$ 133 Pascal

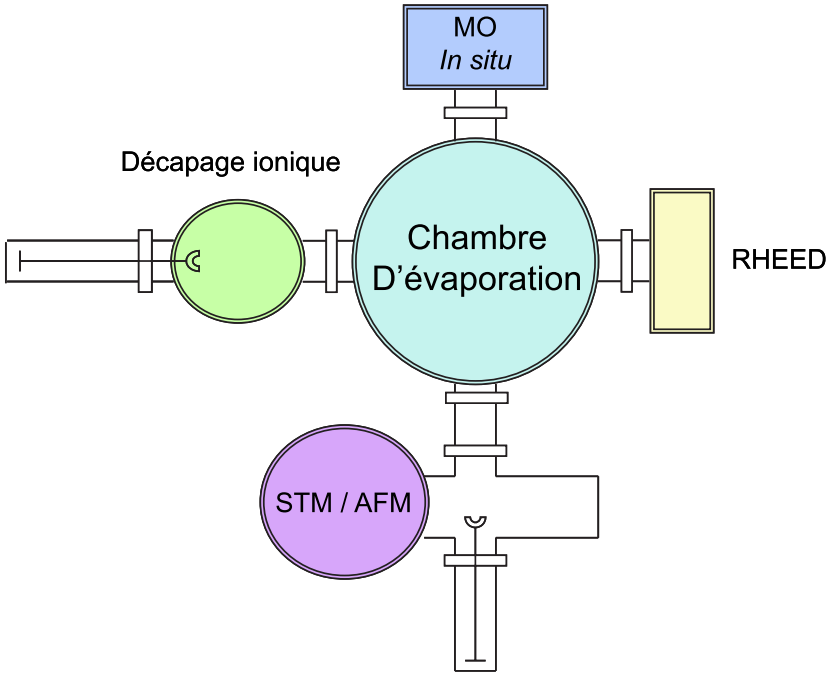


Fig. D.1 – Schéma de notre bâti de croissance sous ultravide.

est égal à 1), si la pression résiduelle dans l'enceinte est de l'ordre de 10^{-6} Torr. Pour garder une surface propre, il est nécessaire de diminuer cette pression jusqu'à une valeur qui n'excède pas 5.10^{-10} Torr pour éviter toute contamination significative pendant la durée de la croissance. L'enceinte a été spécialement conçue pour les très basses pressions (acier inoxydable amagnétique, joints métalliques et brides à couteau). L'obtention d'un bon vide réside dans la gestion de l'équilibre entre la vitesse de pompage et la vitesse de dégazage des parois de l'enceinte. En effet, les parois métalliques adsorbent de nombreuses molécules du gaz environnant (notamment de la vapeur d'eau) et les restituent durant le pompage. Afin de pouvoir atteindre des pressions de $^{-10}$ Torr en un temps raisonnable, il est nécessaire d'étuver le bâti pendant plusieurs heures afin de désorber les molécules qui se trouvent sur les parois.

D.2.2 Chambre d'introduction

Le sas d'introduction, de volume réduit ($\sim$ 1 L) et isolé par un système de vannes, se situe entre la chambre de dépôt et la chambre d'analyse, ce qui permet d'introduire les substrats nettoyés et de retirer les échantillons après le dépôt sans détériorer le vide dans l'ensemble du bâti. La fermeture du sas est assurée par une bride à couteau et un joint de cuivre, le vide est ainsi rapidement rétabli grâce à une pompe turbo-moléculaire qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-7} Torr. L'ensemble du bâti ne subit qu'une faible augmentation de pression lorsqu'on ouvre les vannes qui communiquent avec le sas. La très faible pollution par les éléments contenus dans l'air ambiant, tels que l'oxygène ou le carbone est rapidement pompée. Le sas est, en outre, équipé d'un filament de tungstène qui permet à la fois le chauffage des échantillons et le dégazage des pointes du microscope à effet tunnel. Un translateur associé à une rotation est utilisé pour déposer l'échantillon sur le support de la canne coulissante.

D.2.3 Chambre de croissance

Une fois l'échantillon introduit dans le sas (et le vide rétabli dans l'enceinte) on peut le transférer vers la chambre de croissance sur son porte-échantillon. La mesure de la pression (vide résiduel) est assurée par une jauge à ionisation (Méca 2000) et un spectromètre de masse quadripolaire (VG Fisons Instruments). La jauge de type Bayard-Alpert ($10^{-11} \leq P \leq 10^{-4}$ Torr) est placée au niveau des cellules d'évaporation. Son fonctionnement consiste à ioniser les molécules du gaz résiduel à l'aide d'électrons émis par un filament chaud. Ces molécules sont collectées par une anode et créent alors un courant proportionnel à la pression. Ce type de jauge est très précis, cependant, le filament chaud, très fragile, peut brûler en cas de remontée de la pression. C'est pourquoi elle est équipée d'une sécurité de fonctionnement qui l'arrête si la pression remonte dans le bâti. Le spectromètre de masse se trouve au niveau de l'échantillon et donne accès, en plus de la pression totale, aux pressions partielles des molécules du gaz résiduel. On l'utilise à la fois comme détecteur de fuite à l'hélium et comme instrument de contrôle du processus d'étuvage par analyse systématique de la composition du vide résiduel.

A. Porte-échantillon

Placé au centre de la partie supérieure de l'enceinte, le porte-échantillon peut se mouvoir en translation dans les trois directions (12,5 mm suivant x et y et 25 mm suivant z) et en rotation selon les angles theta et phi. La rotation theta = 360° se fait dans le plan horizontal et le basculement phi dans le plan vertical. Ainsi, le chargement de substrat correspond à la position theta =270° et phi = 0°. Enfin, la position theta =28° et phi = 90° correspond au dépôt des couches et aux mesures RHEED.

B. contrôle de température

Avant d'être introduits dans le bâti ultravide, les échantillons, dont la taille caractéristique, est de 5 mm par 10 mm sont montés sur un support (cf. figure D.2). Il existe 2 moyens de chauffer l'échantillon.

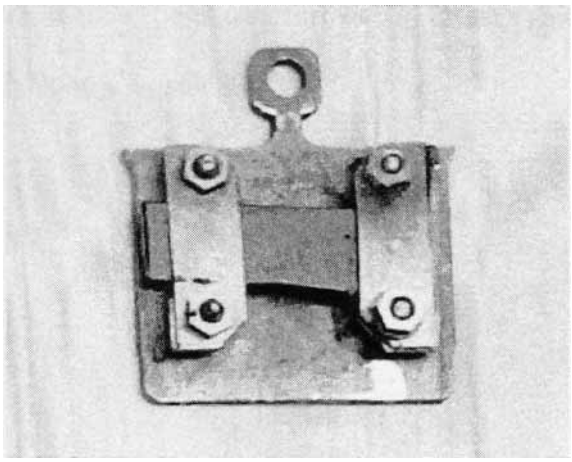
chauffage radiatif par l'arrière

Dans l'enceinte, l'échantillon sur son support est fixé sur un four constitué d'une structure en molybdène et d'un filament chauffant permettant d'atteindre des températures de 850°C. Deux thermocouples, l'un placé près du filament de W chauffant du four et l'autre en contact avec le bloc de molybdène, donnent une température au voisinage de l'échantillon. La température de l'échantillon peut être réglée à une valeur de consigne à l'aide d'un programmateur PID.
Ce chauffage est utilisé pour dégazer les échantillons et pour fixer la température du substrat lors de la croissance. Il ne suffit pas, par exemple, à désorber la couche de dioxyde de silicium qui nécessite une montée en température de 900-1000°C environ.

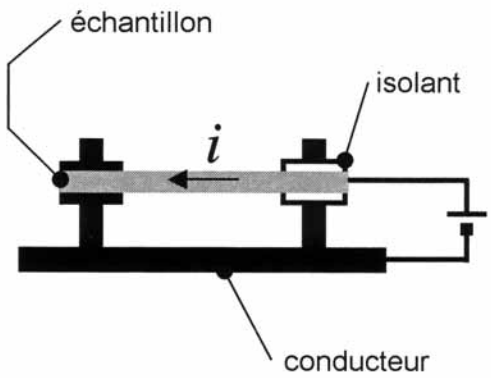
Chauffage par passage direct de courant

Pour chauffer l'échantillon à une température plus élevée tout en évitant les dégazages intempestifs qui peuvent provenir des parois de l'enceinte ou du porte-échantillon à cause de l'élévation de température, on fait circuler un courant dans l'échantillon. Cela nécessite un dispositif spécial. L'échantillon y est maintenu mécaniquement à ses extrémités par 2 plaques de tantale (cf. figure D.2(a)). Une des des plaques est isolée du reste du porte-échantillon par des céramiques (cf. figure D.2(b)). Le courant, amené sur cette plaque par l'intermédiaire d'un doigt en cuivre, traverse donc l'échantillon, ce qui a pour effet de le chauffer par effet résistif (cf. figure D.2(c)).

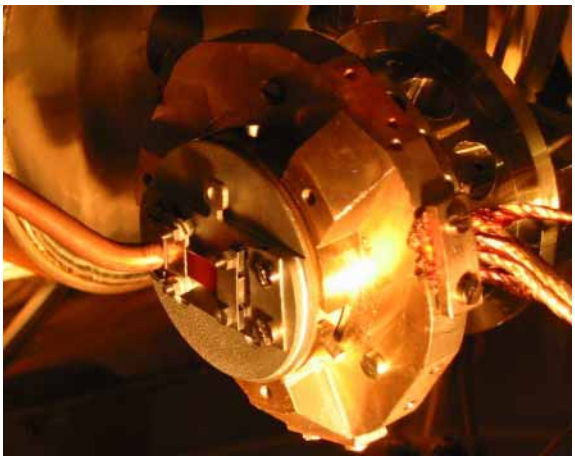
La température de chauffage dépend du courant fourni. Elle est mesurée avec un pyromètre infrarouge dans la gamme des 500°C - 1300°C, et présente une loi de comportement avec la puissance reproductible d'un échantillon de Si à un autre.



(a)



(b)



(c)

Fig. D.2 – (a) Echantillon monté sur le porte- échantillon utilisé pour le chauffage par passage direct de courant et son observation par STM. (b) Schéma en coupe transversale illustrant le chauffage par passage de courant avec ce porte-échantillon (c) Photo prise pendant le chauffage par passage de courant dans un échantillon de Si, celui-ci rougit.

C. Sources d'évaporation

Le bâti ultravide dispose de deux types de sources d'évaporation selon la nature des matériaux à évaporer :

- pour les matériaux à bas point de fusion (Au, Cu, ...), ils sont chauffés par effet Joule dans des évaporateurs. Il s'agit de creusets en alumine entourés de plaques métalliques pour le Cu, ou de nacelles en tungstène en forme de bateau pour l'Au au travers desquelles un courant de quelques centaines d'ampères circule.

– pour les matériaux à haut point de fusion tels que le Co ou le Pt, on utilise des canons à électrons. A la base du canon, un filament émet des électrons à l'aide d'une haute tension (10 kV), défléchis par un aimant permanent et dirigés latéralement par un champ créé par de petites bobines refroidies à l'eau. Le faisceau d'électrons vient bombarder la charge du métal à évaporer en un point d'impact précis. L'avantage de ce système est de présenter une surface fondue très peu étendue, moins longue à dégazer et qui, restant entourée par le matériau solide, ne nécessite pas de creuset réfractaire. Un refroidissement à l'eau et un écran cryogénique dans lequel circule de l'azote sont placés respectivement en dessous et au-dessus de la charge. Ils servent à minimiser l'échauffement de l'environnement et permettent un pompage local par condensation.

Le contrôle des épaisseurs déposées est possible grâce à une microbalance à quartz piézo-électrique (Leybold), située proche de l'axe entre l'échantillon et les sources. La fréquence de vibration de la microbalance diminue progressivement avec l'augmentation de sa masse provenant de l'épaisseur de métal déposé. Son étalonnage est effectué par la mesure ex-situ de l'épaisseur du métal déposé sur un échantillon test en utilisant la réflectométrie des rayons X en incidence rasante. Des caches mobiles en tantale, commandés par des bobines magnétiques, obstruent les flux d'évaporation pour chaque source séparément. Devant l'échantillon se trouvent trois autres caches. Le premier sert à masquer l'échantillon et à arrêter les flux provenant de toutes les sources. Les deux autres caches constituent une des spécificités de notre bâti. En effet, situés à 90° l'un de l'autre, on les déplace en cours de croissance pour masquer une partie de l'échantillon et faire des dépôts avec des épaisseurs en escalier ou en damier, ce qui permet de préparer sur un même substrat plusieurs échantillons exactement dans les mêmes conditions de dépôt.

D. Aide informatique au contrôle du dépôt

Le bâti ultravide est équipé d'un micro-ordinateur relié par des cartes informatiques (IEEE, 488, RS232) aux différents appareils de mesure et de contrôle. Ainsi, les paramètres tels que la vitesse de dépôts, l'épaisseur des couches et la pression dans l'enceinte sont directement suivies en cours de croissance grâce à un logiciel informatique en Turbo Pascal développé au laboratoire. en général, dans une procédure d'évaporation, on introduit au départ dans le programme les caractéristiques du dépôt : nature du métal à évaporer, nombre et épaisseur des marches constituant la couche. Il suffit ensuite de porter manuellement les cellules d'évaporation à des températures correspondant aux vitesses de dépôt souhaitées et de suivre les instructions du logiciel pour l'ouverture et la fermeture des caches. L'ordinateur enregistre au début et à la fin de la procédure tous les paramètres du dépôt.

D.3 Méthodes de caractérisation de surface

D.3.1 RHEED

La diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (*Reflection High Energy Electron Diffraction*, RHEED) est une technique de caractérisation bien adaptée à la croissance sous ultravide puisqu'elle s'effectue in-situ et en temps réel. Cela permet d'obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la morphologie et la structure cristalline des surfaces. Elle consiste à envoyer un faisceau d'électrons sensiblement parallèle et mono-énergétique, d'une énergie de quelques dizaines de keV sous une incidence rasante à la surface de l'échantillon (angle situé entre 1° et 5°). La profondeur de pénétration, qui dépend de l'angle d'incidence, est au maximum de quelques dizaines d'Angströms. Ce fait, le diagramme de diffraction obtenu par visualisation

des électrons diffractés sur un écran fluorescent est caractéristique de la structure de surface uniquement.
Cette technique de caractérisation est décrite en détail dans la Thèse de W. Cheikh-Rouhou (2002) ou dans des livres décrivant les méthodes de caractérisation de surface.

D.3.2 STM-AFM (cf. annexe C)

Le principe de fonctionnement de ces microscopies en champ proche est expliqué dans l'annexe C.
Dans la chambre d'analyse des surfaces, un microscope STM/AFM de marque OMICRON permet d'observer la surface des échantillons avec une pointe en W, obtenue par une attaque électrochimique (cf. figure D.3). L'échantillon est solidaire d'une céramique piézoélectrique autorisant des déplacements avec une résolution latérale proche de l'Angström. La platine du microscope est suspendue à quatre ressorts qui permettent d'amortir efficacement les vibrations extérieures. Un système d'amortissement par courant de Foucault est également présent pour s'affranchir des vibrations de hautes fréquences.

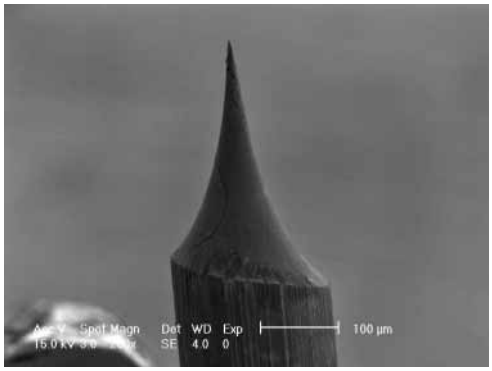


Fig. D.3 – Image MEB d'une pointe STM en tungstène réalisée par attaque électrochimique.

Annexe E

Procédures de nettoyage des substrats de silicium

Les substrats de Si subissent 2 nettoyages comme le montre la figure E.1. Un nettoyage au début du procédé et un autre entre la gravure RIE et l'introduction dans le bâti sous ultravide.

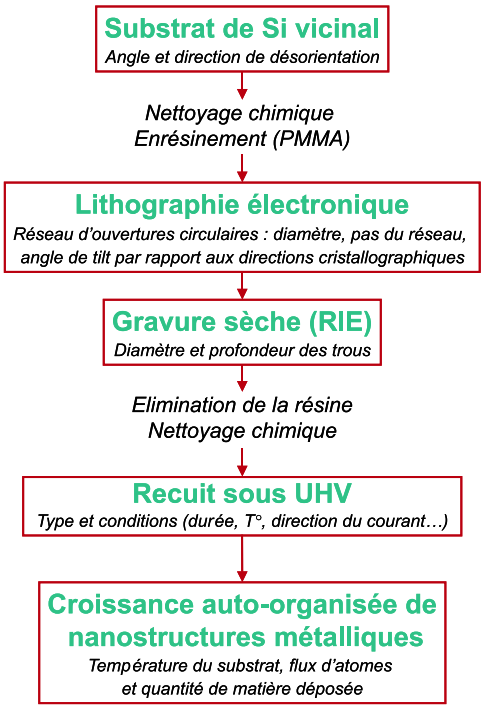
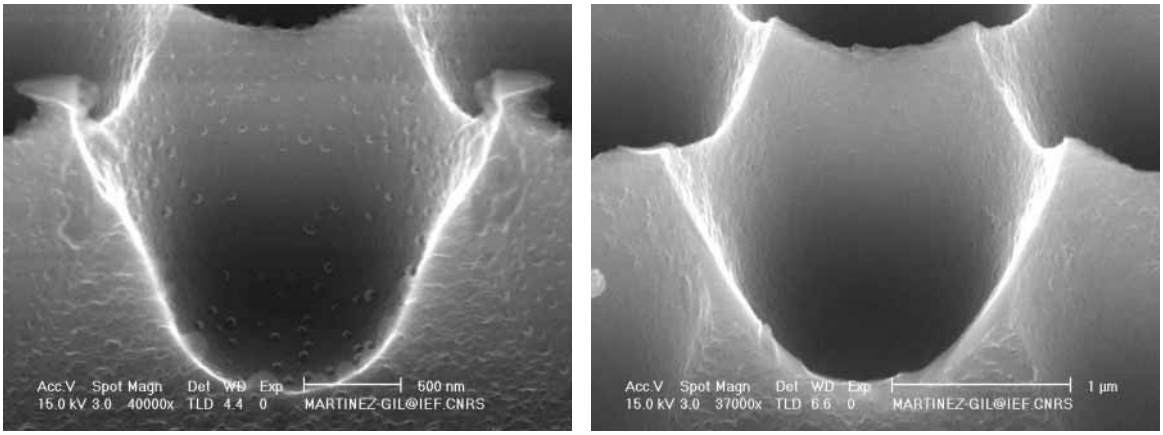


FIG. E.1 – Différentes étapes de la structuration des surfaces de Si pour la croissance auto-organisée de nanostructures d'Au.

Dans les 2 cas, nous avons tout d'abord utilisé une procédure, associant les étapes n° 1 et n° 2 décrites dans le tableau E.1, à l'issue de laquelle la surface de Si présente un oxyde propre, généré chimiquement. Bien que satisfaisante pour la 1ère étape de nettoyage en début de procédé, cette séquence de nettoyage n'a pas été suffisante pour retirer toute la contamination d'origine organique présente sur la surface après la litho-gravure. Il a donc fallut l'améliorer en la faisant précéder d'une étape éliminant ces composés organiques, l'étape n° 0 du tableau E.1. La figure E.2 montre l'efficacité de cette étape de nettoyage.

Comme discuté dans le chapitre 4, la couche d'oxyde propre généré à l'issue du nettoyage chimique (étape n° 2) nécessite une température élevée pour sa désorption dans le bâti sous ultravide, ce qui provoque la disparition des trous présents sur la surface. Afin de préserver les trous lors de cette étape, nous devions trouver une couche passivant la surface et dont la température de désorption serait plus basse. La désorption des atomes d'hydrogène de la surface de Si s'opérant à une température de 550°C environ, soit une température suffisamment basse pour éviter la disparition des trous, nous avons donc décidé de procéder à une hydrogénation de la surface, avec l'étape n° 3 décrite dans le tableau E.1 [1–4], avant l'introduction de l'échantillon dans le bâti. Ce nettoyage entre la litho-gravure et l'introduction dans le bâti est critique. Il doit supprimer tous les résidus de contamination et passiver correctement la surface avec des atomes d'hydrogène. C'est pourquoi, il nécessite l'association des 4 étapes du tableau E.1.

Nous avons optimisé l'étape n° 0 avec les conseils de M. Halbwax (membre de l'équipe SiGeC) [5] et à partir de données de la littérature [6–9]. Les étapes de nettoyage n° 1, n° 2 et n° 3 ont été mises au point par Vinh Le Thanh [10, 11] et l'équipe SiGeC de notre laboratoire [5, 12, 13].



(a) après litho-gravure (b) après litho-gravure et étape de nettoyage n° 0

Fig. E.2 – Photos MEB d'une section de trou (a) après litho-gravure : la surface présente une contamination (b) après litho-gravure et l'étape de nettoyage n° 0 : la contamination a été éliminée.

Produits utilisés	Conditions d'utilisation	Temps d'utilisation
0. Procédé pour retirer contamination organique		
Eau DI		5 min
$H_2SO_4 + H_2O_2$ (1:1)		10 min
Eau DI		5 min
$H_2SO_4 + H_2O_2$ (1:1)		10 min
Eau DI		5 min
1. Nettoyage organique- Dégraissage		
Nettoyage résine		
Eau DI		5 min
Acétone	ultrason	5 min
Eau DI		2 à 3 min
Acétone	ultrason	5 min
Elimination des contaminants organiques		
Ethanol	ultrason	2 à 3 min
Trichloréthylène	chaud (50°C)	10 min
Trichloréthylène	ultrason	10 min
Ethanol		qq secondes
Eau DI		qq secondes
Ethanol	ultrason	5 min
Eau DI		qq secondes
2. Attaque Acide		
Elimination des contaminants organiques et métaliques en surface		
HF+Eau DI	proportions (1:9)	30 à 45 secondes
Eau DI		5 à 10 secondes
$H_2SO_4 + H_2O_2$	proportions (3:1)	10 min
Eau DI		qq minutes
Elimination des contaminants profonds et des défauts		
HF+Eau DI	proportions (1:9)	30 à 45 secondes
Eau DI		5 à 10 secondes
HNO_3	chaud	10 min
Eau DI		qq minutes
Création d'une couche d'oxyde propre		
HF+Eau DI	proportions (1:9)	30 à 45 secondes
Eau DI		5 à 10 secondes
HCl+Eau DI+ H_2O_2	proportions (3:1:1)	10 min
Eau DI		qq minutes
3. Hydrogénation		
BHF	composition (7:1)	45 secondes
Eau DI		qq secondes
NH_4F	Si(111)	2 min
NH_4F	Si(100)	1 min
Eau DI	délicatement	trempage

Tab. E.1 – Recette des différentes étapes de la procédure de nettoyage. Eau DI signifie eau désionisée.

Bibliographie

[1] Allongue, Henry de Villeneuve, Morin, Boukherroub et Wayner : The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH_4F revisited. *Electrochimica Acta*, 45: 4591–4598, 2000.

[2] Muñoz, Moehring et Lohrengel : Anodic oxidation of chemically hydrogenated Si(100). *Electrochimica Acta*, 47: 2751–2760, 2002.

[3] Higashi, Chabal, Trucks et Raghavachari : Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface. *Appl. Phys. Lett.*, 56: 656, 1990.

[4] Sakaue, Fujiwara, Shingubara et Takahagi : Atomic-scale defect control on hydrogen-terminated silicon surface at wafer scale. *Appl. Phys. Lett.*, 78: 309, 2001.

[5] Halbwax : *Elaboration et caractérisation de couches de germanium épitaxié sur silicium pour la réalisation d'un photodétecteur en guide d'ondes.* Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, *Orsay*, 2004.

[6] Miki, Sakamoto et Sakamoto : Surface preparation of Si substrates for epitaxial growth. *Surf. Sci.*, 406: 312–327, 1998.

[7] Hayashi, Ohuchi, Miyano, Hokazono, Mizushima et Ohiwa : Influence of reactive ion etching applied to Si substrate on epitaxial Si growth and its removal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39: 4952–4958, 2000.

[8] Baudrant, Tardif et Wyon : *Caractérisation et nettoyage du silicium.* Hermes Science (*Lavoisier), 2003.*

[9] Bollani *:* Self-assembled monolayer (SAM) sensor realization on Si (001) : surface modification, film growth, SAM and Sensor characterization*. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et techniques de St Jérome, Marseille, 2000.*

[10] Le Thanh*,* Eddrief*,* Sébenne*,* Dumas*,* Taleb-Ibrahimi*,* Gunther*,* Chabal *et* Derrien *: Low temperature formation of Si(111)* 7×7 *surfaces from chemically prepared H/Si(111)-(*1×1*) surfaces.* Appl. Phys. Lett.*, 64: 3308, 1994.*

[11] Le Thanh*,* Bouchier *et* Hincelin *: Low-temperature formation of Si(001)* 2×1 *surfaces from wet chemical cleaning in* NH_4F *solution.* J. Appl. Phys.*, 87: 3700, 2000.*

[12] Yam *:* Croissance épitaxiale et propriétés optiques d'îlots quantiques auto-assemblées Ge/Si(001)*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, Orsay, 2001.*

[13] Nguyen *:* Epitaxie sélective et propriétés optiques, électriques des îlots quantiques de germanium sur silicium (001)*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, Orsay, 2004.*

Publications et communications liées à ce travail

Publications

- ▷ Au island growth on a Si(111) vicinal surface
  A. Rota, A. Martinez-Gil, G. Agnus, E. Moyen, T. Maroutian, B. Bartenlian, R. Mégy, M. Hanbücken, P. Beauvillain
  Surface Science 600 (2006) 1207-1212.
- ▷ Nano-patterned silicon surfaces for the self-organised growth of metallic nanostructures
  A. Martinez-Gil, A. Rota, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, E. Moyen, M. Hanbücken
  Supperlattices and Microstructures 36 (2004) 235-243.
- ▷ Comparison of structural re-organisations observed on pre-patterned vicinal Si(111) and Si(100) surfaces during heat treatment
  A. Kraus, H. Neddermeyer, W. Wulfhekel, D. Sander, T. Maroutian, F. Dulot, A. Martinez-Gil, M. Hanbücken
  Applied Surface Science 234 (2004) 307-312.

Conférences internationales

- ▷ STM study of Au islands on a structured Si surface (poster)
  G. Agnus, A. Fleurence, A. Martinez-Gil, A. Rota, E. Moyen, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Hanbücken
  Self-Organized Nanostructures Summer School, juillet 2005, Cargèse.
- ▷ Magnetic Nano-particles on vicinal Si(111) Substrates (poster)
  A. Fleurence, G. Agnus, A. Martinez-Gil, A. Rota, E. Moyen, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Hanbücken
  Self-Organized Nanostructures Summer School, juillet 2005, Cargèse.
- ▷ Nano-patterned silicon surface for the self-organised growth of magnetic and metallic nanostructures (poster)
  A. Martinez-Gil, A. Rota, E. Moyen, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Hanbücken
  E-MRS 2004 spring meeting, Mai 2004, Strasbourg.
- ▷ Comparison of structural re-organisations observed on pre-patterned vicinal Si(111) and Si(100) surfaces during heat treatment
  A. Kraus, H. Neddermeyer, W. Wulfhekel, D. Sander, T. Maroutian, F. Dulot, A. Martinez-Gil, M. Hanbücken
  The 9th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, (ICFSI-9), Septembre 2003, Madrid (Espagne).
- ▷ Uniaxial magnetic anisotropy in Au/Co/Au induced by the Si(111) vicinal substrate (communication orale)
  A. Martinez-Gil, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, A. Brun, W. Cheikh-Rouhou, J. Ferré, P. Georges, P. Gogol, M. Hanbücken, A. Stupakiewicz
  Magnetic and superconducting materials, Septembre 2003, Monastir (Tunisie).
- ▷ Nano-textured silicon surfaces for the self-organised growth of magnetic and metallic nanostructures (communication orale invitée)
  A. Martinez-Gil, B. Bartenlian, M. Hanbücken, P. Beauvillain, P. Gogol, F. A. d'Avitaya, D. Sander, F. Dulot, H. Neddermeyer
  Science des surfaces et des interfaces, Nano 2002, Octobre 2002, Porquerolles.
- ▷ Nano-textured silicon surfaces for the self-organised growth of magnetic and metallic nanostructures (poster)
  A. Martinez-Gil, B. Bartenlian, M. Hanbücken, P. Beauvillain, P. Gogol, F. A. d'Avitaya, D. Sander, F. Dulot, H. Neddermeyer
  Science des surfaces et des interfaces, Nano 2002, Octobre 2002, Porquerolles.

Conférences nationales

- ▷ Croissance auto-organisée de nanostructures sur surface de Si(111) texturée (article et poster)
  G. Agnus, A. Fleurence, A. Martinez-Gil, A. Rota, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain
  8ème Journées Nationales du Réseau Doctoral Microélectronique, Micro et Nanotechnologies (JNRDM 2005), 10-12 mai 2005, Paris.

- ▷ Nano-particules magnétiques sur substrat de silicium (111) vicinal (article et poster)
  A. Fleurence, G. Agnus, A. Martinez-Gil, A. Rota, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain
  8ème Journées Nationales du Réseau Doctoral Microélectronique, Micro et Nanotechnologies (JNRDM 2005), 10-12 mai 2005, Paris.

- ▷ Texturation de surface : préparation, élaboration et utilisation de gabarits pour la croissance auto-organisée (poster)
  A. Martinez-Gil, E. Moyen, A. Rota, H. Diesinger, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Hanbücken
  Journées Surfaces Interfaces, JSI 2004, Janvier 2004, Mulhouse.

- ▷ Preparation, elaboration and application of (nano)structured surfaces (poster)
  T. Maroutian, E. Moyen, W. Wulfhekel, D. Sander, A. Leycuras, M. Hanbücken A. Martinez-Gil, B. Bartenlian, P. Beauvillain
  Journées du Réseau Micro et Nano Technologies (RMNT), Novembre 2003, Lille.

- ▷ Plasmonique de réseaux de nanoparticules d'or sur silicium (poster)
  A. Lesuffleur, A. Martinez-Gil, B. Bartenlian, P. Beauvillain, P. Gogol
  Nanophotonique, Ecole de Physique, Juin 2003, Les Houches.

- ▷ Nanostructures métalliques magnétiques : préparation de surfaces de Si(111) texturées pour leur croissance auto-organisée (poster)
  A. Martinez-Gil, T. Maroutian, B. Bartenlian, M. Hanbücken, P. Beauvillain, P. Gogol, F. A. d'Avitaya, H. Neddermeyer
  Physique des surfaces et nanostructures - atelier de printemps, 25-31 mai 2003, Cargèse.

- ▷ Préparation de surfaces de Si(111) texturées pour la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques magnétiques(article et poster)
  A. Martinez-Gil, B. Bartenlian, M. Hanbücken, P. Beauvillain.
  6ème Journées Nationales du Réseau Doctoral Microélectronique, Micro et Nanotechnologies (JNRDM 2003), 14-16 mai 2003, Toulouse.

- ▷ Nanostructures métalliques pour l'étude de leurs propriétés optiques et magnétiques (poster)
  A. Martinez-Gil, A. Lesuffleur, P.-D. Szkutnik, B. Bartenlian, M. Hanbücken, P. Beauvillain, P. Gogol, F.- A. d'Avitaya,.A. Brun, P. Georges, J. Ferré
  13ème journée Nanotechnologie, 16 janvier 2003, Paris.

- ▷ Nano-texturation de la surface de silicium pour la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques magnétiques (poster)
  A. Martinez-Gil, B. Bartenlian, P.-D. Szkutnik, M. Hanbücken, P. Beauvillain, P. Gogol, F. A. d'Avitaya, D. Sander, F. Dulot
  9ème Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique, JNMO 2002, 29 septembre - 2 octobre 2002, Saint-Aygulf.

- ▷ Nano-texturation de la surface de silicium pour la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques magnétiques (communication orale)
  A. Martinez-Gil, B. Bartenlian, P.-D. Szkutnik, M. Hanbücken, P. Beauvillain, P. Gogol, F. A. d'Avitaya, D. Sander, F. Dulot
  GdR Nanoélectronique, journées Gravures, 10-12 juillet 2002, Nantes.

Diffusion de la connaissance

- ▷ A la recherche du " nano silico jardinage " : Comment préparer le " terrain " de silicium pour provoquer la " pousse " organisée de nanostructures sous une " pluie " d'atomes ?(poster)
  A. Martinez-Gil
  Doctoriales " Université Paris-Sud ", juin 2003, Dourdan.
- ▷ Préparation de surfaces de Si(111) texturées pour la croissance de nano-structures auto-organisées métalliques magnétiques (oral)
  A. Martinez-Gil, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Hanbücken
  Séminaire " doctorants " IEF, mai 2003, Orsay.

La sixième planète était une planète dix fois plus vaste. Elle était habitée par un vieux monsieur qui écrivait d'énormes livres.
«Tiens ! voilà un explorateur !» s'écria-t-il, quand il aperçut le petit prince.
Le petit prince s'assit sur la table et souffla un peu. Il avait déjà tant voyagé !
«D'où viens-tu ? lui dit le vieux monsieur.
– Quel est ce gros livre ? dit le petit prince. Que faites-vous ici ?
– Je suis géographe, dit le vieux monsieur.
– Qu'est-ce qu'un géographe ?
– C'est un savant qui connaît où se trouvent les mers, les fleuves, les villes, les montagnes et les déserts.
– Ça c'est bien intéressant, dit le petit prince. Ça c'est enfin un véritable métier !» Et il jeta un coup d'œil autour de lui sur la planète du géographe. Il n'avait jamais vu encore une planète aussi majestueuse.
« Elle est bien belle, votre planète. Est-ce qu'il y a des océans ?
– Je ne puis pas le savoir, dit le géographe.
– Ah ! (le petit prince était déçu.) Et des montagnes ?
– Je ne puis pas le savoir, dit le géographe.
– Et des villes et des fleuves et des déserts ?
– Je ne puis pas le savoir non plus, dit le géographe.
– Mais vous êtes géographes !
– C'est exact, dit le géographe, mais je ne suis pas explorateur. Je manque absolument d'explorateurs. Ce n'est pas le géographe qui va faire le compte des villes, des fleuves, des montagnes, des mers, des océans et des déserts. Le géographe est trop important pour flâner. Il ne quitte pas son bureau. Mais il reçoit les explorateurs. Il les interroge, et prend en note leur souvenirs.

Le Petit Prince, Antoine de Saint-Exupéry,
Extrait, © Éditions Gallimard.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur le développement d'une méthode novatrice de réalisation de nanostructures. Offrant la possibilité de nanofabrication au-delà des limites des techniques de litho-gravure (approche «top-down»), la croissance en mode tri-dimensionnel (approche «bottom-up»), qui se caractérise par la formation spontanée d'îlots à partir d'atomes déposés en surface, fournit des nanostructures avec d'excellentes qualités (résolution, interface). L'idée de ce travail a été d'étudier la structuration du substrat pour provoquer un arrangement périodique de ces îlots nanométriques avec une faible dispersion en taille. Cette pré-structuration est obtenue de façon "naturelle" à partir des marches des surfaces vicinales et de façon "artificielle" en imposant un motif périodique par litho-gravure. Nous avons élaboré des réseaux de trous sur des surfaces vicinales de Si(111) par lithographie électronique et gravure ionique réactive. Une optimisation des conditions de litho-gravure par plan d'expériences a permis de fabriquer des réseaux de trous de 40 nm de diamètre espacés de 40 nm, avec un facteur de forme supérieur à 1. La structuration de surface se poursuit par un recuit sous ultravide qui permet de réarranger la morphologie de celle-ci, notamment en ordonnant les marches suivant le réseau prédéfini par litho-gravure. Partant d'une surface avec des trous plus profonds et en procédant à son hydrogénation, l'optimisation de la durée et de la température de recuit permet d'éviter l'annihilation des trous avant le réarrangement total de la surface. Parallèlement à cela, il a fallut trouver les futures conditions de croissance permettant l'auto-organisation d'îlots d'or sur ces surfaces ainsi structurées. Pour cela, nous avons utilisé la surface «modèle» Si(111) désorientée de 2° vers [11-2] qui présente, grâce aux effets d'accumulation de marches (effets de «step bunching»), une structuration naturelle 1D avec une périodicité voisine de celle recherchée lors de la structuration artificielle. En ajustant le flux d'atomes et la température, c'est-à-dire la longueur de diffusion des ad-atomes d'or, nous avons obtenu un alignement d'îlots nanométriques le long des bords de marche de ces surfaces vicinales. Ceci est un premier pas vers la croissance auto-organisée en 2D, basée sur l'association des approches «top-down» et «bottom-up».

Mots-clés: nanotechnologie, lithographie électronique, gravure plasma, plan d'expériences, surface, structuration, croissance auto-organisée, dépôt d'Au sur Si, réseau de nanostructures

Abstract

The aim of this work is to obtain a very regular alignment of metallic nanostructures with high density and a narrow size distribution via a self-organised growth process. The method consists of combining microelectronic processes which will provide a periodic surface pattern, with self-assembled growth on the so-obtained surface. The structured surface serves as a template for the controlled positioning of the nanostructures. Concerning the silicon template preparation, the surface periodicity should be of the same order of magnitude as the atomic surface diffusion length used during subsequent growth. These surface patterns were obtained on vicinal silicon surfaces by optimising electron-beam nanolithography and reactive ion etching (design of experiments), to create arrays of nano-holes typically 40 nm in diameter with a 40 nm spacing. A subsequent sample annealing under ultrahigh vacuum conditions is studied in order to obtain a corrugated surface mimicking the lithography pattern. As a model system, the growth of Au on vicinal Si(111) surfaces has been chosen. After high temperature annealing, clean Si surfaces present arrays of straight step bunches each separated by 50 nm. We obtain the formation of Au islands on these step bunches during growth. Theses conditions can be applied to naturally and artificially nanostructured surfaces to obtain self-organized growth of Au nanostructures.

Keywords: nanotechnology, electron beam lithography, plasma etching, design of experiments, surface, structuration, self-organized, Au/Si growth, nanostructures array