



**HAL**  
open science

# Modélisation et Réalisation de Réseaux Sub-Longueur d'Onde:Application au Contrôle de la Réflectivité Large Bande, Large Incidence.

Renaud Bouffaron

► **To cite this version:**

Renaud Bouffaron. Modélisation et Réalisation de Réseaux Sub-Longueur d'Onde:Application au Contrôle de la Réflectivité Large Bande, Large Incidence.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008. Français. NNT: . tel-00353626v2

**HAL Id: tel-00353626**

**<https://theses.hal.science/tel-00353626v2>**

Submitted on 3 Mar 2009

**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.

# UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE AIX-MARSEILLE III

Faculté des Sciences et Techniques

École Doctorale Physique et Science de la Matière

## MODÉLISATION ET RÉALISATION DE RÉSEAUX SUB-LONGUEUR D'ONDE :

APPLICATION AU CONTRÔLE DE LA RÉFLECTIVITÉ  
LARGE BANDE, LARGE INCIDENCE.

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE

Discipline : Électronique, Optronique et Systèmes

présentée par

**RENAUD BOUFFARON**

Ingénieur de l'École Centrale Marseille

*Soutenue le 12 décembre 2008 devant le jury composé de :*

Pr Patrick Meyrueis  
Dr Christian Seassal

*Rapporteurs*

Dr Philippe Thony  
Dr Gérard Berginc  
Dr Philippe Masclet

*Examineurs*

Pr Ludovic Escoubas  
Dr Jean-Jacques Simon  
Dr Philippe Torchio

*Directeur de thèse  
Co-directeurs de thèse*



*« Lorsque les sciences dévoilent les secrets de la nature, ce que celle-ci perd de mystérieux, elle le gagne en merveilleux. »*

*Paul Carvel – Mots de tête*



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé entre les mois d'Octobre 2005 et Décembre 2008 au sein de l'équipe composants pour l'OPTOélectronique et la conversion PhotoVoltaïque (OPTO-PV) de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP). Pendant ces trois années, j'ai bénéficié d'une bourse DGA-CNRS. Je tiens à remercier en premier lieu le Professeur Rachid Bouchakour, directeur de l'IM2NP, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Ludovic Escoubas, Professeur à l'Université Paul Cézanne et à mes deux co-encadrants, Messieurs Jean-Jacques Simon et Philippe Torchio, tous deux Maîtres de Conférences à l'IUT de Mesures Physiques de Marseille. Travailler avec ces personnes a été à la fois très enrichissant scientifiquement et facile humainement grâce à leur bonne humeur et leur enthousiasme permanent. Je n'oublie pas que rien dans cette thèse n'aurait été possible sans leurs démarches et leurs initiatives qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Gérard Berginc, directeur de la recherche au sein de la société Thales Optronique, qui a été un interlocuteur très important tout au long de ces trois années. Chacune de nos nombreuses rencontres a été enrichissante et extrêmement constructive dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe Masclat, ingénieur civil DGA, ainsi que la Délégation Générale pour l'Armement pour leurs soutiens à ce programme de recherche. En effet, la DGA est à l'origine du financement de ce travail à travers un contrat Recherche Exploratoire et Innovation et est également le financier de ma bourse de thèse.

Ces trois années ont également été l'occasion de travailler et de collaborer avec des équipes de recherche extérieures. Je les remercie pour l'aide matériel et/ou scientifique qu'elles m'ont apportée. Je pense notamment aux Professeurs Marc Bendahan et Khalifa Aguir de l'équipe « Microcapteurs » de l'IM2NP (Marseille), à l'ensemble de l'équipe « Techno » de l'AIME (Toulouse) ainsi qu'à Madame Corinne Perret et Monsieur Patrick Schiavone du LTM (Grenoble) mais encore à Monsieur Stefan Enoch de l'Institut Fresnel (Marseille).

Durant la deuxième année de thèse, j'ai eu la chance d'encadrer le stage de Master I de Monsieur Kiroubanand Sankaran. Je le remercie pour son sérieux et son autonomie qui ont permis de rendre cette période très constructive et enrichissante pour nous deux.

J'exprime également mes remerciements au personnel scientifique et administratif du laboratoire IM2NP, et plus particulièrement de l'équipe OPTO-PV, que j'ai côtoyé quotidiennement avec plaisir dans une excellente ambiance.

J'adresse enfin mes remerciements à Caroline, ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements incessants.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Les antireflets en optique</b>	<b>3</b>
1.1 Positionnement du problème . . . . .	3
1.2 Antireflets en couches minces . . . . .	3
1.3 Antireflets structuraux . . . . .	5
1.3.1 État de l'art . . . . .	5
1.3.2 Les différents motifs . . . . .	8
1.4 Intérêts industriels . . . . .	10
<b>2 Conception et modélisation des microstructures</b>	<b>11</b>
2.1 Un problème de réseau . . . . .	12
2.2 Méthodes approchées de calcul des efficacités de diffraction . . . . .	14
2.2.1 La théorie du milieu effectif . . . . .	14
2.2.1.1 Calcul de l'indice effectif d'un réseau à 1 dimension . . . . .	15
2.2.1.2 Calcul de l'indice effectif d'un réseau à 2 dimensions . . . . .	16
2.2.2 Comparaison entre méthode rigoureuse et non rigoureuse . . . . .	17
2.3 Méthodes rigoureuses de calcul des efficacités de diffraction . . . . .	19
2.3.1 Méthode FDTD . . . . .	19
2.3.1.1 L'algorithme FDTD . . . . .	20
2.3.1.2 Mise en œuvre de la FDTD . . . . .	21
2.3.1.3 Environnement logiciel de la FDTD . . . . .	22
2.3.2 Méthode RCWA . . . . .	23
2.3.2.1 Formalisme de la méthode RCWA . . . . .	23
2.3.2.2 Le code utilisé . . . . .	24
2.3.3 Conclusion et comparaison . . . . .	24
2.4 Résultats des simulations numériques . . . . .	25
2.4.1 Motifs pointus bi-périodiques . . . . .	25
2.4.2 Motifs à méplats bi-périodiques . . . . .	26
2.4.3 Facteur d'échelle . . . . .	29
2.4.4 Multipériodicité . . . . .	29
2.4.5 Conclusion sur les résultats numériques . . . . .	31
2.5 Les diagrammes de bandes photoniques comme outils de compréhension . . . . .	32
2.5.1 Théorie des cristaux photoniques . . . . .	33
2.5.1.1 Cas simple de l'espace libre homogène . . . . .	34
2.5.1.2 Cas du milieu périodique . . . . .	34
2.5.2 Environnement logiciel pour le calcul des diagrammes de bandes . . . . .	36
2.5.3 Comparaison entre diagrammes de bandes . . . . .	38



2.5.4	Conclusion . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Réalisations d'antireflets microstructurés</b>	<b>41</b>
3.1	La gravure des matériaux cristallins . . . . .	41
3.1.1	La maille cristalline du silicium et du germanium . . . . .	41
3.1.2	Agents chimiques utilisés pour la gravure anisotrope . . . . .	43
3.1.2.1	Solutions de gravure du silicium . . . . .	43
3.1.2.2	Solutions de gravure du germanium . . . . .	44
3.1.2.3	Conclusion . . . . .	45
3.2	Les techniques de fabrication de structures sur silicium et germanium . . . . .	45
3.2.1	La gravure du silicium . . . . .	45
3.2.1.1	Les moyens technologiques . . . . .	45
3.2.1.2	Les premiers tests de gravure . . . . .	47
3.2.1.3	Le masque « Wagon Wheel » . . . . .	49
3.2.1.4	Conclusion . . . . .	51
3.2.2	La gravure du germanium . . . . .	51
3.2.2.1	La technique du « lift-off » . . . . .	51
3.2.2.2	Les moyens technologiques . . . . .	51
3.2.2.3	Les premiers tests de gravure . . . . .	53
3.2.2.4	Conclusion . . . . .	53
3.3	Réalisation d'antireflets sur silicium . . . . .	54
3.3.1	Motifs de période $P = 5$ micromètres . . . . .	54
3.3.2	Gravure TMAH, motifs de période $P = 1,5$ micromètres . . . . .	59
3.3.2.1	Premier lot d'échantillons . . . . .	60
3.3.2.2	Deuxième lot d'échantillons . . . . .	61
3.3.2.3	Troisième lot d'échantillons . . . . .	62
3.3.2.4	Conclusion sur l'exploitation des lots d'échantillons fournis par le LTM . . . . .	64
3.3.3	Gravure RIE, motifs de période $P = 1,5$ micromètres . . . . .	65
3.3.3.1	Quatrième lot d'échantillons . . . . .	65
3.3.3.2	Echantillons réalisés à l'AIME . . . . .	66
3.3.3.3	Conclusion . . . . .	68
3.4	Réalisation d'antireflets sur germanium . . . . .	69
3.4.1	Technique de gravure applicable aux motifs de période $P = 5$ micromètres . . . . .	69
3.4.2	Imagerie optique des motifs de germanium obtenus . . . . .	71
3.4.3	Conclusion . . . . .	72
3.5	Conclusion . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Caractérisations optiques des meilleurs antireflets structuraux</b>	<b>75</b>
4.1	Les outils de caractérisations . . . . .	75
4.1.1	L'ellipsomètre . . . . .	75
4.1.2	Le spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier . . . . .	76
4.2	Résultats des mesures optiques par spectrométrie FTIR . . . . .	79
4.2.1	Structures de période $P = 5$ micromètres . . . . .	80
4.2.1.1	Échantillon de germanium . . . . .	80
4.2.1.2	Échantillon de silicium . . . . .	80
4.2.2	Structures sur silicium de période $P = 1,5$ micromètres . . . . .	81
4.2.2.1	Structure obtenue par gravure TMAH . . . . .	82

---

4.2.2.2	Structure obtenue par gravure RIE . . . . .	82
4.3	Modélisations rigoureuses des structures et comparaisons . . . . .	84
4.4	Conclusion . . . . .	86
<b>Conclusion</b>		<b>89</b>
<b>A Description du procédé de nanoimpression</b>		<b>91</b>
<b>B Équipements de la salle blanche</b>		<b>95</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>97</b>



# Table des figures

1.1	Exemple d'un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés qui se déposent ensuite sur la surface des substrats. . . . .	4
1.2	Schéma représentant le principe a) de la centrifugation et b) du trempage pour la préparation d'un film mince par voie sol-gel. . . . .	5
1.3	Image MEB d'un œil de mite. . . . .	6
1.4	Image MEB de la surface microstructurée obtenue par Kanamori <i>et al.</i> [1]. Le réseau a pour période $150nm$ , et pour profondeur $350nm$ . . . . .	7
1.5	Image MEB de la surface microstructurée du diamant obtenue par Karlsson et Nikolaieff [2]. Le réseau a pour période $4\mu m$ , et pour profondeur $1,8\mu m$ . . . . .	8
1.6	Image MEB de la surface de l'œil de papillon. L'échelle correspond à $1\mu m$ [3]. . . . .	8
1.7	Vues d'une aile du papillon <i>Rothschildia Lebeau</i> et de la « fenêtre » transparente qui existe sur celle-ci [4]. . . . .	9
1.8	Image MEB d'une aile de cigale et de la structure à répliquer [5, 6]. . . . .	9
1.9	Image MEB d'une aile de cigale répliquée dans un polymère (PMMA) et obtenue à partir d'un moule en Or [6]. . . . .	9
2.1	Schémas du motif élémentaire pyramidal et des paramètres de celui-ci. . . . .	11
2.2	Schéma d'un réseau de diffraction avec la convention choisie pour la représentation des angles. . . . .	12
2.3	Remplacement d'un réseau périodique à 1 dimension par une couche mince d'indice effectif équivalent $n_{eff}$ . . . . .	15
2.4	Schéma de configuration d'un réseau à 2 dimensions. Le motif élémentaire est un pilier à base carrée. . . . .	17
2.5	Vue du profil de la structure dit de « Klopfenstein » [7]. . . . .	18
2.6	Réseau périodique à 1 dimension avec une structure pyramidale. . . . .	18
2.7	Schéma d'une période du motif pyramidal et de sa décomposition en empilement de couches minces. . . . .	18
2.8	Comparaison des facteurs de réflexion en incidence normale d'une structure à 1 dimension calculée par RCWA (méthode rigoureuse) et par la théorie de l'indice effectif EMT (méthode non rigoureuse). . . . .	19
2.9	Cellule de Yee de dimension $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ . Notons que les composantes du champ $\vec{H}$ sont calculées à des points décalés d'un demi pas spatial par rapport aux points de calcul des composantes du champ $\vec{E}$ . . . . .	20
2.10	Fenêtre d'édition caractéristique du logiciel FullWAVE®. . . . .	22
2.11	Fenêtre de calcul utilisée par le logiciel. . . . .	22
2.12	Fenêtre de simulation caractéristique du logiciel FullWAVE®. . . . .	22

2.13	Calculs rigoureux du facteur de réflexion de la structure défini par $P = 1\mu m$ , $T = 1\mu m$ et $M = 0,25\mu m$ . Ces calculs sont effectués via les méthodes FDTD et RCWA. . . . .	25
2.14	Facteurs de réflexion $R$ en incidence normale, en fonction de la longueur d'onde incidente pour différentes valeurs de hauteur $T$ de pyramide pointue. L'ensemble des autres paramètres est fixe. La période ( $P$ ) de la structure est égale à $1\mu m$ . . .	26
2.15	Facteurs de réflexion $R$ en incidence normale, en fonction de la longueur d'onde incidente. Pour chaque valeur de hauteur $T$ de pyramide ( $T \in [0,5; 0,75; 1] \mu m$ ), deux tailles de méplat $M$ sont simulées ( $M = 0\mu m$ et $M = 0,25\mu m$ ). Les autres paramètres sont fixes. La période $P$ de la structure est égale à $1\mu m$ . . . . .	26
2.16	Facteurs de réflexion $R$ en fonction de la longueur d'onde incidente. Pour chaque valeur de hauteur $T$ de pyramide ( $T \in [0,5 ; 0,75 ; 1] \mu m$ ), deux tailles de méplat $M$ sont simulées ( $M = 0\mu m$ et $M = 0,25\mu m$ ). Les autres paramètres sont fixes. (a) correspond à $P = 0,9\mu m$ . (b) correspond à $P = 1,1\mu m$ . (c) correspond à $P = 1,2\mu m$ . . . . .	27
2.17	Facteurs de réflexion $R$ en fonction de la longueur d'onde incidente pour deux valeurs de méplat ( $M = 0\mu m$ et $M = 0,25\mu m$ ). Les autres paramètres de la structure sont fixes : la période $P = 1\mu m$ , et la taille $T = 1\mu m$ . Toutes les valeurs de $M$ sont données en micromètre. (a) correspond à un angle d'incidence égal à $0^\circ$ . (b) correspond à un angle d'incidence égal à $30^\circ$ pour les polarisations TE et TM. (c) correspond à un angle d'incidence égal à $45^\circ$ pour les polarisations TE et TM. . . . .	28
2.18	Facteurs de réflexion $R$ en incidence normale de deux structures entre lesquelles il existe un facteur d'échelle égal à $1/2$ . . . . .	29
2.19	Vues en 3 dimensions du motif d'origine et du motif « multipériodique ». . . . .	30
2.20	Facteurs de réflexion $R$ en incidence normale, en fonction de la longueur d'onde incidente pour le « momomotif » caractérisé par $P = 1,2\mu m$ , $T = 1\mu m$ et $M = 0,5\mu m$ et le « multimotif » caractérisé par le « monomotif » surmonté d'une structure d'un facteur d'échelle égal à $M/2P$ . . . . .	31
2.21	Facteurs de réflexion $R$ en fonction de la longueur d'onde en incidence normale pour 4 structures différentes. . . . .	32
2.22	Facteurs de réflexion $R$ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence. La structure est définie par $P = 1,1\mu m$ , $T = 1,25\mu m$ et $M = 0,25\mu m$ . . . . .	32
2.23	Schéma des cristaux photoniques (a) 1D, (b) 2D et (c) 3D. Les différentes couleurs marquent des matériaux de permittivité différente. . . . .	33
2.24	Surface de dispersion conique d'un milieu homogène bidimensionnel. . . . .	35
2.25	Surfaces de dispersion d'un cristal photonique 2D à maille carrée (polarisation TE). . . . .	35
2.26	Schéma de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque d'un cristal photonique 2D à maille carrée. . . . .	36
2.27	Diagramme de bande d'un cristal photonique 2D à maille carrée (polarisation TE). . . . .	36
2.28	Diagramme de bandes photoniques d'un antireflet structural en silicium. Le motif correspond aux paramètres suivants : $P = 1\mu m$ , $T = 1\mu m$ et sans méplat ( $M = 0\mu m$ ). . . . .	37
2.29	Superposition du diagramme de bande et du facteur de réflexion de 3 structures de périodes et de tailles identiques, mais de méplats différents. (a) $M = 0\mu m$ , (b) $M = 0,25\mu m$ et (c) $M = 0,5\mu m$ . . . . .	40

3.1	Motif cristallographique du silicium et du germanium monocristallin. Il s'agit d'une structure de type « diamant », c'est à dire cubique face centrée avec deux atomes dans la base, situés en $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Chaque atome est relié à 4 voisins. . . . .	42
3.2	Vues orthogonales de la densité d'atomes des différents plans cristallins du silicium.	42
3.3	Schéma de la position des trois principaux plans ( $\{100\}$ , $\{111\}$ et $\{110\}$ ) de la maille cristalline du silicium. . . . .	42
3.4	Gravure anisotropique du silicium à travers un masque . . . . .	45
3.5	Vue des différentes phases successives à suivre pour la gravure anisotropique du silicium à travers un masque de silice. . . . .	46
3.6	Schéma du dispositif permettant la gravure du silicium au TMAH. . . . .	47
3.7	Mesure au profilomètre mécanique de l'épaisseur de la couche de résine protectrice.	48
3.8	Mesure au profilomètre mécanique de l'épaisseur de la couche d'oxyde (silice) protectrice. . . . .	48
3.9	Mesure au profilomètre mécanique de la profondeur de gravure obtenue dans le silicium. . . . .	49
3.10	Schéma représentant le masque « Wagon Wheel ». . . . .	49
3.11	Images MEB de plans de gravure obtenus avec un masque d'oxyde correctement aligné (a) ou non (b) selon le plan $\{111\}$ de la maille cristalline du silicium. . . .	50
3.12	Image MEB d'un bord de gravure avec la présence du masque de silice sur le dessus.	50
3.13	Etapes successives nécessaires au dépôt du masque de chrome sur l'échantillon de germanium par le procédé « lift-off ». . . . .	52
3.14	Schéma des différentes phases successives à suivre pour la gravure anisotrope du germanium en solution Kern à travers un masque de chrome. . . . .	52
3.15	Images MEB de plans de gravure obtenus avec un masque de chrome correctement aligné (a) ou non (b) selon le plan $\{111\}$ de la maille cristalline du germanium. .	54
3.16	Structure d'un masque de réseaux de carrés bi-périodiques de dimensions variables. Les valeurs correspondent à la période du motif sous-jacent. . . . .	54
3.17	Vue schématique et photographique de la zone du masque présentant un motif carré de période $P = 5\mu m$ . . . . .	55
3.18	Images au microscope optique de masques de résine trop insolé (a), pas assez développé (b) et enfin correct (c). (Les différences de teintes sont dues aux différents grossissements et à la présence d'un filtre ou non sur le microscope.) . . . . .	56
3.19	Vue au microscope optique d'un masque de silice composé d'un réseau de carrés de $5\mu m$ de période. . . . .	56
3.20	Profondeur de gravure par du TMAH du plan $\{100\}$ du silicium en fonction du temps. . . . .	57
3.21	Schéma explicatif du décollement du masque de silice sur silicium qui intervient lorsque la sous gravure est trop importante. . . . .	57
3.22	Images MEB d'un réseau de motifs pyramidaux dans le silicium de période $5\mu m$ et de hauteur environ $600nm$ . . . . .	57
3.23	Images MEB et AFM d'un réseau de motifs pyramidaux à base carrée dans le silicium de période $5\mu m$ et de hauteur environ $675nm$ . . . . .	58
3.24	Les salles blanches du LETI. . . . .	59
3.25	Image MEB d'un échantillon du lot n° 1. Il s'agit de plots carrés de $1 \times 1\mu m^2$ de silice sur substrat en silicium. La période du motif est de $1,5\mu m$ . . . . .	60
3.26	Images MEB des motifs gravés au TMAH sur un échantillon du lot n°1, avec un temps de gravure de $3min$ . Images réalisées au laboratoire (a) et au CP2M (b). .	61

3.27	Images MEB des motifs de silice sur silicium du second lot d'échantillon. (a) Vue d'ensemble. (b) Détails et dimensions. . . . .	61
3.28	Images MEB des motifs de silice sur silicium du lot n° 3. (a) Vue d'ensemble. (b) Détails et dimensions. . . . .	62
3.29	Vues au microscope optique d'échantillons du troisième lot après différentes durées de l'étape de gravure au <i>TMAH</i> ( $\times 1000$ ). (a) Après <i>60sec</i> . (b) Après <i>40sec</i> . . .	63
3.30	Vues au MEB d'un échantillon du lot n° 3 après les étapes de gravure au <i>TMAH</i> ( <i>40sec</i> ), et de suppression du masque de silice. (a) Vue d'ensemble. (b) Vue du détail. . . . .	63
3.31	Vues au MEB d'un échantillon clivé du lot n° 3, après les étapes de gravure au <i>TMAH</i> ( <i>40sec</i> ) et de suppression du masque de silice. . . . .	64
3.32	Image MEB des motifs de silice sur silicium d'un échantillon du lot n° 4. . . . .	66
3.33	Vues au MEB de deux échantillons du lot n° 4, après les étapes de gravure RIE et de suppression du masque de silice pour deux temps de gravure : (a) <i>10 mins</i> . (b)(c) <i>25 mins</i> . . . . .	67
3.34	Vues MEB de deux zones différentes d'un même échantillon après la gravure RIE ( $\times 4000$ ). Le masque de silice n'a pas encore été enlevé. . . . .	67
3.35	Vues MEB sur la tranche d'un échantillon après la gravure RIE. Le masque de silice n'a pas encore été supprimé. (a) $\times 33\,860$ . (b) $\times 11\,020$ . . . . .	68
3.36	Vues MEB de la zone n° 1 et n° 2 de l'échantillon après la gravure RIE et suppression du masque de silice. . . . .	69
3.37	Procédure de réalisation du masque de chrome sur Germanium. Technique de lift-off « simplifiée ». . . . .	70
3.38	Images au microscope optique du masque de résine sur germanium après développement de la résine ( $\times 1\,000$ ). . . . .	71
3.39	Vues MEB en différents endroits de la surface d'un échantillon de germanium gravé pendant 5 minutes par la solution Kern 1 : 1 : 1. . . . .	71
3.40	Vues MEB et AFM d'un échantillon de germanium gravé (toutes les échelles sont en $\mu m$ ). . . . .	72
4.1	Schéma de principe d'un ellipsomètre. . . . .	76
4.2	Photographie du FTIR Tensor 37 de marque Bruker utilisé. . . . .	76
4.3	Schéma du FTIR Tensor 37, faisceau IR, et les composants majeurs. A : Source infra-rouge, B : Trous d'ouvertures, C : Roue à filtres, D : Port de sortie (non utilisé), E : Séparatrice, F : Miroir mobile, G : Fenêtre du compartiment de l'échantillon (KBr), G' : Fenêtre optionnelle (non présente), H : Support d'échantillon, I : Détecteur. . . . .	77
4.4	Photographie et schéma du module additionnel au FTIR Tensor 37. Ce module permet de réaliser des mesures en réflexion. . . . .	77
4.5	Images MEB des structures caractérisées par spectrométrie FTIR. . . . .	79
4.6	Vue MEB de la structure sur germanium obtenue par gravure par la solution Kern. $P = 5\mu m$ . . . . .	80
4.7	Facteur de réflexion mesuré sur l'échantillon de germanium gravé par la solution Kern. $P = 5\mu m$ . . . . .	80
4.8	Vue MEB de la structure sur silicium obtenue par gravure au TMAH. $P = 5\mu m$ . . . . .	81
4.9	Facteur de réflexion mesuré sur l'échantillon de silicium gravé par TMAH et $P = 5\mu m$ . . . . .	81
4.10	Vue MEB de l'échantillon gravé par TMAH et $P = 1, 5\mu m$ . . . . .	82

4.11	Facteur de réflexion mesuré sur cet échantillon de silicium gravé par TMAH et $P = 1,5\mu m$ . . . . .	82
4.12	Vues MEB du résultat de gravure sèche de type RIE du silicium. Cette gravure laisse apparaître 2 zones distinctes en fonction de la qualité du masque de silice préalablement obtenu. . . . .	83
4.13	Mesure du facteur de réflexion R pour les 2 zones de l'échantillon de silicium obtenu par gravure RIE. $P = 1,5\mu m$ . . . . .	83
4.14	Modélisation FDTD de la structure pyramidale sur silicium. Il s'agit de la maille élémentaire à reproduire avec une période de $5\mu m$ selon les axes $\vec{x}$ et $\vec{y}$ . . . . .	84
4.15	Facteurs de réflexion R mesuré et calculé par FDTD pour la structure silicium pyramidale de $5\mu m$ de période. . . . .	85
4.16	Modélisation de la structure de la zone 1 et de la zone 2 par FDTD. Il s'agit de la maille élémentaire à reproduire avec la période indiquée selon les axes $\vec{x}$ et $\vec{y}$ . . . . .	85
4.17	Facteurs de réflexion R mesurés et calculés par FDTD. Les deux zones sont représentées. . . . .	86
A.1	Empilement des wafers dans la presse. . . . .	92
A.2	Duo substrat - résine avant la gravure plasma. . . . .	92
A.3	Substrat après la gravure plasma. . . . .	93
A.4	Images AFM des différentes étapes de la réplication de la structure 8 sided. . . . .	94
A.5	Images AFM des différentes étapes de la réplication de la structure 4 sided. . . . .	94
B.1	Photographie du MEB (JEOL JSM 5400). . . . .	95
B.2	Photographie de la tournette. . . . .	95
B.3	Photographie du photomasqueur UV (SET MA 750). . . . .	96
B.4	Photographie du bâti de gravure RIE (Technics Planar Etch). . . . .	96
B.5	Photographie de la hotte d'aspiration (ADS Laminaire). . . . .	96
B.6	Photographie du profilomètre (Tencor T11 Surface Profiler). . . . .	96





# Table des notations

---

$c = 299792458 m.s^{-1}$	Vitesse de la lumière dans le vide
$\lambda$	Longueur d'onde optique
$n_i$	Indice optique dans le milieu incident
$n_s$	Indice optique dans le substrat
$n_{silicium} = 3,42$	Indice optique du silicium pour $\lambda = 4\mu m$
$n_{germanium} = 4,02$	Indice optique du germanium pour $\lambda = 4\mu m$
$\epsilon$	Permittivité électrique
$\mu$	Perméabilité magnétique

---

$R$	Facteur de réflexion en énergie
$T$	Facteur de transmission en énergie

---

$P$	Période du motif pyramidal
$T$	Taille (profondeur) du motif pyramidal
$M$	Largeur du méplat du motif pyramidal

---

$\theta_i$	Angle entre la direction de propagation de la lumière incidente et la direction normale à l'interface
$\theta_m^r$	Angle du $m^{\text{ième}}$ ordre réfléchi par rapport à la normale
$\theta_m^t$	Angle du $m^{\text{ième}}$ ordre transmis par rapport à la normale
$TE$	Transverse Électrique : le champ électrique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence.
$TM$	Transverse magnétique : le champ magnétique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence.

---

$T_I$	Temps d'insolation de la résine
$T_D$	Temps de développement de la résine
$f$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{« Fill-factor » ou taux de remplissage en français.} \\ f = D_1/P \text{ dans le cas d'un réseau 1 D (voir 2.3(a), page 15).} \\ f = a^2/b^2 \text{ dans le cas d'un réseau 2 D (voir 2.4, page 17).} \end{array} \right.$

---

---

EMT	« Effective Medium Theory » ou théorie du milieu effectif en français.
RCWA	« Rigorous Coupled-Wave Analysis ».
FDTD	« Finite-Difference Time-Domain ».
MEB	Microscope Électronique à Balayage.
AFM	« Atomic Force Microscope » ou microscope à force atomique.
RIE	« Reactive Ion Etching » ou gravure ionique réactive.
CMOS	« Complementary Metal Oxide Semiconductor ». C'est une technique de fabrication de composant électrique faible consommation très répandue.

---

<i>KOH</i>	Hydroxyde de potassium.
<i>TMAH</i>	Hydroxyde de tetraméthylammonium.
<i>HF/NH<sub>4</sub>F</i>	Mélange d'acide fluorhydrique et d'ammonium fluoride en proportion 1 : 7.
<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	Acide phosphorique.
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	Eau oxygénée.
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</i>	Éthanol.
<i>CF<sub>4</sub></i>	Tetrafluorométhane.

---

IM2NP	Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence.
OPTO-PV	Composants pour l'optoélectronique et la conversion photovoltaïque.
LTM	Laboratoire des Technologies de la Micro-électronique, Grenoble.
AIME	Atelier Interuniversitaire de Micro-Électronique, Toulouse.
DGA	Délégation Générale pour l'Armement.
REI	Recherche Exploratoire et Innovation.

---

# Introduction

La thématique des antireflets de surface est un problème récurrent en optique. En effet, dès qu'un changement de milieu intervient dans le parcours d'une onde lumineuse, celle-ci ne traverse pas cette interface entièrement. Une partie de l'énergie incidente se trouve réfléchie et l'autre transmise. Cela a pour conséquence une perte par réflexion de l'intensité du signal qui peut s'avérer préjudiciable dans un grand nombre d'applications. Par exemple, dans les cas où le nombre de ces changements de milieu est important dans le montage optique (objectifs, système à lentilles multiples, ...), lorsque l'on cherche à détecter le plus bas niveau de signal possible (détecteur infrarouge par exemple) ou lorsque le but est de transmettre le niveau d'énergie le plus grand possible en minimisant les pertes par réflexion (Projet Laser Méga Joule par exemple).

Heureusement, il est possible de réduire, et parfois même fortement, ces pertes par réflexion en ajoutant à chaque changement de milieu un traitement antireflet. Ce traitement peut se faire par deux technologies bien distinctes : le dépôt de couches minces interférentielles d'une part et la structuration de l'interface d'autre part. Le dépôt de couches minces est le plus répandu pour réaliser des antireflets, mais certains antireflets par structuration de surfaces sont également utilisés, comme par exemple pour les cellules photovoltaïques sur silicium. Les deux techniques présentent chacune des avantages et des inconvénients, et le choix de l'une ou l'autre se fera en fonction de l'application visée.

Le but de ce travail a été d'améliorer des antireflets obtenus par micro-structuration sur des substrats semi-conducteurs à haut indice de réfraction. Ces antireflets doivent être efficaces pour des longueurs d'onde infrarouges.

Depuis plusieurs années, le laboratoire IM2NP, plus particulièrement l'équipe OPTO-PV, et l'entreprise Thales Optronique S.A. collaborent dans le but d'étudier le comportement de ces antireflets. Les résultats préliminaires de ces travaux laissaient apparaître que des dispositifs performants pouvaient être réalisés sur de grandes surfaces et de façon peu onéreuse. Cette thématique de recherche s'est avérée être également un axe de recherche pour la DGA<sup>1</sup>, ce qui a permis de conclure le contrat REI<sup>2</sup> n°05.34.14. La DGA a également financé la bourse de thèse dont j'ai bénéficiée.

Les objectifs de ce travail sont donc la mise au point, depuis la conception et la modélisation, en passant par la réalisation, jusqu'à la caractérisation, de surfaces antireflets micro-structurées dont les dimensions sont plus grandes que celles imposées par la théorie de l'homogénéisation et qui présentent néanmoins des performances très intéressantes dans le domaine des longueurs d'ondes infrarouges.

Le premier chapitre présente un état de l'art des antireflets en optique. Les deux techniques que sont le dépôt de couches minces et la microstructuration de surface sont présentées. Cette

---

<sup>1</sup>Délégation Générale pour l'Armement

<sup>2</sup>Recherche Exploratoire et Innovation

deuxième méthode, qui concentre toute notre attention, est plus largement développée. La découverte de cette méthode d'abord observée sur des insectes, en passant par les différentes théories qui tentent d'apporter une explication à cet effet, sont exposées. Les principaux résultats de modélisation numérique déjà existants sont ensuite discutés ainsi que les résultats expérimentaux obtenus. Enfin, l'intérêt que peut porter le monde industriel à cette technologie est brièvement abordé.

Au chapitre 2, nous décrivons les méthodes et les codes de calcul qui nous ont permis d'effectuer les modélisations numériques des micro-structures étudiées. Étant confronté à un problème de type « réseau », il s'agit pour nous de calculer les efficacités de diffraction dans chacun des ordres diffractés. Pour cela, il y a deux méthodes possibles : les méthodes de simulations rigoureuses et celles approchées (et donc soumises à des approximations). Ces méthodes sont présentées et comparées sur un exemple commun correspondant aux motifs qui nous intéressent. Nous détaillons ensuite ces structures et exposons les principaux résultats que les modélisations nous ont permis d'obtenir. Enfin, ce chapitre présente une première explication des résultats numériques précédemment obtenus. Cette tentative de compréhension des phénomènes est réalisée grâce à l'utilisation et à l'interprétation des diagrammes de bandes photoniques déduits de la théorie des cristaux photoniques.

Dans le chapitre 3, nous détaillons les techniques expérimentales qui ont été étudiées, réalisées puis utilisées dans le but de produire les micro-structures souhaitées. Dans un premier temps, nous présentons la structure cristalline des matériaux semi-conducteurs que nous graverons ensuite par gravure humide. Les techniques de gravure sur silicium puis sur germanium sont ensuite décrites et testées. Après validation de ces techniques de fabrication, nous présentons les collaborations et les moyens mis en œuvre pour obtenir expérimentalement les structures désirées. Ces structures sont réalisées sur silicium et germanium.

Enfin, le chapitre 4 est consacré aux caractérisations optiques des structures précédemment obtenues. Une présentation de la technique et des matériels employés est faite. Les mesures du facteur de réflexion des structures les plus intéressantes sont alors présentées. Nous avons également réalisé une modélisation de certaines des structures réalisées expérimentalement, dont nous avons calculé le facteur de réflexion par une méthode numérique rigoureuse. Enfin, une comparaison entre les résultats obtenus numériquement et les mesures expérimentales est décrite.

---

# Chapitre 1

## Les antireflets en optique

### 1.1 Positionnement du problème

En optique, chaque milieu homogène peut être caractérisé par son indice de réfraction  $n$ . Cette valeur est définie comme étant le rapport entre la vitesse de propagation de la lumière dans le vide ( $c$ ) et la vitesse de propagation de la lumière dans le milieu considéré ( $V$ ) (1.1).

$$n = \frac{c}{V} \quad (1.1)$$

Lorsqu'un rayon lumineux change de milieu, il doit traverser une interface qui délimite géométriquement les volumes définis par deux indices de réfractons différents  $n_1$  et  $n_2$ . Cette traversée s'accompagne d'une redistribution de l'énergie incidente en deux grandeurs différentes : l'énergie du ou des rayons réfléchis et l'énergie du ou des rayons transmis.

Dans le cas d'une interface parfaitement plane, et si le rayon incident est perpendiculaire à la surface, alors le terme  $R$  correspondant au facteur de réflexion en énergie et le terme  $T$  au facteur de transmission en énergie, sont donnés par les équations de Fresnel (1.2).

$$\begin{cases} R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \\ T = 1 - R = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \end{cases} \quad (1.2)$$

Il est donc évident que dès qu'il y aura un contraste d'indice entre deux milieux, il y aura une perte d'énergie par réflexion. Plus ce contraste d'indice sera important, plus la perte par réflexion sera importante. Depuis maintenant un grand nombre d'années, de nombreux laboratoires et industriels de l'optique ont cherché le meilleur moyen pour réduire ces réflexions, nuisibles dans beaucoup d'applications de l'optique moderne. Deux techniques sont nées de ces recherches : les antireflets obtenus par dépôt de couches minces et ceux obtenus par structuration de l'interface. Ce sont ces derniers qui font l'objet de notre étude.

### 1.2 Antireflets en couches minces

Les antireflets en couches minces sont constitués de couches successives qui s'intercalent entre le milieu incident et le substrat. Cette méthode est qualifiée d'interférentielle car elle est basée sur les interférences entre les ondes transmises et réfléchies qui vont apparaître à chaque interface.

Dans le cas d'un antireflet, ces interférences permettent de « détruire », par interférences destructives, les ondes qui participent à la réflexion et de « construire », par interférences constructives, celles qui participent à la transmission. Le professeur Angus Macleod [8] a écrit un ouvrage qui fait référence dans le domaine des couches minces optiques.

Cette technique est très utilisée dans le traitement des verres d'optique pour l'obtention de filtres passe bande, passe haut ou passe bas. On retrouve couramment ces traitements sur les verres de lunettes, les lentilles des objectifs,... Les avantages de cette méthode sont que l'on peut réaliser des filtres avec de très bonnes sélectivités. Néanmoins, le nombre de couches nécessaires est souvent important, ce qui limite le champ d'application aux courtes longueurs d'ondes (spectres ultraviolet, visible et proche infrarouge) car elles nécessitent des couches plus fines. Cette technique impose aussi le dépôt de matériaux haut et bas indices de réfraction. Mais il n'existe pas toujours des matériaux qui possèdent les indices théoriques souhaités permettant de réaliser la fonction visée. Enfin, le dépôt des couches se fait une à une, ce qui demande une grande précision sur le contrôle des épaisseurs et impose donc le plus souvent une mesure optique en continu pour contrôler les phases de dépôt successives. Une technique couramment utilisée pour obtenir ces couches est la pulvérisation cathodique. Elle consiste à bombarder une cible par des ions, à arracher les atomes de la cible et à les déposer sur le substrat. Dans le cas de la figure 1.1, montrant de façon simplifiée le principe de cette technique, les ions argon positifs, créés par l'excitation haute tension, sont accélérés vers la cathode et arrachent de la cible les composés qui vont se déposer sur la surface des substrats. Il existe de nombreux dérivés de cette technique qui peuvent améliorer le dépôt de matière en assistant par exemple le déplacement des ions. On parle alors de pulvérisation cathodique assistée.

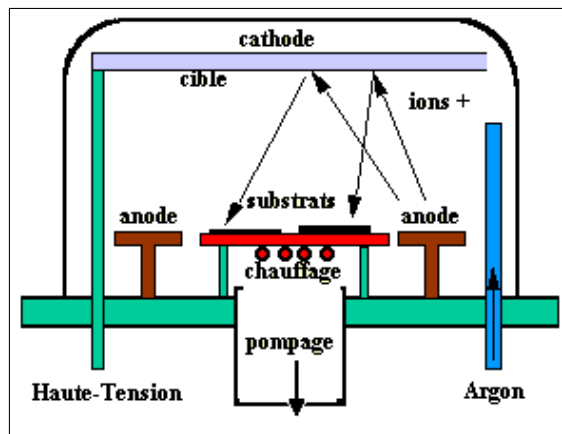


FIG. 1.1 – Exemple d'un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés qui se déposent ensuite sur la surface des substrats.

Pour les applications sur de grandes surfaces, il existe une autre méthode pour déposer des couches minces : le sol-gel [9, 10]. Cette technique est mise en œuvre pour la réalisation des traitements de grandes surfaces du laser Mégajoule. Les films minces peuvent alors être obtenus de deux façons différentes : le trempage (« dip-coating ») ou la centrifugation (« spin-coating »). Ces techniques sont présentées en figure 1.2. Cependant, le dépôt sol-gel permet difficilement de contrôler les épaisseurs et l'homogénéité des couches et s'applique donc à des couches minces ou à des empilements d'un petit nombre de couches.

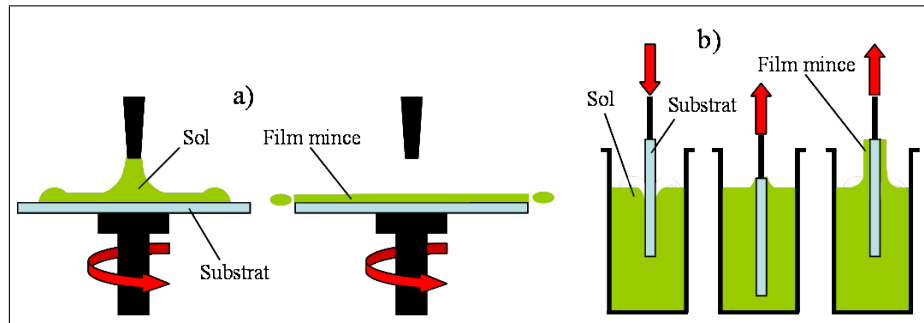


FIG. 1.2 – Schéma représentant le principe a) de la centrifugation et b) du trempage pour la préparation d'un film mince par voie sol-gel.

Il existe aussi un certain nombre d'applications pour lesquelles ces technologies en couches minces ne sont pas complètement satisfaisantes. Par exemple, lorsque celles-ci nécessitent un grand nombre de couches et qu'elles concernent les longueurs d'onde infrarouge pour lesquelles les couches constituant l'antireflet sont nécessairement plus épaisses. Il en résulte un multicouche qui au final est souvent très épais et donc d'autant plus fragile. De plus, si des contraintes thermiques et/ou mécaniques sont appliquées, la fiabilité de ces traitements devient problématique. C'est principalement pour ces raisons qu'une autre méthode permettant d'obtenir des antireflets est étudiée depuis déjà quelques années. Dans cette approche, il n'y a plus besoin d'ajouter de la matière sous la forme de matériaux différents du substrat. Il s'agit au contraire de structurer directement l'interface qui existe entre le milieu extérieur et le substrat. Les antireflets obtenus sont alors qualifiés de « structuraux ».

## 1.3 Antireflets structuraux

### 1.3.1 État de l'art

L'idée de structurer l'interface qui existe entre un milieu extérieur et un substrat, afin d'y réaliser un antireflet, est née d'une observation de la nature. En effet, c'est en 1973 que Clapham et Hutley [11] remarquent que la nature a anticipé les problèmes de perte de lumière par réflexion sur une interface. Ainsi, une observation au microscope électronique de la surface des yeux de certains insectes nocturnes montre que la surface externe de leurs yeux est couverte d'un arrangement régulier de protubérances coniques, typiquement espacées et hautes de  $200\text{nm}$  (Voir figure 1.3). Une proposition d'explication donne alors comme fonction à cette structure de réduire les réflexions de lumière sur l'œil de l'insecte en apportant une transition progressive entre l'indice de réfraction de l'air et celui de l'œil (Effective Medium Theory [12] voir chapitre 2.2). Cette proposition est pour la première fois vérifiée et validée dans l'article de Clapham et Hutley [11].

Par la suite de nombreuses équipes de recherche ont tenté d'utiliser, de comprendre, et de reproduire ce phénomène. Leurs principaux travaux sont détaillés ci-dessous. Certaines l'ont fait d'un point de vue numérique, sans se poser aucune question sur une éventuelle faisabilité, d'autres au contraire ont eu un point de vue expérimental et ont réalisé des antireflets structuraux sur divers substrats, soit par gravure, soit par réplification de microstructures déjà existantes dans le monde biologique.





FIG. 1.3 – Image MEB d'un œil de mite.

### Les études numériques importantes

En 1992, Motamedi *et al.* [13] utilisent les antireflets de surface structuraux sur des matériaux haut indice de réfraction incapables de supporter les couches minces classiques. Leur but est de simuler puis de réaliser une structure en piliers de profondeur quart d'onde, et d'obtenir ainsi une « couche » d'indice effectif égal à la racine carrée de l'indice du substrat. C'est ainsi qu'ils réalisent un antireflet sur silicium (structure binaire,  $1,9\mu\text{m}$  de profondeur, et  $3,5\mu\text{m}$  de période) qui présente un coefficient de transmission d'environ 93% pour une longueur d'onde incidente de  $14\mu\text{m}$ .

En 1995, Bao *et al.* [14] proposent une étude mathématique de réseaux de diffraction périodiques. Le problème direct et les équations de Maxwell amènent à des équations différentielles résolues numériquement par la méthode des éléments finis. Cette méthode montre de bons résultats, mais n'est pas parfaitement rigoureuse.

En 1995 également, Auslender et Hava [15] étudient une structure binaire en lamelles à une dimension dont la période et la longueur d'onde incidente sont du même ordre de grandeur. Ils obtiennent numériquement un antireflet sur silicium polycristallin dont le spectre est très réduit et centré sur  $10,6\mu\text{m}$  de longueur d'onde (en incidence normale et en polarisation TE).

Toujours en 1995, Grann *et al.* [16] présentent un procédé permettant de calculer la profondeur, la période, et la structure d'un réseau conique antireflet continu, à partir des indices du milieu incident, du substrat et de la longueur d'onde utilisée. Ils affirment avoir obtenu d'excellents résultats en simulation, en utilisant par exemple une structure conique pyramidale, dans la bande de longueurs d'onde de  $3$  à  $12\mu\text{m}$  et pour une interface air-substrat dont l'indice du substrat est  $n_s = 3,0$ . L'année suivante, Grann et Moharam [17] ont comparé des structures pyramidales continues et discrètes pour arriver à la conclusion que les structures discrètes permettent de réduire la profondeur du profil spatial sans réduire les performances du réseau.

En 1997, Santos et Bernardo [18] proposent d'améliorer la monocouche quart d'onde de Motamedi *et al.* [13] dans une étude uniquement numérique d'un multicouche de  $N$  couches. Chacune de ces couches est d'épaisseur  $1/4$  d'onde et d'indice  $n_j = \sqrt{n_{j-1} \times n_{j+1}}$ . En prenant l'exemple d'un milieu incident d'indice  $n_i = n_0 = 1$  et d'un substrat d'indice  $n_s = 1,51$ , ils réalisent le calcul théorique d'un empilement de 4 couches éclairé en incidence normale et qui produirait un facteur de réflexion de moins de 0,5% lorsque le ratio  $d/\lambda$  est compris entre 0,3 et 1,3 ( $d$  étant ici l'épaisseur totale de l'empilement).

En 1998, Auslender *et al.* [19] présentent une étude numérique de réseaux antireflets en forme de « V » à une dimension sur silicium. Ils concluent en affirmant que dans ce cas, un antireflet pour un rayonnement polarisé TE n'existe pas. Par contre, pour un rayonnement polarisé TM,

dont l'angle d'incidence est inférieur à  $10^\circ$  par rapport à la normale, la théorie montre qu'il est possible de réaliser des antireflets pour le proche infrarouge dont le facteur de réflexion est proche de 0,5%.

En 2003, Lalanne et Hutley [12] expliquent qu'il est souvent possible, dans une première approche, de considérer un matériau avec une structure sub-longueur d'onde comme un matériau homogène et de caractériser ses performances par une valeur effective de l'indice de réfraction. Plus précisément, ils donnent les conditions et les limites de cette première approche que l'on appelle aussi « Effective Medium Theory ». Dans les cas de problèmes plus complexes, hors des limites de cette théorie, ceux-ci doivent être décrits par une résolution rigoureuse des équations de Maxwell.

### Les réalisations expérimentales marquantes

En 1999, Kanamori *et al.* [1] fabriquent, par lithographie électronique, un réseau à profil conique de  $150nm$  de période et d'environ  $350nm$  de profondeur sur silicium monocristallin (voir figure 1.4). Pour une longueur d'onde de lumière incidente de  $400nm$ , la réflexion passe de 54.7% (sans traitement de surface) à 0,5%.

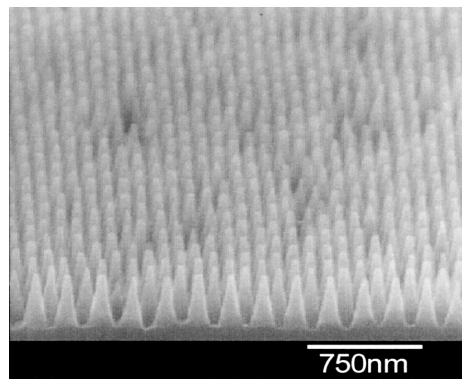


FIG. 1.4 – Image MEB de la surface microstructurée obtenue par Kanamori *et al.* [1]. Le réseau a pour période  $150nm$ , et pour profondeur  $350nm$ .

En 2003, les travaux de Escoubas *et al.* [20] montrent de façon expérimentale qu'un réseau de forme pyramidale peut être réalisé et peut réduire d'un facteur supérieur à 10 les réflexions sur un substrat de silicium. Ils obtiennent ainsi moins de 2% de réflexion pour des longueurs d'onde dans la bande de  $4$  à  $6\mu m$ , avec un réseau pyramidal tronqué de  $5\mu m$  de période et de  $1,9\mu m$  de profondeur. Néanmoins, cette structure présente des ordres de diffraction non pris en compte par le facteur de réflexion dans le substrat.

En 2003 également, Karlsson et Nikolaïeff [2] ont mesuré l'efficacité d'une structure antireflet sur du diamant (voir figure 1.5). Avec une période de  $4\mu m$  et une profondeur de  $1,8\mu m$ , ils obtiennent de très bons résultats pour une longueur d'onde de  $10,6\mu m$ , puisque le facteur de transmission d'une micro-lentille de diamant traitée sur les deux faces croît de 71% à 97%. De plus, les résultats expérimentaux sont très comparables aux résultats théoriques, obtenus par résolution rigoureuse des équations de Maxwell.

Plus récemment, en 2005, Kanamori *et al.* [21] sont parvenus à fabriquer un réseau antireflet sub-longueur d'onde de forme conique, de  $200nm$  de période et de  $90nm$  de profondeur. Le matériau utilisé étant un polymère, le traitement antireflet permet ici de passer d'un facteur de transmission moyen de 92% (sans structure) à 94%, dans les longueurs d'onde visibles ( $500$  à  $800nm$ ).

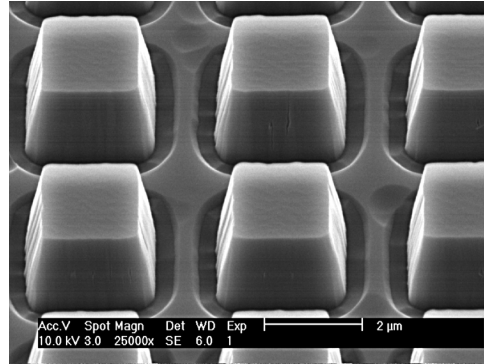


FIG. 1.5 – Image MEB de la surface microstructurée du diamant obtenue par Karlsson et Nikolajeff [2]. Le réseau a pour période  $4\mu m$ , et pour profondeur  $1,8\mu m$ .

### Biomimétisme

Il existe dans la nature des animaux ou des plantes qui ont su développer au fil de l'évolution des structures physiques étonnantes pour réduire la réflexion de la lumière. C'est le cas par exemple des yeux de certaines mites, mais aussi des ailes de certains papillons ou encore des cigales. En 2003, Vukusic et Sambles [3] présentent des structures antireflets qui existent sur la surface de l'œil d'un lépidoptère (papillon) (Figure 1.6).

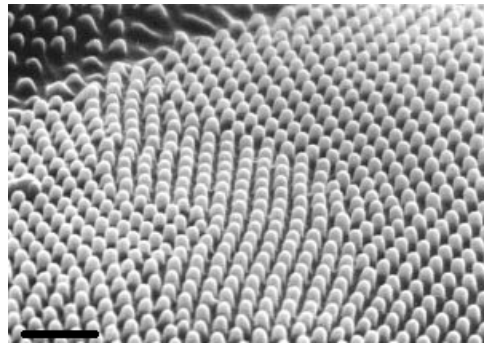


FIG. 1.6 – Image MEB de la surface de l'œil de papillon. L'échelle correspond à  $1\mu m$  [3].

On retrouve également des structures sur les ailes d'un papillon nommé *Rothschildia Lebeau*. Ce papillon, observé par Hernandez-Chavarria *et al.* [4], présente sur ses ailes des « fenêtres » constituées de poils et d'écailles qui deviennent alors quasi-transparentes à la lumière visible, voir figure 1.7.

Certaines équipes tentent même de répliquer ces structures par le principe de nanoimpression. Il s'agit alors de déposer, le plus souvent par pulvérisation, un matériaux (or, silice [22]) sur la structure à dupliquer. Ils obtiennent ainsi un moule qui peut ensuite servir pour la réplification dans une résine ou un polymère. Zhang *et al.* [5] (2006) d'une part et Xie *et al.* [6] (2008) d'autre part ont ainsi répliqué les structures présentes sur les ailes transparentes des cigales (Figure 1.8 et 1.9).

#### 1.3.2 Les différents motifs

Comme l'état de l'art nous le montre, il existe de nombreuses façons de réaliser un antireflet par microstructuration. Pour ne citer que ceux-ci, il est possible de modéliser des structures



FIG. 1.7 – Vues d’une aile du papillon *Rothschildia Lebeau* et de la « fenêtre » transparente qui existe sur celle-ci [4].

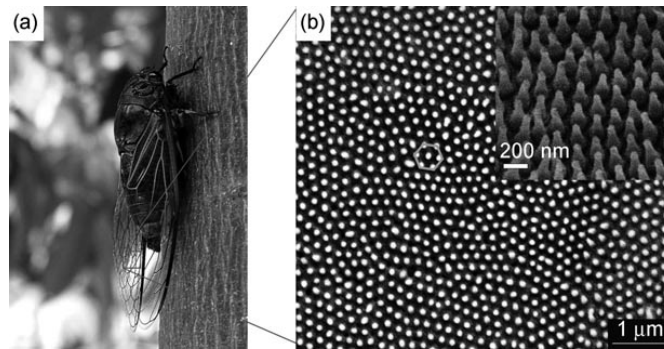


FIG. 1.8 – Image MEB d’une aile de cigale et de la structure à répliquer [5, 6].

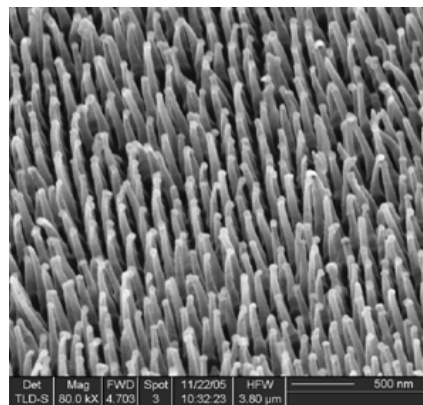


FIG. 1.9 – Image MEB d’une aile de cigale répliquée dans un polymère (PMMA) et obtenue à partir d’un moule en Or [6].

périodiques dont le motif élémentaire est un plot carré, structure « moth-eye » (œil de mite), une pyramide, un profil en cloche, un profil parabolique, une pyramide à base hexagonale ou encore des trous coniques et hexagonaux, . . . Nous avons donc dû faire le choix du profil que nous allons étudier.

Nous avons fait ce choix en fonction de nos objectifs. En effet, il fallait que nous simillions

mais aussi que nous réalisons les microstructures les plus intéressantes. La faisabilité du motif dans un matériau cristallin comme le silicium a donc été un critère important à prendre en compte. La possibilité de réaliser la structure qui produit l'antireflet sur de grandes surfaces, à des coûts raisonnables, nous a incité à utiliser des techniques de gravure humide de matériau à travers un masque. Les gravures humides ont même l'avantage, dans certains cas, de proposer une sélectivité dans la vitesse de gravure des différents plans cristallins du substrat. Nous avons donc décidé de concentrer nos efforts sur le motif pyramidal à base carrée qui présente l'avantage de pouvoir être obtenu par ces techniques.

De plus, des travaux antérieurs préliminaires ont déjà été réalisés par les membres de l'équipe qui ont encadré ce travail. C'est donc en toute logique et dans le souci de faisabilité que nous nous sommes appuyés sur l'expérience et les travaux précédents effectués par Escoubas *et al.* [20] et que nous avons choisi de travailler avec des structures dont le motif de base est pyramidal.

## 1.4 Intérêts industriels

La problématique de cette étude répond à un intérêt industriel affirmé. La preuve en est que ce travail a bénéficié des conseils et du soutien de la division Optronique de l'entreprise française Thales Optronique S.A.<sup>1</sup>. Des travaux antérieurs ont d'ailleurs été menés au sein de leurs équipes puisque des modélisations de structures bi-périodiques ainsi que l'analyse de l'efficacité de celles-ci ont été effectuées. Il en résulte même le dépôt d'un brevet [TOSA 98 16344].

L'intérêt qu'une entreprise comme Thales porte à ce projet est de savoir si des antireflets structuraux périodiques peuvent permettre d'améliorer l'efficacité d'un antireflet sur une interface air-silicium et air-germanium, d'améliorer la largeur de bande de ces antireflets et aussi d'augmenter l'efficacité en incidence oblique. Les applications industrielles sont liées à la diminution de la signature laser des détecteurs en assurant un faible coefficient de diffusion par les structures et à l'amélioration de l'efficacité des détecteurs par un meilleur couplage de la lumière.

L'ensemble de ces applications peut aussi avoir un intérêt dans le domaine militaire. Cet intérêt s'est manifesté par la mise en place d'un couplage entre ce projet de recherche et un contrat de type Recherche Exploratoire et Innovation (REI). Ce type de contrat est proposé par la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) afin de financer des programmes de recherche qui peuvent aboutir à terme à des technologies intéressantes pour l'équipement et l'armement militaire. Ce contrat REI n° 05.34.14 a fixé les objectifs de ce travail qui ont été la mise au point, depuis la conception et la modélisation en passant par la réalisation et jusqu'à la caractérisation des surfaces antireflet microstructurées. Ce contrat a donné lieu à de nombreux rapports d'avancement ainsi qu'à de régulières présentations des travaux effectués.

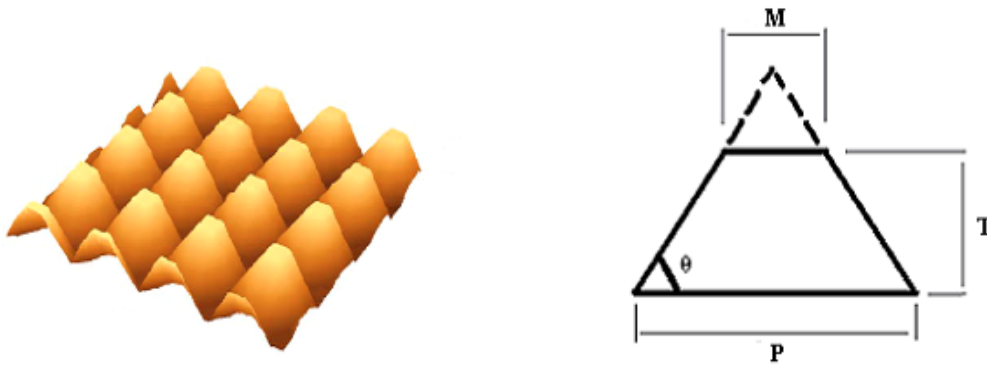
---

<sup>1</sup>Thales Optronique, rue Guynemer, BP 55, 78283 Guyancourt cedex

## Chapitre 2

# Conception et modélisation des microstructures

L'objectif de ce travail est de mettre à jour les structures bi-périodiques qui permettent d'obtenir un antireflet efficace à l'interface entre le milieu extérieur (l'air le plus souvent) et un substrat semi-conducteur (le silicium et le germanium dans notre étude). Ce dispositif doit avoir comme caractéristique finale un facteur de réflexion inférieur ou égal à 2% en incidence normale pour n'importe quelle longueur d'onde comprise entre 3 et  $5\mu m$  et pour les deux polarisations. Il doit également montrer une bonne acceptation angulaire (facteur de réflexion inférieur ou égal à 15% pour une incidence de  $30^\circ$ ). Comme nous l'avons justifié dans le paragraphe précédent (1.3.2), le motif sur lequel nous avons porté notre attention est schématisé en figure 2.1.



(a) Schéma d'un réseau bi-périodique de pyramides.

(b) Schéma du motif élémentaire du réseau.

FIG. 2.1 – Schémas du motif élémentaire pyramidal et des paramètres de celui-ci.

En particulier, il s'agit de délimiter les dimensions des paramètres ( $P$  pour la période,  $T$  pour la taille ou profondeur du motif et enfin  $M$  pour la largeur du méplat éventuel) que nous voulons faire varier afin d'obtenir les caractéristiques d'antireflet souhaitées. De plus, cette structure est bi-périodique ce qui signifie que le motif élémentaire pyramidal se répète dans les deux directions du plan. Par définition, cette structure se comporte donc comme un réseau de diffraction.

## 2.1 Un problème de réseau

Lorsqu'une onde plane rencontre un réseau de diffraction, ou n'importe quel milieu périodiquement modulé, l'onde est diffractée en transmission et en réflexion, dans un certain nombre d'ordres. La distribution spatiale de ces ordres est déterminée par la condition d'accord de phase entre les composantes parallèles des vecteurs d'ondes de la lumière incidente ( $k_x^i$ ) et diffractée ( $k_x$ ) et le vecteur d'onde  $\vec{K}$  du réseau défini par  $K = 2\pi/P$ . Cette condition peut s'écrire :

$$k_x = k_x^i + mK \quad (2.1)$$

où  $m$  est un entier. Cette relation est aussi bien appelée formule des réseaux que relation de Bragg. Elle permet de déterminer la direction et le nombre d'ordres diffractés par le réseau uniquement en fonction de sa période  $P$ , de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'angle d'incidence  $\theta_i$ . Généralement et pour plus de commodité, la formule des réseaux est présentée sous la forme suivante :

$$\begin{cases} n_i \sin \theta_i - n_s \sin \theta_m^t = m \frac{\lambda}{P} & \text{pour les ordres transmis,} \\ n_i \sin \theta_i + n_i \sin \theta_m^r = m \frac{\lambda}{P} & \text{pour les ordres réfléchis.} \end{cases} \quad (2.2)$$

où  $\theta_m^t$  et  $\theta_m^r$  représentent les angles par rapport à la normale des directions de propagation des ondes correspondant à l'ordre  $m$ , respectivement dans les champs transmis et réfléchi. L'ensemble de ces notations est détaillé en figure 2.2. Par contre, cette relation ne permet pas d'obtenir les efficacités des différents ordres de diffraction, c'est à dire la répartition de l'énergie incidente dans ces ordres.

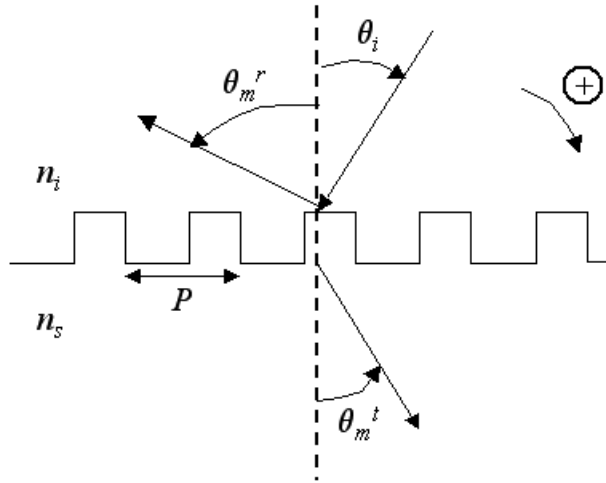


FIG. 2.2 – Schéma d'un réseau de diffraction avec la convention choisie pour la représentation des angles.

La présence d'ordres diffractés par un antireflet structural peut être dommageable pour l'application finale de cet antireflet. En effet, si cette structure est placée devant un système imageur, les ordres de diffraction dans le substrat peuvent modifier l'image finale. Ces ordres pourtant issus d'un même point source ne seront pas forcément imagés sur le même point image. Si le

plan image est confondu avec le plan d'un détecteur pixelisé, alors les ordres de diffraction vont réduire fortement la qualité de l'image finale. C'est ce que l'on appelle le « cross-talking ». De la même façon, pour des applications telles que le contrôle de la réflexion dans un contexte de furtivité, il est important de supprimer également les ordres diffractés qui pourraient apparaître en réflexion. Or pour qu'il n'y ai que les ordres 0 qui se propagent dans le milieu incident et dans le substrat, les autres ordres doivent être évanescents. Cela veut dire que l'angle  $\theta_m^t$  ou  $\theta_m^r$  selon le cas doit au moins être égal à  $90^\circ$  lorsque  $m = 1$ . Donc pour savoir si un ordre de diffraction est propagatif ou non, il faut se référer à la formule des réseaux (2.2). Nous pouvons alors en déduire les trois possibilités suivantes (2.3) [12] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} P \leq \frac{\lambda}{n_s + n_i \sin \theta_i} & \text{pas d'ordre diffracté,} \\ \frac{\lambda}{n_s + n_i \sin \theta_i} \leq P \leq \frac{\lambda}{n_i + n_i \sin \theta_i} & \text{des ordres diffractés sont présents} \\ & \text{uniquement dans le substrat,} \\ \frac{\lambda}{n_i + n_i \sin \theta_i} \leq P & \text{des ordres diffractés sont présents à la} \\ & \text{fois dans le milieu incident et dans le} \\ & \text{substrat.} \end{array} \right. \quad (2.3)$$

Le but de notre étude est de réaliser des structures contrôlant la réflexion mais aussi interdisant tout ordre diffracté dans le milieu incident. Étant donné que la gamme de longueurs d'ondes qui nous intéresse est comprise entre 3 et  $5\mu m$ , nous nous limiterons dans la suite à des périodes inférieures ou égales à  $1,2\mu m$ . Dans ce cas, la seconde condition, c'est à dire la présence d'ordres diffractés uniquement dans le substrat, sera toujours au moins respectée (même en incidence oblique). Souvent même, la première condition, qui correspond à aucun ordre diffracté, et qui est la plus restrictive au niveau de la taille de la période  $P$  sera aussi respectée. En prenant par exemple le cas d'un substrat de silicium dans l'air, en considérant une onde en incidence normale, la première condition et donc l'absence d'ordre diffracté supérieur à 0, sera toujours respectée pour les longueurs d'onde comprises entre 4,08 et  $5\mu m$ . En effet, nous rappelons que l'indice de réfraction optique du silicium dans cette gamme de longueur d'onde est égal à  $n_s = 3,42$  et  $P_{max} = 1,2\mu m$ . Si nous considérons maintenant une période  $P = 1\mu m$ , la première condition sera respectée pour tout  $\lambda \in [3,42 ; 5] \mu m$ .

Nous venons de voir que la théorie des réseaux (2.2) impose des structures de périodes inférieures à  $1,2\mu m$ . Notre but final étant la réalisation de ces motifs, nous avons décidé dans un premier temps de limiter nos simulations à des périodes supérieures à  $0,9\mu m$ , ce qui est déjà difficilement réalisable avec les moyens dont nous disposons. En ce qui concerne les autres paramètres du motif élémentaire de la structure, nous avons dû définir des limites de variation pour les simulations. Après les premiers essais, et afin d'avoir un ratio entre la période  $P$  et la taille  $T$  relativement proche de 1, nous avons choisi de faire varier la taille  $T$  entre 0,5 et  $1,5\mu m$  avec un pas de  $0,25\mu m$ . Pour aller plus loin dans les travaux déjà publiés par Escoubas *et al.* [20], nous avons aussi voulu savoir quelle était l'influence de la présence d'un méplat  $M$  sur la partie supérieure du motif. Nous avons fait varier la taille  $M$  de ce méplat entre 0 (motif pyramidal pointu) et  $0,75\mu m$  avec un pas de calcul de  $0,25\mu m$ . Les variations de l'ensemble de ces paramètres sont résumées dans le tableau 2.1



	Minimum ( $\mu m$ )	Maximum ( $\mu m$ )	Pas ( $\mu m$ )
Période : $P$	0,9	1,2	0,1
Taille : $T$	0,5	1,5	0,25
Taille du méplat : $M$	0	0,75	0,25
Longueur d'onde : $\lambda$	3	5	0,5

TAB. 2.1 – Gamme des paramètres explorés (minimum - maximum) et pas de variation dans chaque cas.

L'objectif maintenant est de modéliser et de calculer les coefficients de transmission et de réflexion des interfaces ayant pour profil celui du schéma de la figure 2.1 avec les paramètres du tableau 2.1, page 14. Pour cela, nous avons calculé les efficacités de diffraction dans chacun des ordres. L'équation des réseaux ne donne aucune indication sur ces efficacités, et nous devons donc faire appel à des codes de calcul plus élaborés. Il existe plusieurs codes qui permettent cette étude. Certains sont rigoureux au sens qu'ils permettent une résolution rigoureuse des équations de Maxwell tandis que d'autres non. La section suivante présente les différentes méthodes parmi lesquelles celles que nous avons retenues pour nos calculs.

## 2.2 Méthodes approchées de calcul des efficacités de diffraction

Dans les matériaux optiques, la structure atomique ou moléculaire est suffisamment fine pour que l'on puisse caractériser ces matériaux par un indice de réfraction constant. Au contraire, lorsqu'un objet présente une interface dont la structure contient une dimension caractéristique plus grande que la longueur d'onde incidente, la propagation de la lumière est décrite par les lois de la diffraction, réfraction et réflexion. Entre ces deux régions extrêmes, il semble que la propagation de la lumière soit soumise à la résolution rigoureuse des équations de Maxwell. Pourtant, sous certaines conditions, des équipes ont cherché à caractériser une interface structurée, en la substituant par une couche homogène d'indice effectif, par une approche non rigoureuse. C'est cette technique que l'on nomme la théorie du milieu effectif.

### 2.2.1 La théorie du milieu effectif

La théorie du milieu effectif<sup>1</sup> (EMT) est une technique de calcul mathématique approchée qui permet de caractériser un milieu structuré. En 2003, Lalanne et Hutley [12] la décrivent en rappelant comment substituer numériquement, et sous quelles conditions, un réseau sub-longueur d'onde par un milieu artificiel. L'idée est résumée en figure 2.3. Dans ce schéma, le réseau compris entre les milieux d'indice  $n_i$  et  $n_s$  est constitué d'une alternance de deux matériaux homogènes d'indice  $n_1$  et  $n_2$ . La couche mince équivalente serait donc une couche d'indice effectif  $n_{eff}$  considérée comme homogène.

Dans la suite de l'article [12], on apprend que cette approximation n'est possible que sous trois conditions :

- Premièrement, pour que le réseau se comporte comme une couche mince, il ne faut évidemment pas que le réseau crée des ordres propagatifs diffractés autres que l'ordre 0. Ceci

<sup>1</sup>Cette théorie est souvent nommée « Effective Medium Theory » (EMT) en anglais.

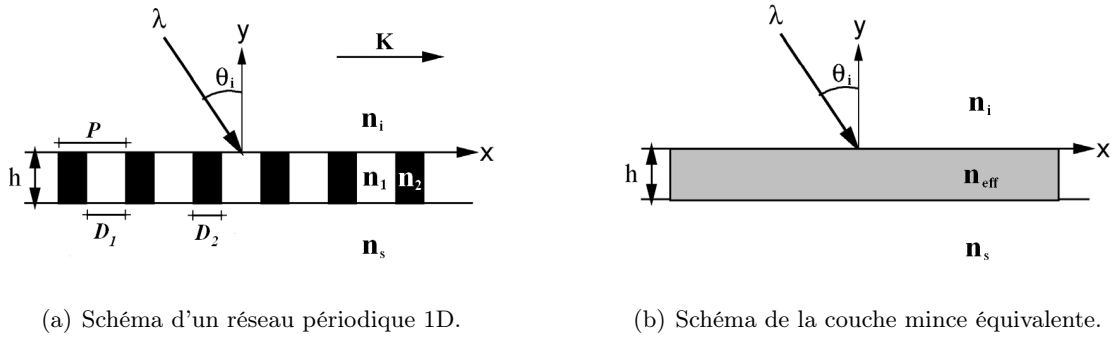


FIG. 2.3 – Remplacement d'un réseau périodique à 1 dimension par une couche mince d'indice effectif équivalent  $n_{eff}$ .

se traduit par le respect de la relation (2.4).

$$P \leq \frac{\lambda}{\max(n_i, n_s) + n_i \sin(\theta_i)} \quad (2.4)$$

Cette première condition nous donne la période maximale possible en fonction des indices de réfraction du milieu incident, du substrat et de l'angle d'incidence de la lumière. Elle ne dépend pas du tout de la géométrie du réseau. Elle est nécessaire mais non suffisante.

- La seconde condition est liée au nombre de modes propagatifs qui peuvent se propager dans le plan  $xy$  de la structure périodique de la figure 2.3(a). Lorsqu'un unique mode se propage dans la structure avec la vitesse  $c/n_{eff}$  (tous les autres modes ayant une constante de propagation complexe), ce mode se propage entre les limites inférieure et supérieure du réseau de la même façon qu'un mode guidé apparaîtrait dans une couche mince dont l'indice de réfraction serait égal à  $n_{eff}$ . Dans ce cas, l'amplitude transmise et l'amplitude réfléchie de l'ordre 0 sont approximativement les mêmes que celles de la couche mince. Si plus d'un mode se propagent dans la structure, cette approximation n'est plus valable. Pour une longueur d'onde donnée, le fait qu'un mode se propage dans le réseau dépend principalement de la géométrie de ce réseau.
- La troisième condition est liée à la profondeur ( $h$ ) de la structure périodique. La possibilité qu'un mode se propage comme le décrit la condition précédente n'est pas valide pour une profondeur de structure trop faible. Si cette épaisseur est trop faible, les modes évanescents qui sont créés à l'interface supérieure et l'interface inférieure peuvent traverser par effet tunnel la région constituée par le réseau et interférer avec le mode fondamental qui se propage. Pour les réseaux diélectriques, l'impact de ces modes évanescents n'est pas perturbant si la taille ou profondeur du réseau est supérieure à un quart de la longueur d'onde incidente [23].

### 2.2.1.1 Calcul de l'indice effectif d'un réseau à 1 dimension

Si les trois conditions précédentes sont respectées, il est alors possible de calculer l'indice effectif  $n_{eff}$  de la couche mince équivalente (Wang *et al.* [24]). En considérant le réseau à 1 dimension de la figure 2.3(a) et en incidence normale, l'indice effectif d'une telle couche est différent selon la polarisation de l'onde incidente. Dans la suite, nous noterons  $n_{E//K}$  et  $n_{E\perp K}$  les indices effectifs correspondant à une onde en incidence normale dont le champ électrique  $\vec{E}$  est respectivement parallèle et perpendiculaire au vecteur  $\vec{K}$  du réseau. Nous noterons également

$f$  le taux de remplissage de la couche avec  $f = D_1/P$  (voir figure 2.3(a)). En général,  $n_{E//K}$  et  $n_{E\perp K}$  sont déterminés à partir des équations transcendantes résolues par Rytov [25] dès 1956. Pour l'approximation à l'ordre 0, il obtient les indices équivalents suivants (2.5) :

$$\begin{cases} n_{0,E//K} = \left[ \frac{1-f}{n_2^2} + \frac{f}{n_1^2} \right]^{-1/2} \\ n_{0,E\perp K} = [(1-f)n_2^2 + f n_1^2]^{1/2} \end{cases} \quad (2.5)$$

Dans ces équations, « 0 » indique que les indices correspondent à l'approximation à l'ordre 0. Pour réaliser des simulations numériques, il est généralement préférable d'utiliser l'approximation à l'ordre 2, qui permet d'obtenir les indices suivants (2.6) :

$$\begin{cases} n_{2,E//K} = \left[ n_{0,E//K}^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{P}{\lambda} \right)^2 \pi^2 f^2 (1-f)^2 \times \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^2 n_{0,E//K}^6 n_{0,E\perp K}^2 \right]^{1/2} \\ n_{2,E\perp K} = \left[ n_{0,E\perp K}^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{P}{\lambda} \right)^2 \pi^2 f^2 (1-f)^2 \times (n_1^2 - n_2^2)^2 \right]^{1/2} \end{cases} \quad (2.6)$$

Nous retrouvons également les mêmes expressions de ces indices effectifs dans l'article de Raguin et Morris [26]. D'après leurs calculs et leurs mesures, ils obtiennent un très bon accord avec les résultats issus de techniques rigoureuses. Mais uniquement dans le cas où le rapport  $P/\lambda$  soit très petit, que l'onde incidente soit normale à la surface, que l'onde soit polarisée rectilignement et enfin que  $\vec{E}$  soit perpendiculaire à  $\vec{K}$ . Si une seule de ces conditions n'est pas respectée, l'accord entre les résultats obtenus en utilisant une méthode de calcul non rigoureuse et une rigoureuse est loin d'être correct. Il peut en effet y avoir, par exemple, près d'un ordre de grandeur d'écart entre les calculs de facteurs de réflexion obtenus par les deux méthodes si  $\vec{E}$  devient parallèle à  $\vec{K}$ . Ils concluent en précisant que le seul véritable intérêt d'une méthode non rigoureuse est le temps de calcul très réduit pour l'obtention des résultats par rapport à une méthode rigoureuse (moins d'une minute contre plus d'une heure pour la méthode rigoureuse dans leur cas). Cette publication [26] date de 1993. Depuis, cette différence de temps de calcul s'est réduite grâce à l'évolution constante des performances du matériel informatique disponible.

### 2.2.1.2 Calcul de l'indice effectif d'un réseau à 2 dimensions

Lorsque l'on considère un réseau à 2 dimensions, comme par exemple celui de la figure 2.4, il n'existe pas d'approximation au second ordre. Pour pallier ce manque, plusieurs équipes dont Chen *et al.* [27] d'une part et Motamedi *et al.* [13] d'autre part obtiennent un indice effectif  $n_{eff}$  en réalisant la moyenne entre les constantes diélectriques<sup>2</sup> des deux polarisations obtenues par Rytov [25] à l'ordre 0 (voir les équations (2.5)).

Dans le cas d'un réseau périodique à 2 dimensions et à base carrée, le taux de remplissage est donné par la relation :  $f = a^2/b^2$ . L'indice effectif est alors donné par la relation (2.8).

$$n_{eff} = \left[ \frac{1}{2} \left( n_{0,E//K}^2 + n_{0,E\perp K}^2 \right) \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

<sup>2</sup>la constante diélectrique  $\epsilon$  d'un matériaux homogène est définie par  $\epsilon = n^2$

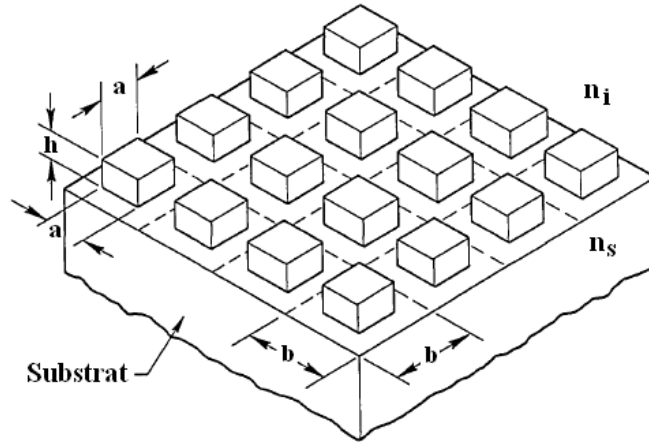


FIG. 2.4 – Schéma de configuration d'un réseau à 2 dimensions. Le motif élémentaire est un pilier à base carrée.

D'où :

$$n_{eff} = \left[ \frac{1}{2} \left( (1-f)n_i^2 + fn_s^2 + \frac{n_i^2 n_s^2}{(1-f)n_s^2 + fn_i^2} \right) \right]^{1/2} \quad (2.8)$$

A partir de cette expression de l'indice effectif, certaines équipes ont simulé numériquement les antireflets obtenus. Il s'agit alors d'un simple problème de couches minces dont l'indice effectif de chacune des couches peut être réglé en jouant sur le taux de remplissage  $f$ . Motamedi *et al.* [13] tentent d'obtenir par structuration à 2 dimensions en piliers carrés une monocouche antireflet d'indice  $n_{eff} = \sqrt{n_i n_s}$  et de profondeur  $h = \lambda/(4n_{eff})$ . D'autres tentent de modéliser un empilement de couches minces structurées dont le profil d'indice final est pratiquement linéaire entre les indices du milieu incident et celui du substrat [27]. Santos et Bernardo [18] réalisent quant à eux numériquement un empilement de couches minces dans lequel chaque couche  $j$  est décrite comme une monocouche idéale d'indice  $n_j^2 = n_{j-1} \times n_{j+1}$  et d'épaisseur optique  $h_j n_j = \lambda/4$ . Enfin, Grann *et al.* [16] modélisent différentes structures qui proposent des profils d'indices très progressifs entre le milieu incident et le substrat. Ces profils caractérisent un empilement de couches minces d'indices effectifs obtenus par la théorie du milieu effectif d'un réseau à 2 dimensions (2.8). Il en résulte que le meilleur résultat, en terme d'antireflet, est obtenu pour une structure connue sous le nom de « Klopfenstein », du nom de celui qui le premier a proposé ce motif [7]. La figure 2.5 nous montre le profil de cette structure.

Le seul véritable intérêt d'utiliser des microstructurations pour les considérer ensuite comme une couche homogène d'indice effectif, est de pouvoir « créer » des matériaux d'indice inexistant à l'état massif. En prenant en compte la théorie du milieu effectif (EMT), on peut imaginer être capable de réaliser des couches de n'importe quel indice. Il faut néanmoins faire attention à respecter les conditions énoncées précédemment pour rester dans le domaine de validité de la théorie du milieu effectif.

### 2.2.2 Comparaison entre méthode rigoureuse et non rigoureuse

Afin d'avoir un aperçu de la précision des résultats que nous pouvons obtenir en utilisant l'EMT (méthode non rigoureuse), nous l'avons comparée sur un exemple avec les résultats obtenus

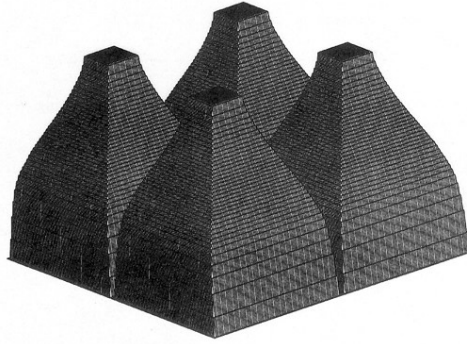


FIG. 2.5 – Vue du profil de la structure dit de « Klopfenstein » [7].

par une résolution rigoureuse. Cette dernière est réalisée en utilisant la méthode RCWA (« Rigorous Coupled-Wave Analysis ») qui est présentée et expliquée au paragraphe 2.3.2, page 23. Pour cet exemple, nous avons retenu le profil de structure à 1 dimension de la figure 2.6.

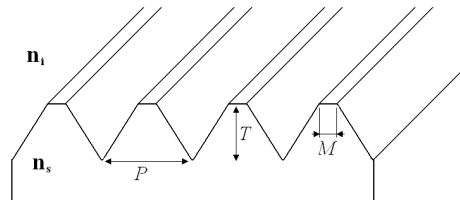


FIG. 2.6 – Réseau périodique à 1 dimension avec une structure pyramidale.

Les paramètres de ce motif sont les suivants : la période  $P = 1,2\mu\text{m}$ , la profondeur de la structure  $T = 1\mu\text{m}$  et enfin la largeur du méplat au sommet  $M = 0,5\mu\text{m}$ . Cette structure présente une périodicité dans une seule direction (réseau à 1 dimension). Pour la comparaison, nous avons donc utilisé le résultat du calcul de l'indice effectif donné par les équations (2.6), page 16. Le motif n'étant pas invariant dans la direction verticale, nous avons dû le discrétiser en plusieurs couches, de la même façon que Wang *et al.* [24] (voir figure 2.7).

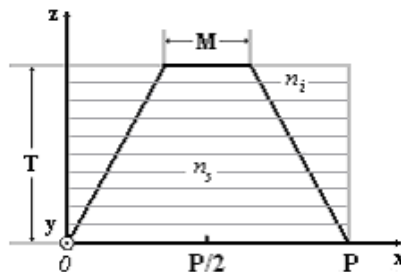


FIG. 2.7 – Schéma d'une période du motif pyramidal et de sa décomposition en empilement de couches minces.

Il suffit ensuite de calculer les indices effectifs de chacune des couches pour les deux polarisations possibles en incidence normale, et d'obtenir le facteur de réflexion de la même façon que lors d'un calcul de couches minces [8]. De plus, cette même structure a été modélisée de manière rigoureuse en utilisant une méthode RCWA et le facteur de réflexion en incidence normale a

été calculé pour les deux polarisations. Le résultat de cette comparaison est présenté dans le graphique de la figure 2.8.

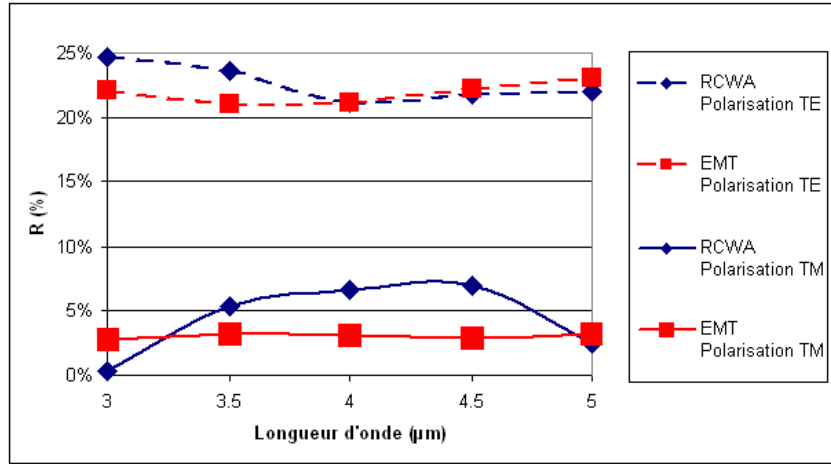


FIG. 2.8 – Comparaison des facteurs de réflexion en incidence normale d’une structure à 1 dimension calculée par RCWA (méthode rigoureuse) et par la théorie de l’indice effectif EMT (méthode non rigoureuse).

A la vue de ce graphique, on peut conclure qu’il existe une différence relativement importante entre les résultats de la méthode rigoureuse (RCWA) et approchée (EMT). On peut voir par exemple sur la figure 2.8 que lorsque la méthode RCWA prédit un facteur de réflexion de 7% lorsque  $\vec{E} // \vec{K}$  (polarisation TM) et pour  $\lambda = 4\mu m$ , la méthode EMT prédit un facteur de réflexion de 3% pour la même configuration. Par définition, le résultat qui s’approche le plus du cas réel est celui donné par la méthode rigoureuse. Pour être dans le domaine de validité de l’EMT, il aurait fallu que la relation (2.4), page 15 soit respectée. Pour  $\lambda \in [3; 5] \mu m$ , il aurait donc fallu que la période  $P$  soit au moins inférieure à  $0,88\mu m$  (cas d’un substrat en silicium avec  $n_s = 3,42$ ).

Dans toute la suite du manuscrit, les facteurs de réflexion seront toujours calculés par des méthodes rigoureuses qui sont présentées dans le paragraphe suivant et qui nous permettront d’appréhender au mieux le comportement réel des différentes structures.

## 2.3 Méthodes rigoureuses de calcul des efficacités de diffraction

### 2.3.1 Méthode FDTD

FDTD signifie « Finite-Difference Time-Domain ». Cette méthode est une solution rigoureuse des équations de Maxwell et ne contient ni approximation, ni restriction théorique. Ce type de code de calcul est largement utilisé comme technique de résolution pour la propagation des ondes en optique intégrée, et plus particulièrement dans les situations où les solutions obtenues par d’autres méthodes telles que la « Beam Propagation Method » (BPM) ne peuvent pas s’adapter à la géométrie de la structure ou n’ont pas de solution adéquate. Comme la FDTD est une résolution directe des équations de Maxwell, elle permet de prendre en compte des effets physiques que d’autres méthodes approchées ne simulent pas. Cependant, la FDTD est une méthode coûteuse en temps de calcul.

### 2.3.1.1 L'algorithme FDTD

En considérant une région de l'espace sans source de lumière, les équations de Maxwell peuvent être écrites en coordonnées cartésiennes avec six équations scalaires. Deux de ces six équations sont présentées en (2.9), les quatre autres s'obtiennent par permutation circulaire des coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

$$\begin{cases} \frac{\partial H_x}{\partial t} = -\frac{1}{\mu} \left( \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial E_y}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon} \left( \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) \end{cases} \quad (2.9)$$

où  $\mu$  est la perméabilité magnétique,  $\epsilon$  est la permittivité électrique du milieu et  $H_x$  est la composante selon  $\vec{x}$  du champ  $\vec{H}$ . Les équations de Maxwell décrivent une situation dans laquelle la variation temporelle du champ  $\vec{E}$  est dépendante de la variation spatiale du champ  $\vec{H}$ , et vice versa. La méthode FDTD résout les équations de Maxwell en discrétisant les équations par différentiel de temps et d'espace et ensuite en résolvant numériquement ces équations.

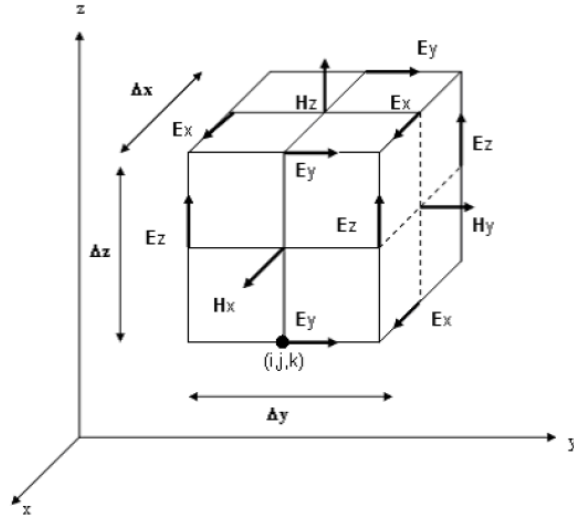


FIG. 2.9 – Cellule de Yee de dimension  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ . Notons que les composantes du champ  $\vec{H}$  sont calculées à des points décalés d'un demi pas spatial par rapport aux points de calcul des composantes du champ  $\vec{E}$ .

La méthode la plus commune pour résoudre ces équations est basée sur la maille de Yee [28] (voir figure 2.9). Cette méthode calcule les composantes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  aux points de la maille espacés de  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ . Les composantes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont intercalées dans les trois dimensions de l'espace comme le montre la figure 2.9. De plus, le temps est découpé en intervalle discret  $\Delta t$ . Les composantes du champ  $\vec{E}$  sont alors calculées aux temps  $t = n\Delta t$  et celles du champ  $\vec{H}$  aux temps  $t = (n + 1/2)\Delta t$ , où  $n$  est un entier représentant l'itération du calcul. Par exemple, le champ  $\vec{E}$  à  $t = n\Delta t$  est égal au champ  $\vec{E}$  à  $t = (n - 1)\Delta t$  plus un terme supplémentaire calculé à partir de la différentielle spatiale du champ  $\vec{H}$  au temps  $t$ .

Cette méthode est résumée en 6 équations qui permettent de calculer le champ à un point de la maille donnée. Les coordonnées de ce point sont décrites par les entiers  $i, j, k$ . A titre d'exemple, les équations (2.10) représentent deux des six équations de Maxwell nécessaires.

$$\begin{cases} H_{x(i,j,k)}^{n+1/2} = H_{x(i,j,k)}^{n-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu\Delta z} \left( E_{y(i,j,k)}^n - E_{y(i,j,k-1)}^n \right) - \frac{\Delta t}{\mu\Delta y} \left( E_{z(i,j,k)}^n - E_{z(i,j-1,k)}^n \right) \\ E_{x(i,j,k)}^{n+1} = E_{x(i,j,k)}^n + \frac{\Delta t}{\epsilon\Delta y} \left( H_{z(i,j+1,k)}^{n+1/2} - H_{z(i,j,k)}^{n+1/2} \right) - \frac{\Delta t}{\epsilon\Delta z} \left( H_{y(i,j,k+1)}^{n+1/2} - H_{y(i,j,k)}^{n+1/2} \right) \end{cases} \quad (2.10)$$

Ces équations sont résolues itérativement, en alternant entre les composantes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  à  $\Delta t/2$  d'intervalle.

### 2.3.1.2 Mise en œuvre de la FDTD

Pour utiliser la méthode FDTD, le logiciel a besoin de paramètres physiques et numériques supplémentaires.

#### Paramètres physiques

Deux types de paramètres physiques sont nécessaires pour réaliser un calcul par la méthode FDTD.

- Les propriétés des matériaux d'une part. Elles incluent la permittivité électrique  $\epsilon(\vec{r}, \omega)$  et la perméabilité magnétique  $\mu(\vec{r}, \omega)$ . Elles sont fonctions de la position et de la fréquence de l'onde incidente.
- Le champ électromagnétique d'excitation d'autre part. Il doit être décrit par une fonction  $\phi_L$  à  $t = 0$ . Celle-ci est fonction de l'espace et du temps telle que :

$$\phi_L(\vec{r}, t) = f(\vec{r}_0)g(t) \quad (2.11)$$

Ici,  $f(\vec{r}_0)$  décrit l'excitation spatiale dans le plan source et  $g(t)$  décrit l'excitation temporelle.

#### Paramètres numériques

L'algorithme de simulation nécessite un certain nombre de paramètres numériques.

- Une fenêtre de calcul finie,  $\{x \in (x_{min}, x_{max})\}$ ,  $\{y \in (y_{min}, y_{max})\}$  et  $\{z \in (z_{min}, z_{max})\}$ .
- Des conditions aux limites. Elles sont au choix de deux types différents. Soit, les conditions aux limites absorbantes qui éliminent toutes les énergies qui se propagent vers l'extérieur de la fenêtre de calcul. L'une des plus efficaces est la « Perfect Matched Layer » (PML) [29], qui absorbe l'énergie sans réintroduire aucune réflexion. Enfin, les conditions aux limites périodiques sont très importantes car elles permettent de simuler l'équivalent d'une structure infinie composée d'un domaine de calcul de base répété sans fin dans les directions voulues.
- Le pas de calcul spatial,  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$ .
- Le pas de calcul temporel,  $\Delta t$  et le temps total de simulation.

Certains de ces derniers paramètres doivent respecter une condition entre eux afin d'assurer la stabilité du calcul. Cette condition est la suivante ((2.12)).

$$c\Delta t < \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}\right)}} \quad (2.12)$$

Dans l'équation (2.12),  $c$  est la vitesse de la lumière.



### 2.3.1.3 Environnement logiciel de la FDTD

La FDTD est une méthode de calcul rigoureuse qui est utilisée dans différents logiciels de calcul optique. Nous avons utilisé le logiciel « FullWAVE<sup>®</sup> » qui est un module de la suite de logiciels développée par l'entreprise RSoft<sup>®</sup>. Ce logiciel est bien adapté à nos simulations puisqu'il permet la conception de structures photoniques complexes. En effet, il est nécessaire dans un premier temps de définir la répartition géométrique des indices optiques de la structure. Ceci est fait dans le programme grâce à une interface de type CAO<sup>3</sup>. Cette interface est présentée figure 2.10.

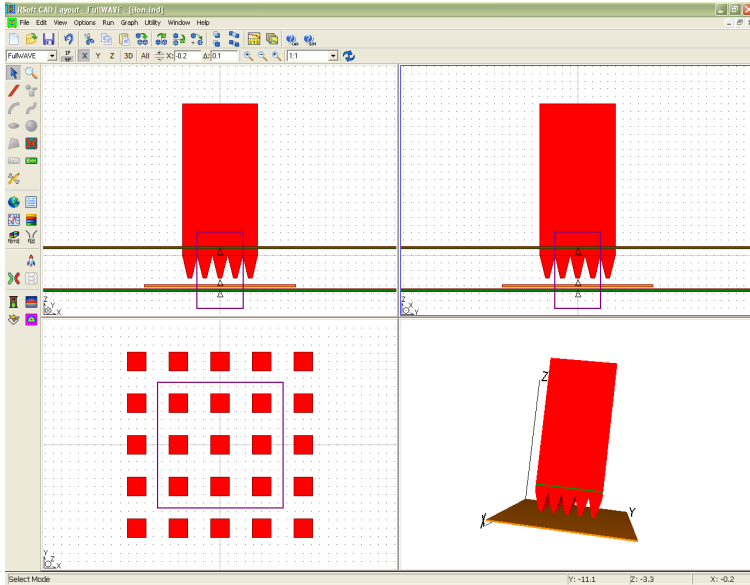


FIG. 2.10 – Fenêtre d'édition caractéristique du logiciel FullWAVE<sup>®</sup>.

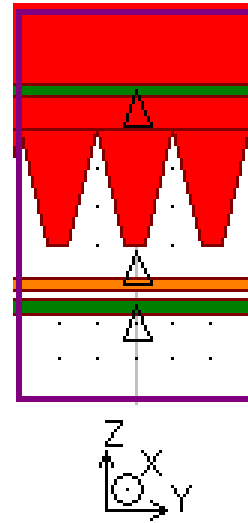


FIG. 2.11 – Fenêtre de calcul utilisée par le logiciel.

Une fois que le motif est défini, la fenêtre de simulation de la figure 2.12 permet de suivre en temps réel la propagation d'une composante du champ dans la structure.

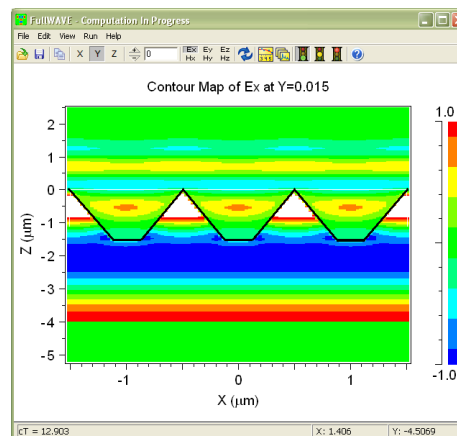


FIG. 2.12 – Fenêtre de simulation caractéristique du logiciel FullWAVE<sup>®</sup>.

<sup>3</sup>Conception Assistée par Ordinateur

Dans l'exemple des figures 2.10 et 2.12, le profil est un motif pyramidal tronqué qui se répète bi-périodiquement selon les axes  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ . Les limites sur ces deux axes sont donc définies comme des conditions aux limites périodiques. Dans la troisième direction ( $\vec{z}$ ), un absorbeur parfait de type PML<sup>4</sup> permet de s'assurer qu'aucune énergie ne sera réfléchiée par la limite supérieure et inférieure de la fenêtre de calcul (voir figure 2.11). Enfin, le fait de pouvoir suivre en temps réel la propagation du champ dans la structure offre une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui entrent en jeux.

### 2.3.2 Méthode RCWA

La méthode RCWA a été décrite et développée par Moharam et Gaylord [30, 31, 32, 33] au début des années 80. Elle a été, dans un premier temps, développée pour les réseaux plans diélectriques ou métalliques modulés sinusoidalement [30, 31]. Elle a ensuite été généralisée aux réseaux présentant des reliefs de surface [32] et au cas tridimensionnel [33]. Cette méthode est basée sur la décomposition en séries de Fourier de la permittivité présentée par Burckhardt [34], Kaspar [35] et Knop [36] (méthode BKK). Moharam et Gaylord ont ajouté à cela une description du champ dans la région modulée sous la forme d'ondes couplées se propageant perpendiculairement au plan du réseau et correspondant aux ordres diffractés hors du réseau. De plus, l'approximation sur la dérivée seconde du champ n'est plus utilisée [37].

La méthode RCWA est très utilisée dans le calcul électromagnétique des réseaux car elle présente deux principaux avantages :

- Elle est entièrement rigoureuse. Les équations de Maxwell sont résolues sans recourir à des approximations physiques.
- Elle peut s'appliquer à n'importe quelle forme de profil.

Il convient maintenant de préciser le formalisme de cette méthode.

#### 2.3.2.1 Formalisme de la méthode RCWA

Les notations utilisées sont celles de Moharam *et al.* [38]. Elles permettent tout d'abord de décrire géométriquement la permittivité du motif. Si ce dernier est périodique selon l'axe  $x$  et de période  $\Lambda$ , la permittivité admet le développement en série de Fourier suivant :

$$\epsilon(x) = \sum_p \epsilon_p e^{j\frac{2\pi p}{\Lambda}x} \quad (2.13)$$

Où  $\epsilon_p$  est le  $p^{\text{ième}}$  coefficient de Fourier de la permittivité qui peut être complexe pour les réseaux à pertes ou non symétriques. En prenant l'exemple d'un réseau lamellaire et sans perte, dont le taux de remplissage est  $f$  et les indices de réfraction  $n_i$  et  $n_s$  (pour le milieu incident et le substrat), ces coefficients s'expriment selon les relations :

$$\begin{cases} \epsilon_0 = fn_s^2 + (1-f)n_i^2 & \text{Si } p = 0, \\ \epsilon_p = (n_s^2 - n_i^2) \frac{\sin(\pi pf)}{\pi p} & \text{Sinon.} \end{cases} \quad (2.14)$$

A l'intérieur du réseau, le théorème de Bloch-Floquet permet également d'écrire les composantes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sous la forme de séries de Fourier généralisées. En réinjectant ces développements de Fourier dans les équations de Maxwell, on peut obtenir un système d'équations couplées qui peut s'écrire au final sous une forme matricielle. La résolution du système

---

<sup>4</sup>Perfect Match Layer

d'équations couplées se réduit donc à un problème de recherche des valeurs propres et des vecteurs propres d'une matrice. Les solutions sont alors construites à partir de ces valeurs et vecteurs propres, ainsi que des conditions aux limites en exprimant la continuité des composantes tangentes des champs électriques et magnétiques. Enfin, elles peuvent s'écrire sous la forme d'une somme d'ondes se propageant le long de l'axe perpendiculaire au plan du réseau. La connaissance des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  dans le réseau permet alors de déterminer les amplitudes complexes  $R$  et  $T$  du champ hors de cette région et donc les efficacités associées à chaque ordre.

### 2.3.2.2 Le code utilisé

Pour exécuter la méthode RCWA sur nos structures, nous avons utilisé un programme créé et développé par Stefan Enoch, chercheur à l'Institut Fresnel. Il a été écrit en utilisant le langage de programmation Fortran, et s'exécute via l'interface de lignes de commandes de l'ordinateur. Le programme appelle alors le fichier qui contient toutes les informations nécessaires au bon déroulement du calcul. Il est composé de la géométrie de la structure périodique, des indices optiques des différents milieux qui la composent, des informations sur la source (longueur d'onde, polarisation, angle d'incidence), et aussi du nombre de modes qui sont pris en compte dans la décomposition du champ. Ce dernier paramètre influe directement sur la précision du calcul mais aussi sur le temps nécessaire à l'exécution complète de celui-ci.

Le programme crée deux fichiers de sortie exploitables. Le premier décrit l'ensemble des ordres réfléchis qui peuvent se propager dans le milieu incident, le deuxième décrit l'ensemble des ordres transmis qui peuvent se propager dans le substrat. Dans les deux cas, la quantité d'énergie diffractée dans chaque ordre, relativement à l'énergie incidente, est indiquée. Nous trouvons aussi indiquée la somme des efficacités de diffraction, qui sera toujours égale à 1 dans notre cas car tous les milieux que nous étudions ici sont transparents aux longueurs d'onde de la bande II infrarouge (comprises entre 3 et  $5\mu m$ ). Il est ensuite possible de tracer la courbe du facteur de réflexion d'une structure en fonction de la longueur d'onde incidente.

### 2.3.3 Conclusion et comparaison

Nous avons pour objectif la réalisation d'antireflets, efficaces pour les longueurs d'onde infrarouges de la bande II, à l'interface entre l'air et un matériaux semi-conducteur de type silicium ou germanium. La forme de référence sur laquelle nous nous basons est un motif de type pyramidal à base carrée. D'après les contraintes liées à la fois à la faisabilité de ces motifs et à la théorie des réseaux qui s'y applique, nous avons fixé les paramètres de simulations que nous souhaitons étudier. Nous utilisons dans la suite les codes de calcul rigoureux précédemment présentés, qui nous permettent d'obtenir les efficacités de diffraction dans chacun des ordres réfléchis et transmis par le réseau. Ces ordres doivent d'ailleurs être uniques (1 seul ordre transmis et 1 seul ordre réfléchi) si nous respectons les plages de valeurs du tableau 2.1 (page 14) pour les paramètres du motif.

Il est important de noter que ces deux codes de calcul rigoureux sont différents, mais apportent évidemment les mêmes résultats sur une structure identique. C'est ce que nous avons vérifié à travers un exemple concret. Nous avons utilisé le motif défini par les paramètres suivants :  $P = 1\mu m$ ,  $T = 1\mu m$  et  $M = 0,25\mu m$ . Les courbes du facteur de réflexion obtenues par les deux codes de calculs sont présentées en figure 2.13.

Immédiatement, nous pouvons voir que l'accord entre les résultats de deux codes de calcul est très bon, puisque la différence entre les courbes est de moins de 0,2 unité de pourcentage. Dans la suite, nous utiliserons l'un ou l'autre selon la complexité des structures à modéliser.

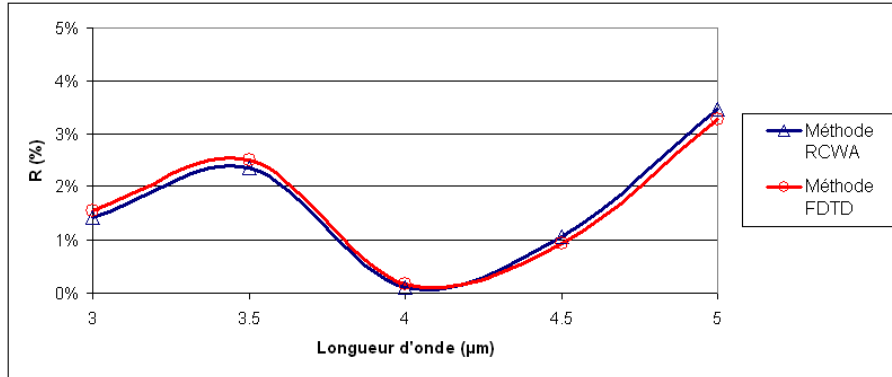


FIG. 2.13 – Calculs rigoureux du facteur de réflexion de la structure définie par  $P = 1\mu m$ ,  $T = 1\mu m$  et  $M = 0,25\mu m$ . Ces calculs sont effectués via les méthodes FDTD et RCWA.

Les résultats des simulations numériques obtenus par ces méthodes rigoureuses sont décrits dans la section suivante, puis seront discutés par la suite.

## 2.4 Résultats des simulations numériques

L'ensemble des combinaisons qu'il est possible de réaliser avec les valeurs des paramètres du tableau 2.1 a été simulé par la méthode RCWA. Pour cela, nous avons pris l'indice du silicium égal à  $n_{silicium} = 3,42$ . Très rigoureusement, cette valeur n'est pas constante sur l'ensemble du spectre compris entre 3 et  $5\mu m$  mais varie entre 3,42 et 3,43. Nous considérerons toujours dans la suite une interface entre l'air d'indice  $n_{air} = 1$  et l'échantillon. En premier lieu, il est bon de rappeler le coefficient de réflexion théorique en incidence normale d'une interface plane et polie de silicium dans l'air. Ce coefficient est donné par l'une des équations de Fresnel (1.2) avec  $n_1 = n_{air} = 1$  et  $n_2 = n_{silicium} = 3,42$ . Le résultat de ce calcul est  $R = 30,0\%$ . Notre but est de réduire au maximum cette valeur en ne conservant qu'un seul ordre propagatif dans le milieu incident et dans le substrat.

### 2.4.1 Motifs pointus bi-périodiques

Nous considérons en premier lieu les motifs dits « entiers », c'est à dire dont le sommet du motif pyramidal est pointu et dont la période est égale à  $1\mu m$ . Les courbes du graphique de la figure 2.14 présentent le facteur de réflexion  $R$  en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de hauteur  $T$  de motif. Sur ce graphique,  $T$  varie entre 0,75 et  $1,5\mu m$ .

Nous considérons donc ici le cas de motifs pyramidaux sans méplat au sommet. Nous pouvons noter que plus le motif est haut (c'est à dire plus le réseau est profond), meilleur est l'effet antireflet à l'interface. Ceci est vrai jusqu'à une hauteur  $T = 1,5\mu m$ . Au delà, le coefficient de réflexion reste à peu près au même niveau, qui est déjà relativement bas.

A première vue, ce résultat paraît tout à fait logique. En effet, si l'on se place du point de vue de l'homogénéisation où la lumière ne distingue pas la structure, alors plus la hauteur de la pyramide est grande, plus la variation de l'indice de réfraction est lente entre le milieu extérieur et le substrat. Cette variation lente joue le rôle d'un adaptateur qui tend à supprimer le contrast d'indice et réduit alors le facteur de réflexion. Il faut aussi noter qu'il est possible d'obtenir ainsi un facteur de réflexion relativement faible puisqu'il est inférieur à 3% sur l'ensemble du spectre,

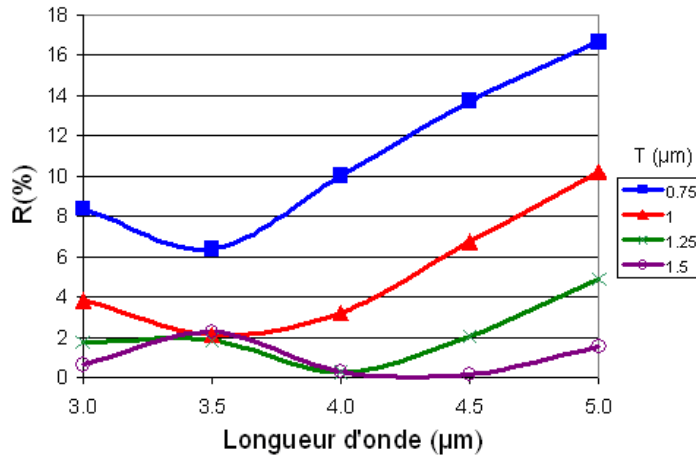


FIG. 2.14 – Facteurs de réflexion  $R$  en incidence normale, en fonction de la longueur d'onde incidente pour différentes valeurs de hauteur  $T$  de pyramide pointue. L'ensemble des autres paramètres est fixe. La période ( $P$ ) de la structure est égale à  $1\mu m$ .

dans le meilleur des cas. Cependant, nous montrons dans le paragraphe suivant qu'une forte discontinuité d'indice peut améliorer plus encore l'effet antireflet.

#### 2.4.2 Motifs à méplats bi-périodiques

Considérons maintenant des motifs pyramidaux dont le sommet n'est pas pointu, mais comporte un méplat plus ou moins large. Cette situation correspond à une discontinuité, localement très forte, de l'indice de réfraction. Le comportement le plus significatif est alors obtenu avec un méplat  $M = 0,25\mu m$ . En effet, les courbes de la figure 2.15 montrent qu'avec ce méplat au sommet du motif, nous obtenons un effet antireflet plus important et efficace sur un spectre plus large qu'avec  $M = 0\mu m$  (Motif pointu).

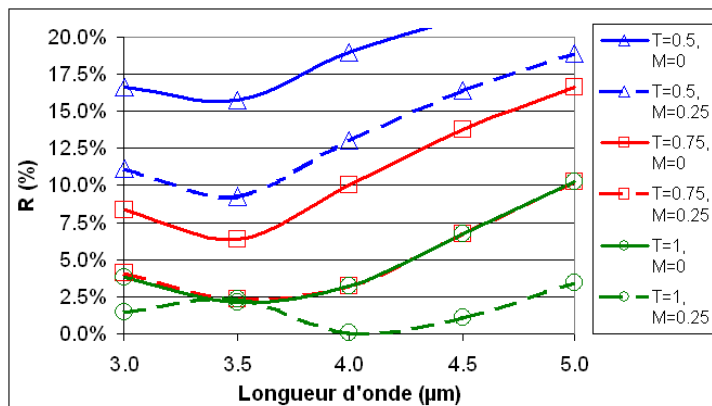


FIG. 2.15 – Facteurs de réflexion  $R$  en incidence normale, en fonction de la longueur d'onde incidente. Pour chaque valeur de hauteur  $T$  de pyramide ( $T \in [0,5; 0,75; 1]\mu m$ ), deux tailles de méplat  $M$  sont simulées ( $M = 0\mu m$  et  $M = 0,25\mu m$ ). Les autres paramètres sont fixes. La période  $P$  de la structure est égale à  $1\mu m$ .

Les courbes en lignes pointillées de la figure 2.15 correspondent aux facteurs de réflexion calculés pour des structures présentant une taille de méplat de  $0,25\mu m$ . Les courbes en trait plein correspondent à des motifs pointus ( $M = 0\mu m$ ). Ces deux types de structures (avec et sans méplat) ont été calculés pour des surfaces microstructurées avec différentes hauteurs de motif comprises entre  $0,5$  et  $1\mu m$ . Nous montrons alors clairement que pour une hauteur de motif donnée, l'ajout d'une partie plane au sommet du motif réduit fortement le facteur de réflexion. De plus, nous devons noter que contrairement aux « prévisions » de la théorie de l'homogénéisation, une variation d'indice lente n'est pas le gage du meilleur antireflet microstructuré possible. La variation de l'indice de réfraction ne peut donc pas à elle seule décrire le comportement d'un réseau de ce type. En effet, la forme du motif joue un rôle très important. L'effet du méplat sur le facteur de réflexion se retrouve quelles que soient les périodes de réseaux que nous avons étudiées, comme le montre la figure 2.16.

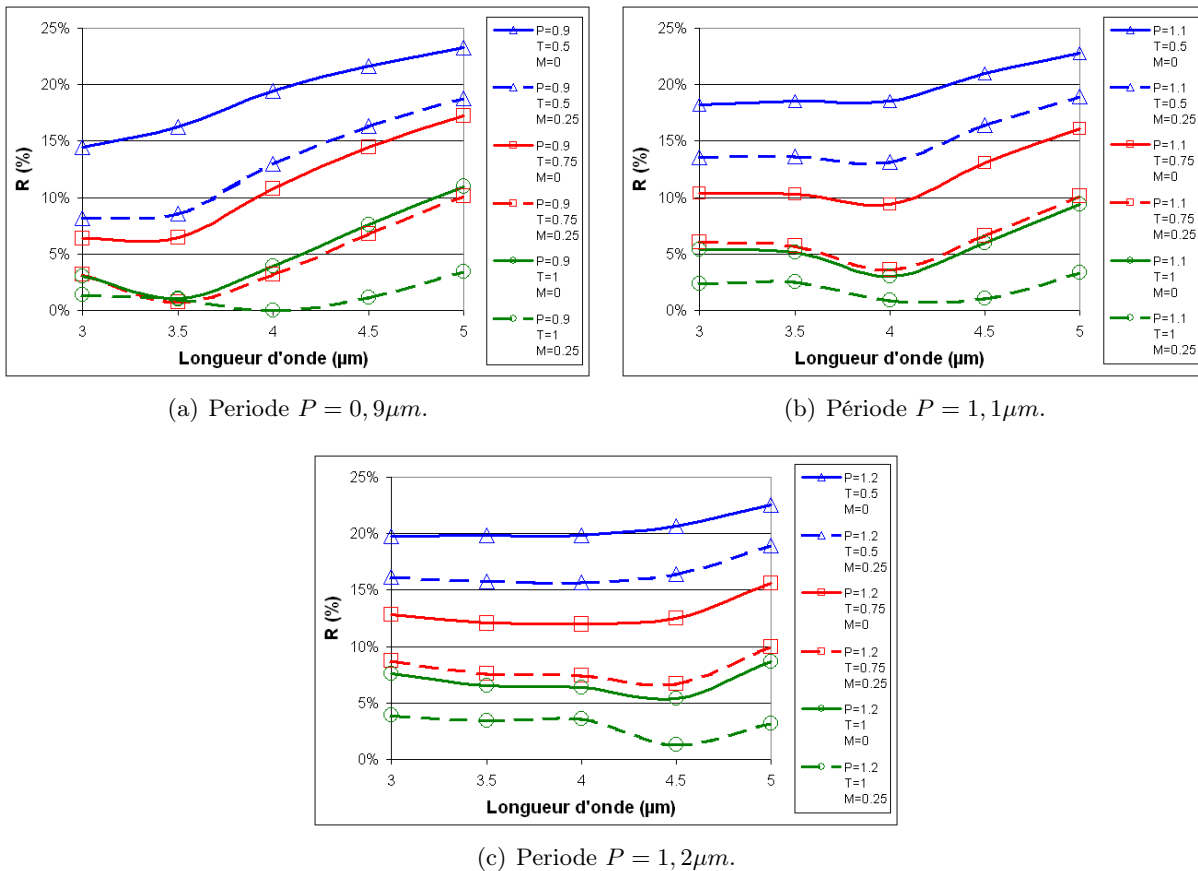
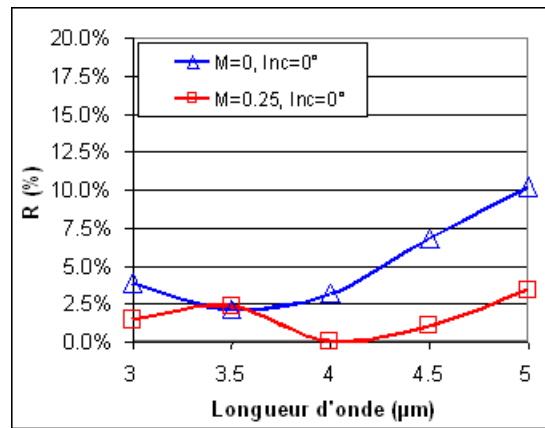


FIG. 2.16 – Facteurs de réflexion  $R$  en fonction de la longueur d'onde incidente. Pour chaque valeur de hauteur  $T$  de pyramide ( $T \in [0,5 ; 0,75 ; 1]\mu m$ ), deux tailles de méplat  $M$  sont simulées ( $M = 0\mu m$  et  $M = 0,25\mu m$ ). Les autres paramètres sont fixes. (a) correspond à  $P = 0,9\mu m$ . (b) correspond à  $P = 1,1\mu m$ . (c) correspond à  $P = 1,2\mu m$ .

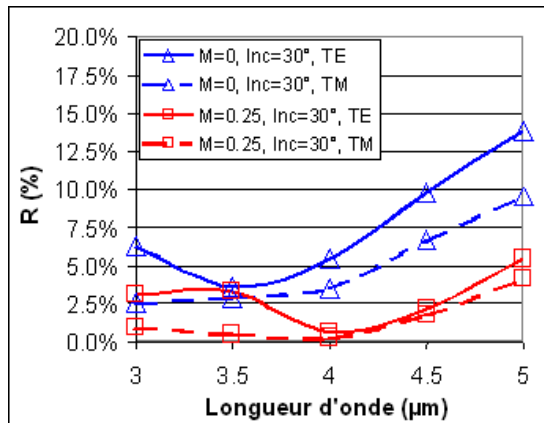
Finalement, le réseau de motif défini par les paramètres ( $P = 1\mu m$ ,  $T = 1\mu m$ ,  $M = 0,25\mu m$ ) (voir figure 2.15) permet d'obtenir un facteur de réflexion inférieur à  $2,5\%$  sur l'ensemble du spectre compris entre  $3$  et  $4,75\mu m$  en incidence normale, et sans aucun ordre diffracté dans le milieu incident.

### Influence de l'angle d'incidence

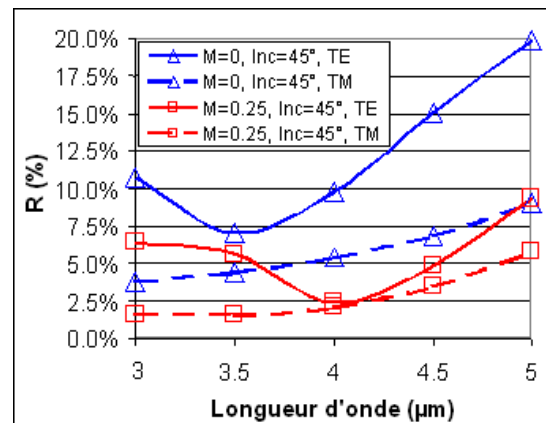
Lorsque l'on considère des traitements antireflets comme ceux que nous modélisons, un critère de qualité important est le comportement de ces traitements pour des angles d'incidences non nuls et pour les deux polarisations TE (Transverse Électrique)<sup>5</sup> et TM (Transverse Magnétique)<sup>6</sup>. La figure 2.17 présente les résultats de réflexion en incidence normale et oblique obtenus dans le cas où le motif possède une période de  $1\mu m$ , une taille de  $1\mu m$  et deux tailles de méplats ( $M = 0\mu m$  et  $M = 0,25\mu m$ ).



(a) Angle d'incidence égal à 0°.



(b) Angle d'incidence égal à 30°.



(c) Angle d'incidence égal à 45°.

FIG. 2.17 – Facteurs de réflexion  $R$  en fonction de la longueur d'onde incidente pour deux valeurs de méplat ( $M = 0\mu m$  et  $M = 0,25\mu m$ ). Les autres paramètres de la structure sont fixes : la période  $P = 1\mu m$ , et la taille  $T = 1\mu m$ . Toutes les valeurs de  $M$  sont données en micromètre. (a) correspond à un angle d'incidence égal à 0°. (b) correspond à un angle d'incidence égal à 30° pour les polarisations TE et TM. (c) correspond à un angle d'incidence égal à 45° pour les polarisations TE et TM.

Les graphiques 2.17(b) et 2.17(c) correspondent respectivement à un angle de l'onde incidente de 30° et 45° par rapport à la normale à la surface. Dans chacun des cas, les facteurs de réflexion

<sup>5</sup>Transverse Électrique (TE) : le champ électrique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, le champ magnétique est contenu dans le plan d'incidence.

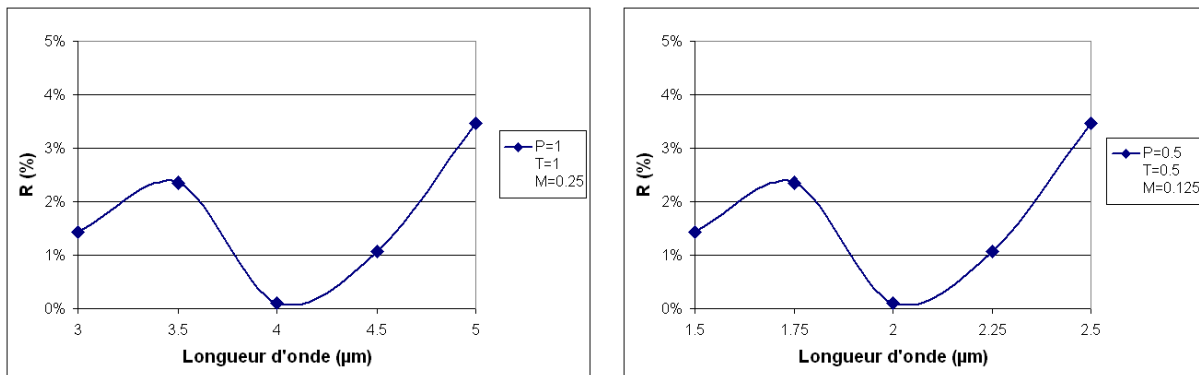
<sup>6</sup>Transverse magnétique (TM) : le champ magnétique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, le champ électrique est contenu dans le plan d'incidence.

sont calculés par RCWA pour les deux polarisations TE et TM. Nous visualisons alors facilement le gain important qui est apporté par la présence du méplat  $M = 0,25\mu\text{m}$  existant au sommet des motifs dans tous les cas. Ce méplat permet par exemple au motif caractérisé par  $P = 1\mu\text{m}$ ,  $T = 1\mu\text{m}$  et  $M = 0,25\mu\text{m}$  de conserver un facteur de réflexion inférieur à 10% pour une incidence de  $45^\circ$ , pour les deux polarisations et sur l'ensemble du spectre compris entre 3 et  $5\mu\text{m}$ . Rappelons que, sous les mêmes conditions d'angle et d'éclairement, le facteur de réflexion d'une surface plane de silicium est 42% en polarisation TE et 18% en polarisation TM.

Il faut néanmoins noter l'effet de l'angle d'incidence sur le nombre d'ordres diffractés par la structure. En effet, il y a un nombre d'ordres diffractés transmis dans le substrat égal à 1 uniquement pour les longueurs d'onde supérieures à  $3,92\mu\text{m}$  pour  $30^\circ$  d'incidence et supérieures à  $4,13\mu\text{m}$  pour  $45^\circ$  d'incidence. Dans tous les cas, pour l'ensemble des valeurs de ces graphiques, il n'y a jamais d'ordre diffracté réfléchi hormis l'ordre spéculaire qui correspond à l'ordre 0. Ces valeurs de longueurs d'onde sont calculées à partir des équations (2.3), en page 13.

### 2.4.3 Facteur d'échelle

Il est important de noter que l'on peut adapter les résultats obtenus précédemment à n'importe quelle longueur d'onde d'application. En effet, théoriquement, il suffit d'appliquer un facteur d'échelle égal au rapport entre la longueur d'onde visée et la longueur d'onde du premier calcul à tous les paramètres du motif pour obtenir des résultats en réflexion identiques, mais à d'autres longueurs d'onde. Les graphiques de la figure 2.18, confirment cela pour l'exemple d'un antireflet sur silicium pour les longueurs d'onde comprises entre 1,5 et  $2,5\mu\text{m}$ . Dans cet exemple, le facteur d'échelle est donc égal à  $1/2$ .



(a)  $P = 1\mu\text{m}$ ,  $T = 1\mu\text{m}$  et  $M = 0,25\mu\text{m}$ .

(b)  $P = 0,5\mu\text{m}$ ,  $T = 0,5\mu\text{m}$  et  $M = 0,125\mu\text{m}$ .

FIG. 2.18 – Facteurs de réflexion  $R$  en incidence normale de deux structures entre lesquelles il existe un facteur d'échelle égal à  $1/2$ .

### 2.4.4 Multipériodicité

Nous avons montré dans les paragraphes précédents qu'il est possible d'obtenir de très bons antireflets pour certaines structures et que ces résultats sont transposables à n'importe quelle longueur d'onde par simple facteur d'échelle. A partir de là, nous avons pensé qu'il devait être possible d'étendre la plage de longueurs d'ondes sur laquelle une structure est efficace en tant qu'antireflet, en imaginant une structure hybride qui contiendrait plusieurs périodicités. Concrètement, nous avons créé une structure à double périodicité en ajoutant une deuxième période



sur le méplat que comportent les meilleures structures que nous avons modélisées précédemment. Nous avons choisi un exemple dans lequel la structure de départ a pour caractéristiques les paramètres suivants :  $P = 1,2\mu m$ ,  $T = 1\mu m$  et  $M = 0,5\mu m$ . Cette structure présente un méplat de taille relativement importante ( $0,5\mu m$ ), et un facteur de réflexion inférieur à 4% sur le spectre de longueurs d'ondes compris entre 3 et  $5\mu m$  (le facteur de réflexion de cette structure est présenté en figure 2.21, page 32 et également en figure 2.20, page 31). Nous avons donc ajouté à cette structure, 4 motifs qui prennent place sur le méplat. Pour que ceci soit réalisable, le facteur d'échelle entre ces deux structures doit donc être égal à  $M/2P$ . Dans le cas présent, le facteur d'échelle est donc proche de 0,2. La figure 2.19 donne une vision de la structure de départ et de la structure « multipériodique » de notre exemple.

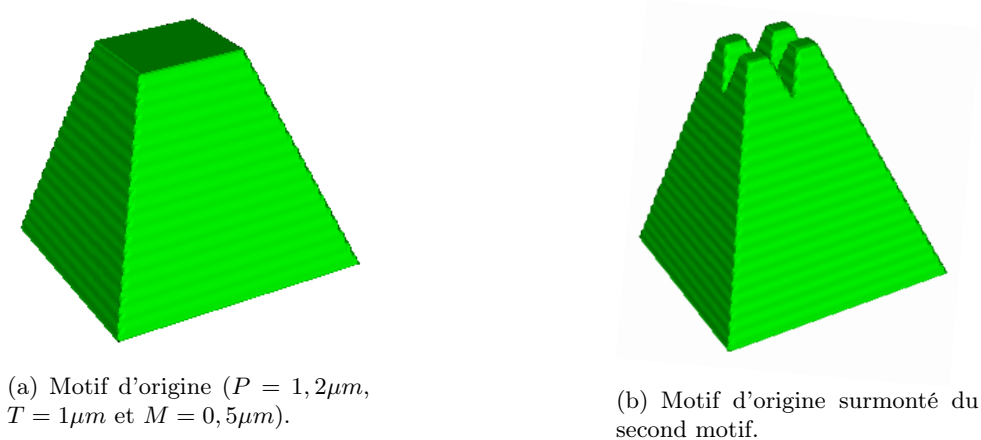


FIG. 2.19 – Vues en 3 dimensions du motif d'origine et du motif « multipériodique ».

Étant donné le facteur d'échelle qui est environ égal à 0,2, le spectre de longueur d'onde d'efficacité de la deuxième période se situe entre 0,6 et  $1\mu m$ . Les facteurs de réflexions de ce « multimotif » sont donc calculés entre 0,5 et  $5\mu m$ . Les courbes comparatives entre le motif d'origine et le motif « multipériodique » sont données en figure 2.20.

Dans la zone du spectre comprise entre 3 et  $5\mu m$ , les deux courbes sont proches l'une de l'autre. On peut en conclure que l'ajout des petits motifs au sommet des grands ne perturbe pas l'effet antireflet. Au contraire même puisque la courbe du « multimotif » est en dessous de celle du « monomotif », avec un gain de proche de 1% sur le facteur de réflexion pour certaines longueurs d'onde de cette première partie du spectre. Par contre lorsque la longueur d'onde est inférieure à  $2\mu m$ , il existe une grande différence de comportement entre les deux structures. La structure « multimotif » joue alors pleinement son rôle et permet de réduire très fortement le facteur de réflexion. Ce phénomène est donc très intéressant puisqu'il permet d'étendre aux longueurs d'onde plus faibles la capacité d'antireflet de la structure. Il faut cependant noter qu'il existe des ordres diffractés aussi bien pour la structure « monomotif » que pour celle « multimotif » pour les longueurs d'onde inférieures à  $1,5\mu m$ .

Cet exemple montre que cette idée peut permettre d'ouvrir une nouvelle voie d'amélioration des antireflets microstructurés périodiques très large bande. A notre connaissance, il s'agit de la première étude qui démontre la possibilité d'utiliser une multipériodicité pour cette amélioration. Les résultats sont en effet très encourageants. Cependant, la réalisation d'une telle structure « multipériodique » n'est pas simple et nécessitera de nouvelles voies de réalisation qui sont proches de celles utilisées pour l'obtention des nanostructures.

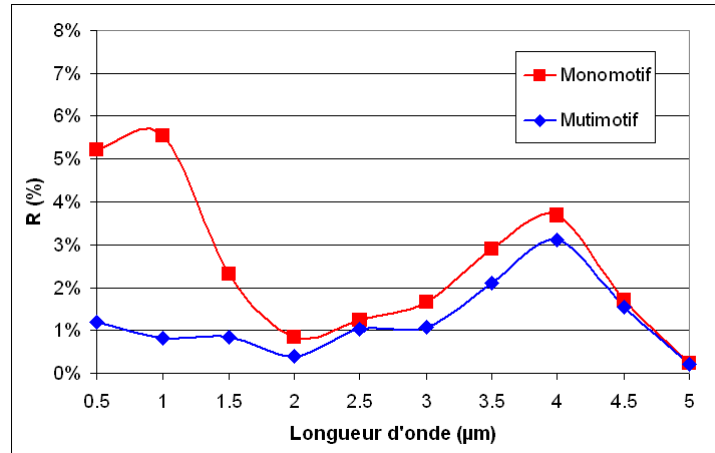


FIG. 2.20 – Facteurs de réflexion  $R$  en incidence normale, en fonction de la longueur d'onde incidente pour le « monomotif » caractérisé par  $P = 1,2\mu\text{m}$ ,  $T = 1\mu\text{m}$  et  $M = 0,5\mu\text{m}$  et le « mutimotif » caractérisé par le « monomotif » surmonté d'une structure d'un facteur d'échelle égal à  $M/2P$ .

### 2.4.5 Conclusion sur les résultats numériques

Nous avons montré numériquement qu'il est possible d'obtenir des structures antireflets de grande qualité sur silicium. Des résultats très positifs sont obtenus car, en effet, la structure définie par les paramètres  $P = 1\mu\text{m}$ ,  $T = 1\mu\text{m}$  et  $M = 0,25\mu\text{m}$  présente un facteur de réflexion inférieur à 3% sur la quasi-totalité du spectre d'intérêt, et inférieur à 10% pour les deux polarisations en incidence  $45^\circ$ .

Cependant, cette structure n'est pas forcément la meilleure structure. D'autres modélisations ont montré en effet que d'autres structures permettaient d'obtenir le même niveau de résultats. Certaines d'entre elles donnent même un facteur de réflexion inférieur à 2% sur l'ensemble du spectre de la bande II infra-rouge. Ces exemples sont présentés en figure 2.21. Il existe également parmi ces structures le motif qui est défini par  $P = 1,1\mu\text{m}$ ,  $T = 1,25\mu\text{m}$  et  $M = 0,25\mu\text{m}$ , et dont la tenue en incidence est exposée à titre d'exemple en figure 2.22. Dans ce cas, le facteur de réflexion reste inférieur à 5,5% pour toutes polarisations et toutes incidences jusqu'à  $45^\circ$ . Rappelons qu'une interface entre l'air et le silicium polie présente un facteur de réflexion de 30,0% en incidence normale et jusqu'à 42,4% pour une incidence de  $45^\circ$  en polarisation TE.

Par ailleurs, nous n'avons pas testé toutes les valeurs de paramètres possibles. Il est donc probable que des caractéristiques de motifs proches de celles que nous avons testées donnent des résultats encore meilleurs en réflexion. En un mot, nous n'avons donc pas forcément trouvé la structure optimale empiriquement, mais nous avons défini le domaine des valeurs des paramètres qui amène aux meilleures structures.

Pour obtenir la meilleure structure, il nous faudrait obligatoirement des critères d'optimisation. Mais ces critères n'existent pas dans la bibliographie parce que ces structures sont très complexes et que l'approche rigoureuse que nous avons choisie ne nous permet pas de simplification de calculs. Nous avons voulu tout de même mieux comprendre les mécanismes physiques mis en jeu dans ce problème, afin d'essayer d'en tirer des critères permettant l'optimisation de la forme des microstructures en vue d'obtenir des antireflets les plus efficaces possibles. En par-

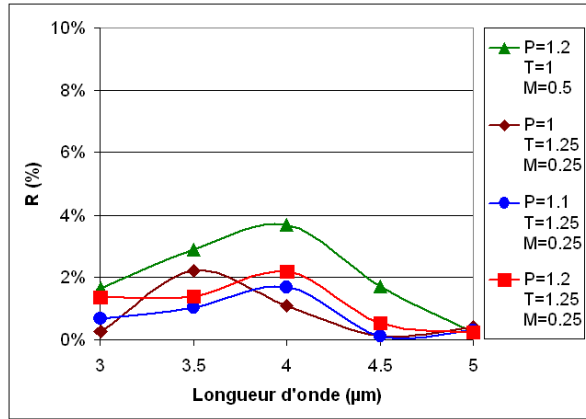


FIG. 2.21 – Facteurs de réflexion  $R$  en fonction de la longueur d'onde en incidence normale pour 4 structures différentes.

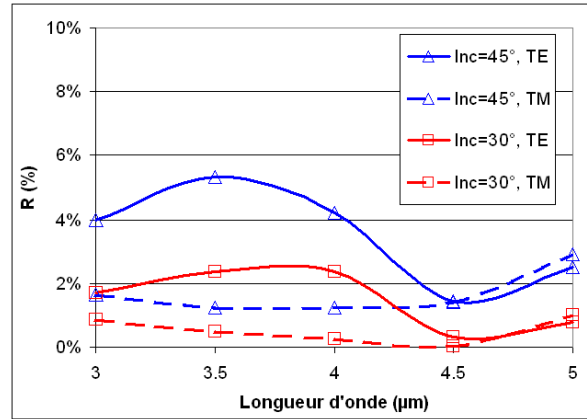


FIG. 2.22 – Facteurs de réflexion  $R$  en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence. La structure est définie par  $P = 1,1\mu m$ ,  $T = 1,25\mu m$  et  $M = 0,25\mu m$ .

ticulier, l'explication de l'effet bénéfique du méplat qui existe au sommet de ces structures doit être approfondie.

## 2.5 Les diagrammes de bandes photoniques comme outils de compréhension

Il serait très intéressant de comprendre pourquoi la forme des motifs a une si grande importance sur les résultats du facteur de réflexion des structures bi-périodiques. En effet, nous avons vu précédemment que la hauteur du motif et la variation de l'indice de réfraction progressive entre le milieu extérieur et le substrat sont des paramètres qui semblent insuffisants pour expliquer les résultats obtenus. Plus particulièrement, nous pensons que l'effet bénéfique sur l'effet antireflet du méplat au sommet du motif de la structure bi-périodique a besoin d'être étudié en profondeur. De plus, si les phénomènes physiques sont compris, cela permettra de faire ressortir des critères permettant de tendre numériquement vers des structures optimales.

Les structures que nous voulons modéliser sont finalement le résultat d'un milieu structuré doté d'un indice de réfraction modulé périodiquement, et dont la période spatiale est de l'ordre de la longueur d'onde de travail. Or cette dernière phrase est l'exacte définition de ce que nous appelons un « cristal photonique » en optique. De plus, nous travaillons à l'interface entre l'air et un semi-conducteur qui possède un fort indice de réfraction. Là encore, nous nous approchons du domaine des cristaux photoniques puisqu'un fort contraste d'indice en est une des caractéristiques essentielles.

Les structures que nous cherchons à modéliser sont donc, d'après ce premier point de vue, des cristaux photoniques. Or les chercheurs qui étudient les cristaux photoniques, ont mis en place un ensemble d'outils permettant de caractériser de telles structures. Le plus connu et le plus utilisé d'entre eux est certainement le diagramme de bande photonique. C'est donc naturellement que nous avons utilisé cet outil pour tenter de mieux comprendre l'influence de nos structures sur la lumière incidente et en particulier le rôle bénéfique qu'apporte le méplat aux antireflets.

### 2.5.1 Théorie des cristaux photoniques

La théorie qui décrit les cristaux photoniques en optique est née de la remarque suivante : si l'on compare les équations de Maxwell pour les photons dans un milieu homogène, isotrope, non magnétique et en l'absence de charges, avec l'équation de Schrödinger qui régit le comportement des électrons, on peut remarquer que la permittivité électrique du milieu joue un rôle équivalent pour les photons au potentiel atomique périodique que subissent les électrons. Ainsi, lorsqu'un matériau présente une distribution périodique de permittivité électrique, il est possible d'observer des bandes interdites pour les photons. C'est en 1987 que Yablonovitch [39] et John [40] introduisent pour la première fois le concept de bandes interdites photoniques.

La figure 2.23 présente les schémas de 3 types de cristaux photoniques que l'on peut classer selon la dimensionnalité de la distribution de l'indice de réfraction.

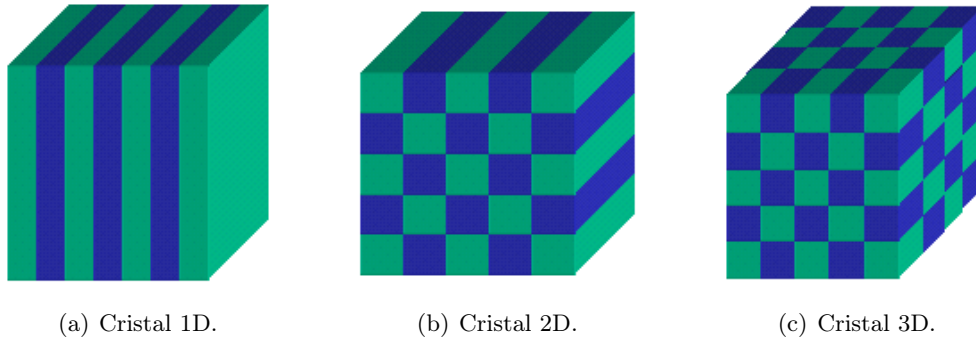


FIG. 2.23 – Schéma des cristaux photoniques (a) 1D, (b) 2D et (c) 3D. Les différentes couleurs marquent des matériaux de permittivité différente.

Dans notre cas, l'ensemble des structures est constitué de motifs qui se répètent périodiquement dans le plan. Il s'agit donc de cristaux photoniques à 2 dimensions, mais dont la troisième dimension n'est pas invariante (le motif de base est pyramidal).

Pour obtenir le diagramme de bande d'un cristal photonique, il faut calculer l'ensemble des modes optiques qui sont solutions propres de l'équation dite « maîtresse » (2.17) qui est obtenue à partir des équations de Maxwell. Dans un milieu linéaire, isotrope, sans perte, de permittivité relative  $\epsilon_r$  réelle, non magnétique ( $\mu_r = 1$ ), et en l'absence de charges et de courants, les équations de Maxwell peuvent être écrites sous la forme suivante [41] (2.15) :

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) &= 0 \\
 \vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) &= 0 \\
 \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} \\
 \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) &= \epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

où  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{H}(\vec{r}, t)$  désignent respectivement les champs électriques et magnétiques,  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  représentent la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide, et  $\vec{r}$  et  $t$  désignent les dépendances spatiales et temporelles.

En recherchant des solutions sous forme d'ondes planes ayant une dépendance temporelle de la forme  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{j\omega t}$  et  $\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) \cdot e^{j\omega t}$ , il est alors possible d'obtenir les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) + \frac{j\omega}{c} \vec{H}(\vec{r}) &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) - \frac{j\omega}{c} \epsilon_r(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) &= 0\end{aligned}\tag{2.16}$$

où  $\omega$  est la pulsation de l'ondulation, et  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ . Finalement, on obtient l'équation de Helmholtz (2.17) qui est une équation aux valeurs propres qui a la forme suivante :

$$\boxed{\vec{\nabla} \times \left( \frac{1}{\epsilon_r(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r})}\tag{2.17}$$

C'est cette dernière équation (2.17) qui est souvent appelée équation « maîtresse » dans la littérature concernant les cristaux photoniques.

### 2.5.1.1 Cas simple de l'espace libre homogène

Dans le cas de l'espace libre homogène, l'indice de réfraction et donc la permittivité sont invariants en fonction des variables d'espace. Alors les solutions des équations de Maxwell sont des ondes planes. Le champ magnétique (comme le champ électrique) s'écrit alors sous la forme [42] (2.18) :

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_0 \cdot e^{j(\vec{k} \cdot \vec{r})}\tag{2.18}$$

où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde avec  $|\vec{k}| = \frac{2\pi n}{\lambda}$ ,  $n$  étant l'indice de réfraction optique du milieu homogène et  $\lambda$  la longueur d'onde.

### Relation de dispersion

Avec  $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega}$ , on obtient alors la relation de dispersion de l'espace homogène suivante (2.19) :

$$\omega = \frac{c}{n} |k|\tag{2.19}$$

### 2.5.1.2 Cas du milieu périodique

Dans le cas d'un réseau périodique, dont  $\vec{a}$  est le vecteur de base du réseau, l'indice de réfraction et donc la permittivité  $\epsilon_r(\vec{r})$  sont des fonctions périodiques de l'espace. Le théorème de Bloch énonce alors que les modes propres d'un tel milieu, aussi appelés « modes de Bloch », peuvent s'écrire comme suit [42] (2.20) :

$$\begin{cases} \vec{H}(\vec{r}) = e^{j(\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) \end{cases}\tag{2.20}$$

Avec  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  qui peut donc s'écrire sous forme d'une décomposition en série de Fourier de la façon suivante :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}}(\vec{G}) \cdot e^{j\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.21)$$

où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $C_{\vec{k}}(\vec{G})$  sont les coefficients de pondération de la série de Fourier.

Une propriété essentielle des modes de Bloch est que deux modes dont les vecteurs  $k$  diffèrent de  $m\frac{2\pi}{a}$  sont équivalents. Par conséquent, les courbes de dispersion  $\omega(k)$  peuvent être entièrement décrites dans ce qu'il est convenu d'appeler la première zone de Brillouin en physique du solide, correspondant à  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ .

### Surfaces et courbes de dispersion

Dans le cas d'un cristal photonique à 2 dimensions et périodique selon les directions  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ , la relation de dispersion  $\omega(k)$  peut être décrite comme étant fonction de  $k_x$  et  $k_y$  dans l'espace réel. Dans un espace homogène non structuré et d'indice de réfraction égal à  $n$ , la surface de dispersion est alors simplement une surface conique (voir figure 2.24), et la relation de dispersion correspondante s'écrit (2.22) :

$$\omega = \frac{c}{n} \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (2.22)$$

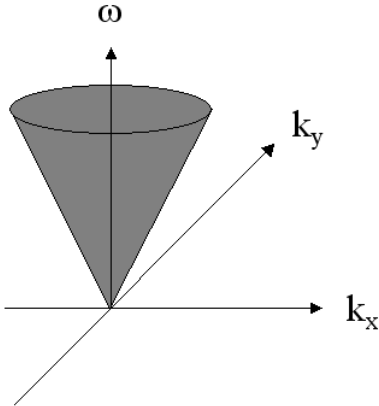


FIG. 2.24 – Surface de dispersion conique d'un milieu homogène bidimensionnel.

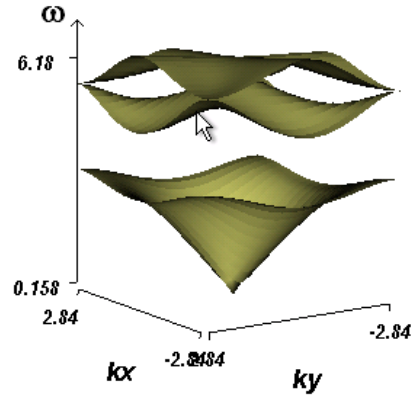


FIG. 2.25 – Surfaces de dispersion d'un cristal photonique 2D à maille carrée (polarisation TE).

La structuration à 2 dimensions du cristal photonique 2D modifie profondément les surfaces de dispersion. C'est ainsi que l'on peut observer, selon le cas, la formation de bandes interdites photoniques. Ces courbes sont aussi le résultat des processus de couplage diffractif entre modes induits par la structuration périodique. Les surfaces de dispersion sont périodiques et peuvent être entièrement décrites dans la première zone de Brillouin.

Il existe différents modes de représentation simplifiée des surfaces de dispersion, dont la visualisation complète en trois dimensions (voir figure 2.25) ne permet pas d'extraire aisément les caractéristiques.

La plus utilisée de ces méthodes de représentation consiste à tracer les courbes de dispersion des modes de Bloch dans une direction de propagation donnée. Ces courbes représentent alors

l'intersection entre les surfaces de dispersion et le plan défini par l'axe des fréquences et la direction de propagation. Cette méthode de représentation est usuellement appliquée de manière « concentrée » mais partielle, en restreignant les directions de propagation pleinement explorées aux directions de haute symétrie  $\Gamma M$  et  $\Gamma X$  [43]. La figure 2.26 montre la position des points de haute symétrie  $\Gamma$ ,  $X$  et  $M$  sur la première zone de Brillouin d'un cristal photonique à 2 dimensions de maille carrée. La figure 2.27 donne une représentation partielle des courbes de dispersion d'un cristal photonique à 2 dimensions en fonction des directions de haute symétrie. C'est ce que nous appellerons dans la suite un diagramme de bande.

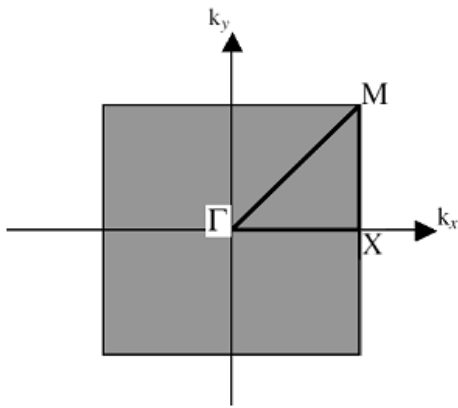


FIG. 2.26 – Schéma de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque d'un cristal photonique 2D à maille carrée.

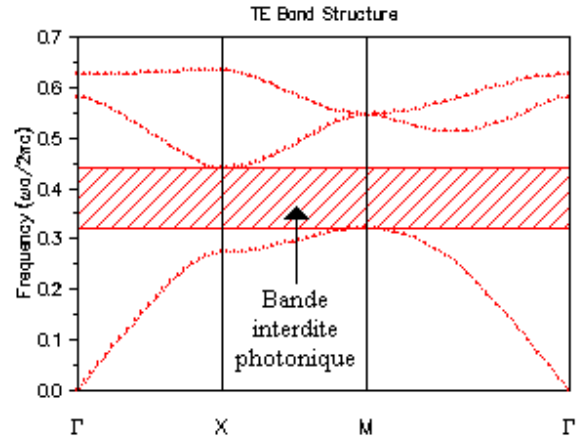


FIG. 2.27 – Diagramme de bande d'un cristal photonique 2D à maille carrée (polarisation TE).

### 2.5.2 Environnement logiciel pour le calcul des diagrammes de bandes

Tous les diagrammes de bandes de notre étude ont été calculés en utilisant le logiciel « BandSOLVE<sup>®</sup> » de la même suite de logiciels que « FullWAVE<sup>®</sup> », c'est à dire celle de RSoft<sup>®</sup>. « BandSOLVE » est un logiciel de simulation qui permet de générer et d'analyser les diagrammes de bandes photoniques. Le calcul des diagrammes est basé sur une méthode de décomposition des champs électromagnétiques en ondes planes pour les structures périodiques. Un des avantages pour nous est que la fenêtre d'édition des structures est commune aux logiciels « FullWAVE » et « BandSOLVE », ce qui nous évite d'avoir à redéfinir informatiquement toutes nos structures d'études.

Les structures dont nous voulons calculer les diagrammes de bandes sont toutes des structures qui se répètent périodiquement selon les axes  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  perpendiculaires entre eux. Nous sommes donc dans le cas d'un cristal photonique à 2 dimensions et à maille carrée. La période  $P$  des motifs pyramidaux est la même dans les deux directions du réseau.

La figure 2.28 est un exemple de résultat obtenu pour une structure dont le motif de base pyramidal est défini par les paramètres suivants  $P = 1\mu m$ ,  $T = 1\mu m$  et  $M = 0\mu m$ . Sur cet exemple, seules les 30 premières bandes ont été calculées.

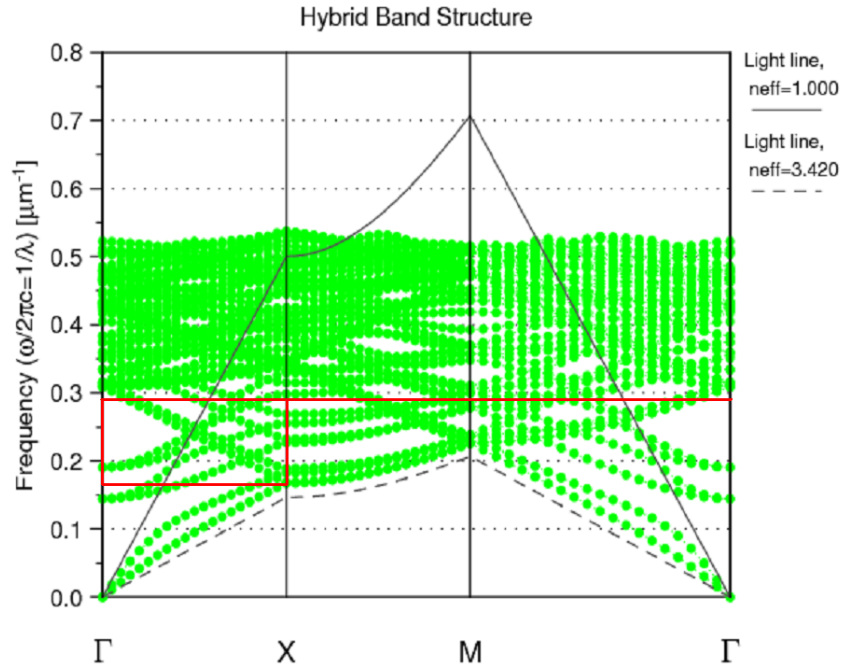


FIG. 2.28 – Diagramme de bandes photoniques d’un antireflet structural en silicium. Le motif correspond aux paramètres suivants :  $P = 1\mu m$ ,  $T = 1\mu m$  et sans méplat ( $M = 0\mu m$ ).

L’ensemble des points des courbes de ce diagramme correspond aux fréquences (graduées en  $1/\lambda$ ) des modes de Bloch qui peuvent exister dans la structure, en fonction de la projection des vecteurs d’onde de ces modes sur les directions de hautes symétries de la première zone de Brillouin.

Notons la présence de ce que nous appelons les lignes de lumière (« light line » en anglais) du milieu incident et du substrat sur le diagramme. Il s’agit en fait des courbes de dispersion du milieu homogène. Autrement dit, c’est une coupe du cône de dispersion d’un milieu homogène (voir figure 2.24), selon les axes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. La position des modes de Bloch par rapport à la ligne de lumière du milieu incident est importante. En effet, seuls les modes qui se trouvent au dessus de cette ligne vont pouvoir interagir avec le milieu incident et être extraits de la structure vers ce milieu. Ces modes correspondent aux modes dits « à fuite », c’est à dire que leur durée de vie dans l’état guidé est finie et qu’ils finiront par se perdre dans l’espace libre du milieu incident [42][44].

Dans le diagramme de la figure 2.28, il existe deux zones distinctes. La première correspond aux fréquences supérieures à  $0,292\mu m^{-1}$  (c’est à dire pour les longueurs d’ondes supérieures à  $3,42\mu m$ ). Dans cette première zone, la structure présente des ordres de diffraction différents de l’ordre 0, et correspond donc sur le diagramme de bande à un continuum de modes de Bloch. Cette zone du diagramme ne retiendra pas notre attention, car nous voulons depuis le début de notre étude supprimer les ordres supérieurs à 0, même si ceux-ci n’apparaissent que dans le milieu transmis (le substrat de silicium). La seconde zone correspond aux fréquences inférieures à  $0,292\mu m^{-1}$ . Dans cette zone, il ne peut exister que l’ordre 0 dans les milieux transmis et réfléchi. Ces deux zones sont démarquées sur la figure 2.28 par la ligne rouge. Dans la suite de ce chapitre, notre intérêt se portera donc sur la zone de fréquences comprise entre  $0,167$  et  $0,292\mu m^{-1}$ , ce



qui correspond aux longueurs d'ondes comprises entre  $3,42$  et  $6\mu m$ .

En ce qui concerne l'axe des abscisses,  $\Gamma$  correspond à une direction de propagation perpendiculaire à la surface. Sachant que les modes qui existent dans cette direction sont quoi qu'il arrive toujours au dessus de la ligne de lumière du milieu incident, ils contribuent fortement au facteur de réflexion de la structure. Nous nous intéressons donc à la zone proche de la direction  $\Gamma$ . Dans la suite, seule cette petite zone des diagrammes de bandes sera présentée pour permettre de plus faciles comparaisons entre eux. Cette zone est délimitée par le rectangle rouge sur la figure 2.28.

### 2.5.3 Comparaison entre diagrammes de bandes

Nous avons tracé, en utilisant « BandSOLVE », les diagrammes de bandes de différentes structures à l'interface air/silicium. Ces diagrammes sont restreints à notre zone d'intérêt et sont présentés en figure 2.29. Dans ces exemples, le facteur de réflexion de chaque structure est superposé au diagramme de bandes de la même structure. Les diagrammes de bandes et les courbes des facteurs de réflexion possèdent l'axe des ordonnées (en  $1/\lambda$ ) en commun. Pour permettre cela, nous avons représenté les courbes des facteurs de réflexion avec les axes des abscisses et des ordonnées intervertis par rapport aux courbes précédemment exposées. Enfin, la ligne de lumière correspondant au milieu incident est également tracée (en rouge).

Les figures 2.29(a), 2.29(b) et 2.29(c) correspondent toutes à des structures définies par  $P = 1\mu m$  et  $T = 1\mu m$ , seule la taille du méplat  $M$  qui existe au sommet du motif varie. (a) correspond à un méplat égal à  $M = 0\mu m$  (Motif pyramidal pointu), (b) correspond à un méplat égal à  $M = 0,25\mu m$  et enfin (c) correspond à méplat égal à  $M = 0,5\mu m$ .

Dans ces diagrammes de bandes, seuls les modes de Bloch localisés au dessus de la ligne de lumière du milieu incident peuvent être découplés de la structure et peuvent contribuer à l'augmentation du facteur de réflexion. Donc, pour obtenir le facteur de réflexion le plus faible possible, il faut qu'il y ait le moins de modes possible dans la zone qui se situe au dessus de la ligne de lumière. En particulier dans la direction  $\Gamma$ , qui correspond à la direction perpendiculaire à la surface, et dont les modes sont toujours au dessus de la ligne de lumière, quelle que soit la fréquence (ou la longueur d'onde) du mode. Donc le plus petit nombre de modes de Bloch est attendu sur la direction  $\Gamma$  afin d'obtenir le meilleur effet antireflet.

Par exemple, sur la figure 2.29(c) lorsque des modes apparaissent près de la direction  $\Gamma$ , pour  $1/\lambda = 0,28\mu m^{-1}$ , le facteur de réflexion augmente jusqu'à  $5,5\%$  (voir le cercle bleu en pointillés). Au contraire, si nous comparons les figures 2.29(a) et 2.29(b), pour une fréquence de  $1/\lambda = 0,24\mu m^{-1}$ , lorsque des modes de Bloch se situent en dessous de la ligne de lumière sur la figure (b) et au dessus sur la figure (a) (voir les cercles en pointillés), le facteur de réflexion à cette fréquence est plus bas dans la configuration (b) (proche de 0) que dans la configuration (a) (environ 4%).

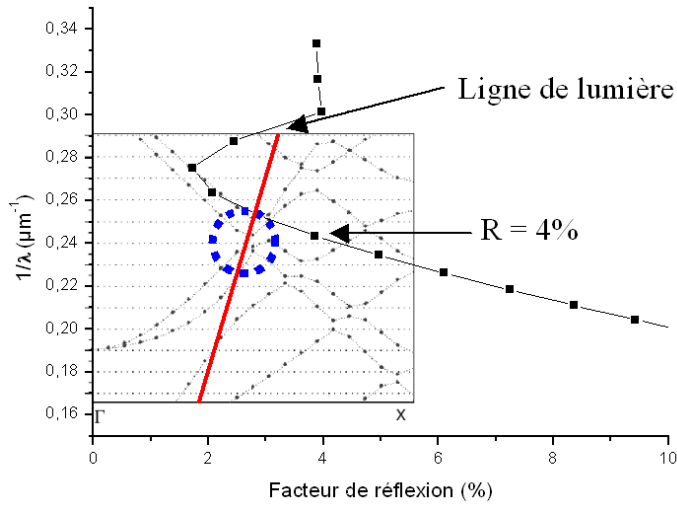
Nous avons ici la démonstration de l'influence positive sur la baisse du facteur de réflexion de la partie plate au sommet de la pyramide ( $M = 0,25\mu m$  dans le cas (b) et  $M = 0\mu m$  dans le cas (a)). Le méplat donne un degré de liberté supplémentaire pour déplacer certains modes de Bloch en dessous de la ligne de lumière et empêcher ceux-ci d'interagir avec le milieu extérieur. Ainsi, le méplat permet de réduire le facteur de réflexion. Ces travaux sont publiés dans la référence [45].

### 2.5.4 Conclusion

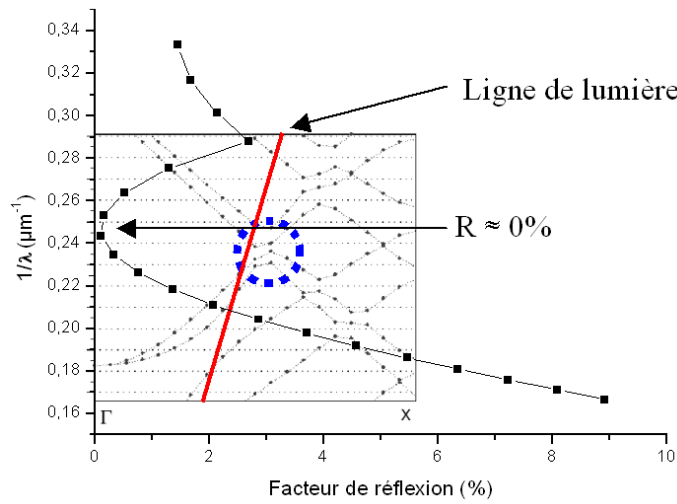
Ce chapitre montre que des structures périodiques qui présentent un fort effet antireflet, peuvent être décrites et étudiées en utilisant la théorie des diagrammes de bandes photoniques. Nous avons également montré que la présence d'un méplat, et donc d'une discontinuité de l'indice de réfraction, au sommet du motif peut être, contre toute attente, la raison d'une forte baisse du facteur de réflexion. Il est donc évident que la géométrie du motif joue un rôle important dans l'effet antireflet constaté.

S'il est possible, en ajustant les paramètres du motif de la structure périodique, de réduire le nombre de modes de Bloch qui sont localisés au dessus de la ligne de lumière du milieu homogène incident pour le spectre de longueurs d'ondes d'intérêt, un antireflet très efficace doit pouvoir être obtenu.

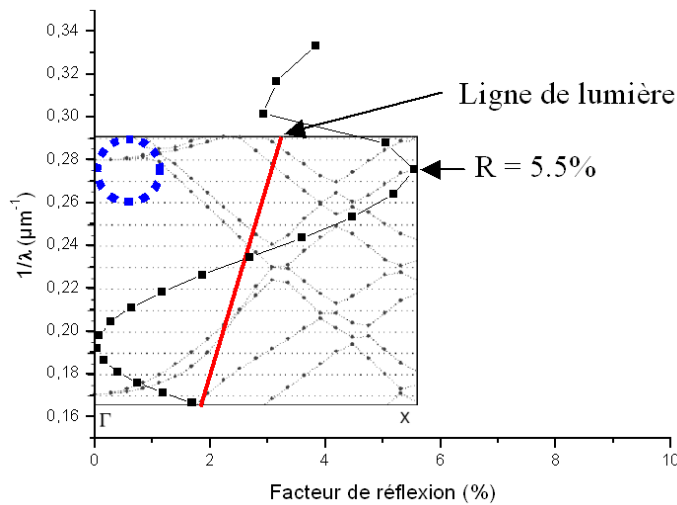
Cette étude permet donc de dégager les premiers liens qui existent entre la position des modes de Bloch par rapport à la ligne de lumière et la géométrie de la structure qui existe sur la surface. Pour obtenir un effet antireflet marqué, à partir des motifs de période que nous avons simulé, nous montrons que la présence du méplat permet de déplacer les modes du diagramme de bande et ainsi réduire le facteur de réflexion de la structure.



(a) Structure :  $P = 1\mu m$ ,  $T = 1\mu m$  et  $M = 0\mu m$ .



(b) Structure :  $P = 1\mu m$ ,  $T = 1\mu m$  et  $M = 0,25\mu m$ .



(c) Structure :  $P = 1\mu m$ ,  $T = 1\mu m$  et  $M = 0,5\mu m$ .

FIG. 2.29 – Superposition du diagramme de bande et du facteur de réflexion de 3 structures de périodes et de tailles identiques, mais de méplats différents. (a)  $M = 0\mu m$ , (b)  $M = 0,25\mu m$  et (c)  $M = 0,5\mu m$ .

---

## Chapitre 3

# Réalisations d'antireflets microstructurés

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il est possible numériquement d'obtenir des antireflets dont le facteur de réflexion est inférieur à 2% pour toutes les longueurs d'onde comprises entre 3 et  $5\mu m$ . Dans ce chapitre 3, nous montrons comment il est possible de réaliser certaines de ces structures. Dans un premier temps, nous détaillons les techniques de fabrication des antireflets sur silicium puis sur germanium que nous avons utilisées. Ensuite, nous présentons les résultats que nous avons obtenus.

### 3.1 La gravure des matériaux cristallins

Notre objectif est de réaliser une structure à 3 dimensions dans un semi-conducteur monocristallin avec un résultat suffisamment fidèle au motif pyramidal à base carrée que nous visons et avec des techniques autorisant le traitement de « grandes » surfaces. La gravure humide anisotrope répond à ces exigences. De plus, elle se caractérise par des vitesses de gravure extrêmement différentes suivant les plans cristallins rencontrés (rapport pouvant être supérieur à 100). Elle peut donc être envisagée dans notre cas pour obtenir les motifs pyramidaux que nous souhaitons.

#### 3.1.1 La maille cristalline du silicium et du germanium

Une caractéristique de la gravure anisotrope est qu'elle est fortement liée à la structure cristallographique du substrat. Le silicium monocristallin et le germanium monocristallin présentent une maille cristalline identique. Ils possèdent tous les deux une structure cristallographique de type cubique face centrée où chaque atome occupe le centre d'un tétraèdre (quatre liaisons covalentes) comme le montre la figure 3.1.

Si nous considérons l'espace vectoriel formé par les axes cristallographiques, les cristaux de silicium et de germanium présentent une densité d'atomes variable suivant les différentes directions cristallographiques (voir figure 3.2) pouvant expliquer le caractère anisotrope des solutions utilisées pour la gravure des structures. Ces différentes directions caractérisent toutes un plan différent de la maille cristalline élémentaire. Un schéma de la position de ces plans est présenté figure 3.3 et permet de visualiser la position des plans dans l'espace. Tout plan perpendiculaire à un autre appartient alors à la même famille de plan que le premier. De plus, les plans de la famille  $\{111\}$  possèdent une très faible vitesse de gravure, car ils présentent une très forte densité d'atomes.

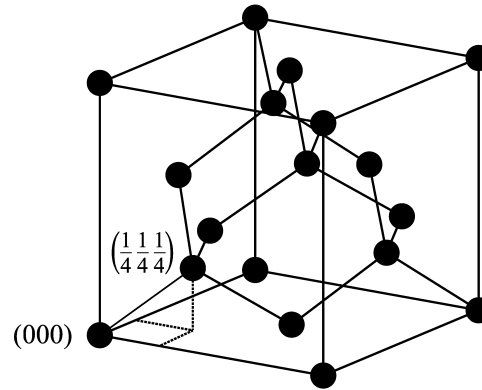


FIG. 3.1 – Motif cristallographique du silicium et du germanium monocristallin. Il s'agit d'une structure de type « diamant », c'est à dire cubique face centrée avec deux atomes dans la base, situés en  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Chaque atome est relié à 4 voisins.

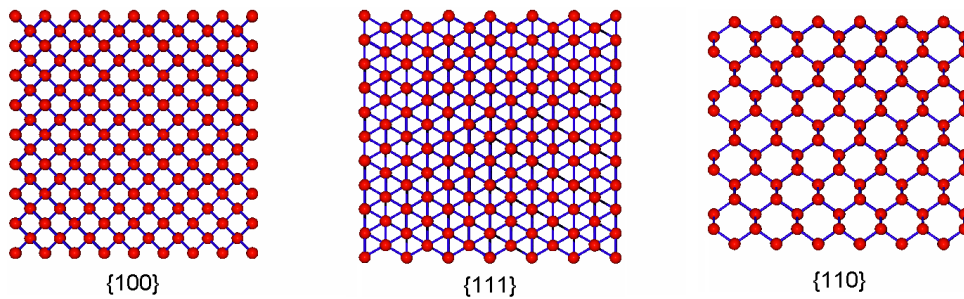


FIG. 3.2 – Vues orthogonales de la densité d'atomes des différents plans cristallins du silicium.

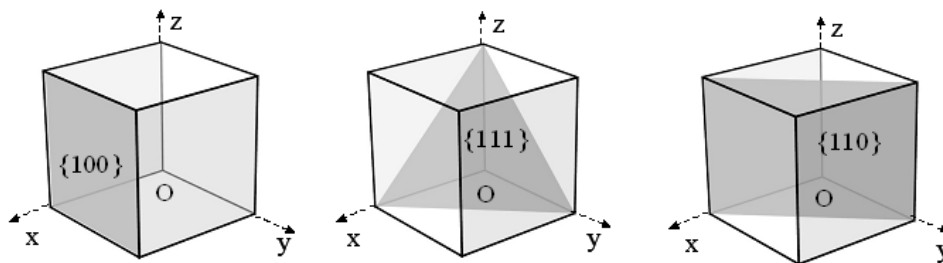


FIG. 3.3 – Schéma de la position des trois principaux plans ( $\{100\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{110\}$ ) de la maille cristalline du silicium.

La variation de densité d'atomes suivant les plans cristallins n'est pas le seul critère intervenant dans la détermination de la vitesse de gravure d'une solution chimique. La façon dont les atomes sont liés à leurs plus proches voisins (liaisons covalentes libres) joue un rôle prédominant en modifiant l'énergie nécessaire pour les extraire.

Nous utiliserons dans la suite des plaquettes de silicium, que l'on nomme wafer de silicium, dont la face avant est polie et présente une orientation  $\{100\}$ . Nous obtiendrons ainsi un motif pyramidal dont les flans seront constitués par les plans d'orientation  $\{111\}$  car ils sont les plus denses et donc les plus lents à être attaqués par la solution. Le paragraphe suivant détaille les différentes solutions de gravure pouvant être utilisées.

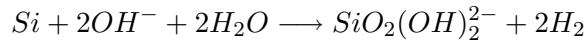
### 3.1.2 Agents chimiques utilisés pour la gravure anisotrope

#### 3.1.2.1 Solutions de gravure du silicium

Il existe deux solutions chimiques permettant de graver anisotropiquement le silicium. Ces deux produits sont l'hydroxyde de potassium (KOH) et surtout l'hydroxyde de tétra-méthyle-ammonium (TMAH).

##### L'hydroxyde de potassium (KOH)

L'hydroxyde de potassium, nommé aussi potasse, de formule chimique KOH, se dissocie en phase liquide pour donner d'une part des ions potassium  $K^+$  et des groupements hydroxydes  $OH^-$ . Ces groupements sont responsables de la gravure anisotrope du substrat de silicium. La réaction chimique [46] entre le silicium (noté  $Si$ ) et l'hydroxyde de potassium est donnée ci-dessous (3.1) :



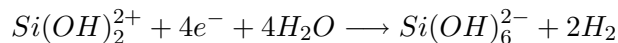
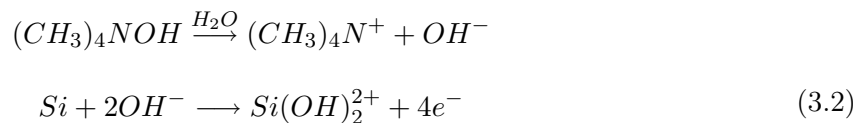
La gravure chimique à l'hydroxyde de potassium (concentration de 40%) s'opère en chauffant la solution chimique au bain-marie à des températures de l'ordre de  $80^\circ C$ . Cependant dans notre étude, nous n'avons jamais utilisé cette espèce chimique malgré son bas coût car elle présente un certain nombre d'inconvénients. Elle est en effet très peu sélective vis-à-vis du  $SiO_2^1$ , les vitesses d'attaque du silicium sont faibles, de très longs temps de gravure sont donc nécessaires, et enfin elle est non compatible avec les procédés « CMOS ». Or, comme nous le verrons par la suite, nous allons utiliser le  $SiO_2$  comme masque à travers lequel la gravure sera effectuée.

##### L'hydroxyde de tétra-méthyle-ammonium (TMAH)

L'hydroxyde de tétra-méthyle-ammonium est aussi anisotrope que l'hydroxyde de potassium et n'a pas les défauts de ce dernier. Cela fait de celui-ci la solution chimique la plus utilisée pour effectuer des étapes de gravure humide en microélectronique à l'heure actuelle. Plus précisément les raisons du succès du TMAH sont les suivantes :

- Il est très faiblement toxique,
- Il possède une très grande anisotropie,
- Il est très sélectif et n'attaque quasiment pas le dioxyde de silicium,
- Il est compatible avec les procédés CMOS (car il n'y a pas d'ions métalliques en solution donc le risque de pollution des jonctions électroniques est nul),
- La solution est relativement stable pour des températures inférieures à  $130^\circ C$ .

Le TMAH est une solution organique de formule  $(CH_3)_4NOH$  qui réagit [46] avec le silicium comme ci-dessous (3.2) :



La gravure chimique au TMAH s'opère également en chauffant la solution chimique au bain-marie à des températures proches de  $80^\circ C$ . Dans toute la suite, les gravures anisotropes du

<sup>1</sup>Le dioxyde de silicium de formulation  $SiO_2$  est souvent dénommé silice.

silicium seront effectuées en utilisant le TMAH comme agent d'attaque chimique. La gravure du silicium dépend évidemment de la nature du produit chimique (KOH ou TMAH), mais elle est aussi très sensible à un grand nombre d'autres paramètres qu'il faudra garder constants au fur et à mesure des expérimentations :

- Pureté du produit chimique,
- Concentration du bain,
- Température,
- Présence d'additifs (détergents, oxydants, ...),
- Agitation du bain (magnétique, ultrasons),
- Illumination UV.

### 3.1.2.2 Solutions de gravure du germanium

De la même façon que pour le silicium, il existe plusieurs solutions aqueuses qui permettent la gravure anisotrope du germanium. Ces solutions peuvent être divisées en deux grandes catégories : les solutions basiques et les solutions acides. Dans notre cas, nous recherchons une solution qui n'attaquera pas le masque utilisé (Chrome(Cr) ou Or(Au)) et qui présente une anisotropie entre les plans  $\{100\}$  et  $\{111\}$  la plus grande possible.

#### Les solutions basiques

- La solution « Billig » [47] : 100ml  $H_2O$ , 12g  $KOH$ , 8g  $K_3[Fe(CN)_6]$  à  $100^\circ C$ .
- La solution « Holmes » [47] : 100ml  $H_2O_2$  10%, 8g  $NaOH$  à  $70^\circ C$ .
- La solution « Erdman » [48] :  $KOH$  4.5n, 20ml  $H_2O_2$  et 0, 2ml d'alcool tétra-hydrofurifurile ( $C_5H_{10}O_2$ ) pour 1L de solution.

Aucune d'entre elles ne présente les bonnes caractéristiques pour notre étude. En effet, d'après Leancu *et al.* [49][50] qui ont testé ces solutions, soit la solution attaque le chrome et/ou l'or, soit elle n'est pas anisotrope.

#### Les solutions acides

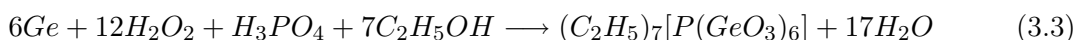
- Les solutions « Kern » [51] :  $H_3PO_4$  :  $H_2O_2$  :  $C_2H_5OH$  en proportion volumique 1 : 1 : 1 ou 1 : 1 : 3 ou encore 1 : 2 : 1.
- La solution « Ellis » [52] :  $HF$  :  $H_2O_2$  :  $H_2O$  en proportion volumique 17 : 17 : 66 et à  $25^\circ C$ .

Leancu *et al.* [49][50] ont aussi testé ces solutions. Il en ressort que la solution « Ellis » grave en moyenne plus vite que les solutions de type « Kern ». Par contre, les solutions de type « Kern » n'attaquent pas le chrome et présentent une anisotropie plus marquée pour la proportion 1 : 1 : 1. C'est donc cette dernière solution qu'ils retiennent comme étant la plus pratique et la plus performante pour la gravure du germanium. Dans la suite, nous utiliserons également la même solution de gravure : celle de type « Kern » 1 : 1 : 1.

#### La solution Kern 1 : 1 : 1

Cette solution présente donc l'intérêt d'être inoffensive pour le chrome qui pourra alors être utilisé comme masque de gravure, et d'avoir un rapport de gravure anisotropique d'environ 2, 5. En effet, si  $V_{\{100\}}$  représente la vitesse de gravure du plan  $\{100\}$ , alors  $V_{\{100\}}/V_{\{111\}} \approx 2, 5$ . Cette valeur est bien inférieure à celle que l'on rencontre dans le cas du silicium, mais doit être suffisante pour obtenir les motifs pyramidaux envisagés.

La réaction chimique mise en jeu peut être décrite de la manière suivante (3.3) :



### 3.1.2.3 Conclusion

Nous recherchions des solutions chimiques pour graver le silicium et le germanium de façon anisotrope à travers un masque à définir. Les résultats présents dans la bibliographie nous ont conduit vers l'hydroxyde de tétra-méthyle-ammonium (TMAH) pour la gravure du silicium. Cette gravure pourra se faire à travers un masque de dioxyde de silicium<sup>2</sup> qui résiste parfaitement à la gravure TMAH. Ce masque pourra être obtenu par oxydation thermique des échantillons de silicium. Dans le cas du germanium, notre choix se porte sur la solution Kern 1 : 1 : 1 qui gravera le germanium à travers un masque de chrome réalisé par dépôt sous vide.

## 3.2 Les techniques de fabrication de structures sur silicium et germanium

### 3.2.1 La gravure du silicium

La gravure anisotrope est faite à travers les ouvertures d'un masque de silice. Le principe est donc de réaliser des ouvertures dans ce matériau présent sur tout le substrat de silicium. La silice résiste à la gravure TMAH et servira de protection aux zones recouvertes (voir figure 3.4). La couche de silice sur silicium est généralement obtenue par oxydation thermique dans un four sous atmosphère oxygénée.

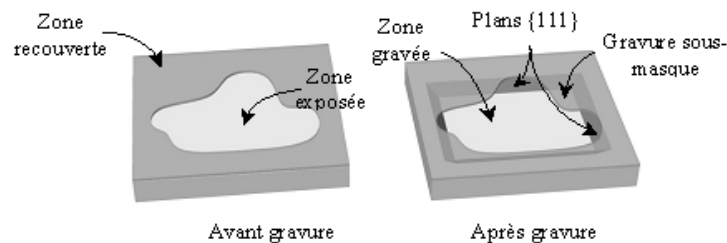


FIG. 3.4 – Gravure anisotrope du silicium à travers un masque

En utilisant la solution appropriée, le TMAH dans notre cas, les zones non recouvertes, et donc exposées à la solution de gravure, sont ainsi attaquées de façon anisotrope, en respectant les plans cristallins.

Les paragraphes suivants expliqueront plus en détail comment est réalisée expérimentalement la gravure du silicium et quels sont les moyens technologiques mis en œuvre.

#### 3.2.1.1 Les moyens technologiques

La gravure anisotrope du silicium par voie chimique (gravure TMAH) peut se décomposer en 9 étapes successives détaillées en figure 3.5.

Ces étapes successives ont été mises en place au laboratoire. Certaines sont détaillées dans ce qui suit.

**Phase 2 :** Pour graver le silicium en utilisant du TMAH, il faut utiliser un matériau résistant à celui-ci pour le masque. Ce matériau est la silice ( $\text{SiO}_2$ ). Pour obtenir cette couche, il faut

<sup>2</sup>L'oxyde de silicium de formulation  $\text{SiO}_2$  est souvent dénommé silice.





FIG. 3.5 – Vue des différentes phases successives à suivre pour la gravure anisotropique du silicium à travers un masque de silice.

préalablement oxyder le substrat de silicium. Cette oxydation de type thermique a été réalisée au four dans un laboratoire extérieur : le laboratoire AIME à Toulouse.

**Phase 3 :** Il nous faut maintenant graver la silice pour obtenir un motif qui servira de masque dans ce matériau. Cela demande dans un premier temps le dépôt d'une résine qui va servir à protéger la silice de la gravure aux endroits voulus. Dans notre cas, il s'agit d'une résine positive « S1818 » (Shipley). Cette résine est déposée par centrifugation pendant  $30\text{s}$  à  $4000\text{tr}/\text{min}$ , ce qui permet d'obtenir une couche homogène de  $1,8\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette épaisseur est vérifiée par une mesure effectuée au profilomètre mécanique. Cette étape est immédiatement suivie d'un recuit sur plaque chauffante pendant une minute à  $95^\circ\text{C}$ .

**Phase 5 :** La révélation des motifs illuminés sous ultra-violet se fait dans un bain de développeur  $\text{MF} - 319$  (Shipley), pendant 1 minute. Cette étape est suivie d'un recuit de 2 minutes à  $115^\circ\text{C}$  pour durcir le masque de résine obtenu.

**Phase 6 :** La gravure de la silice à travers le masque de résine est réalisée par attaque à l'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$ ). Ce produit est très corrosif et nécessite d'être manipulé avec grandes précautions. Pour ces mêmes raisons, nous utilisons un acide  $\text{HF}$  concentré à 40% qui de plus est dilué dans une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  dans des proportions de 1 pour 7. Les tests de vitesse de gravure montrent que le dioxyde de silicium est supprimé en 26 minutes dans ce bain de  $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ . A la suite de cette gravure nous pouvons mesurer au profilomètre mécanique l'épaisseur de silice

de masquage restante sur le substrat :  $0,85\mu m$ .

**Phase 8 :** Après la suppression à l'acétone des restes de résine sur l'échantillon, l'étape de gravure du silicium est réalisée. Cette étape requiert un dispositif expérimental (voir figure 3.6) précis et spécifique car les résultats de gravure sont très sensibles aux différents paramètres extérieurs.

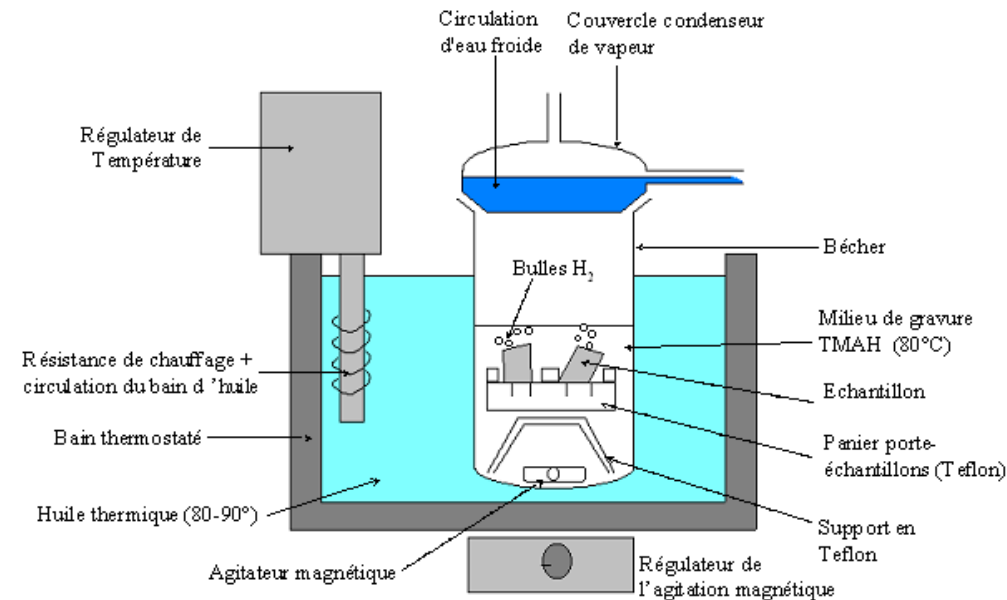


FIG. 3.6 – Schéma du dispositif permettant la gravure du silicium au TMAH.

La température du milieu de gravure est un critère important. Cette valeur est donc contrôlée en continu. L'expérience montre qu'une température de consigne de  $96,5^{\circ}C$  du bain d'huile thermique permet d'obtenir la température appropriée pour le TMAH ( $80^{\circ}C$ ). La présence du couvercle condenseur avec circulation d'eau est importante car cela permet d'empêcher les vapeurs de s'échapper et donc de conserver une concentration constante du milieu de gravure.

**Phase 9 :** Cette phase met en jeu exactement le même procédé que celui décrit dans la phase n°6.

### 3.2.1.2 Les premiers tests de gravure

**Le dépôt de résine :** En pratique, ce dépôt par « spin coating » à la tournette ne présente pas de difficulté majeure. Par contre, il permet de visualiser rapidement la propreté de la surface de l'échantillon. En effet, en présence de poussières sur l'échantillon, la résine ne peut pas s'étendre parfaitement. Ceci se traduit par l'apparition de « comètes », facilement détectables à l'œil nu. Pour contrôler le dépôt de la résine, nous pouvons mesurer à l'aide du profilomètre l'épaisseur de la couche. La figure 3.7 montre cette mesure et nous confirme l'épaisseur de la couche de résine qui est bien de  $1,8\mu m$ , comme annoncée par le fabricant, avant la gravure de l'oxyde.

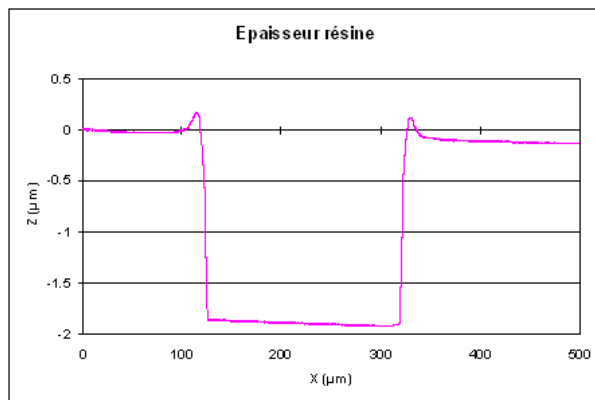


FIG. 3.7 – Mesure au profilomètre mécanique de l'épaisseur de la couche de résine protectrice.

**La gravure de la silice par  $HF / NH_4F$  :** Après les nombreux tests effectués, il s'avère que le temps nécessaire à la gravure de l'oxyde dans nos conditions expérimentales est de 26 minutes. Après la suppression des résidus de résine par l'acétone, nous pouvons maintenant mesurer l'épaisseur réelle d'oxyde sur le substrat de silicium.

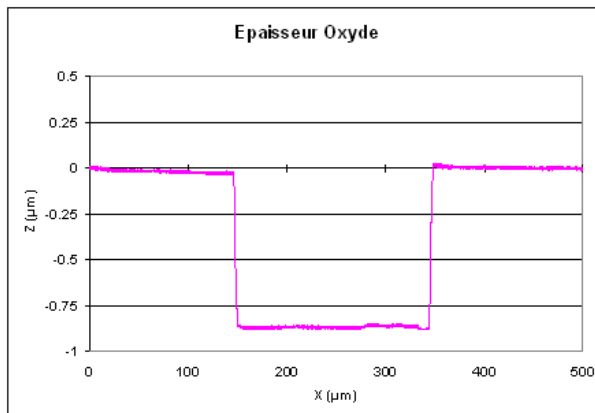


FIG. 3.8 – Mesure au profilomètre mécanique de l'épaisseur de la couche d'oxyde (silice) protectrice.

On peut voir sur la figure 3.8 que l'épaisseur de silice déposée par l'AIME à Toulouse sur le silicium est d'environ  $0,85\mu m$ . On peut en déduire la vitesse de gravure de la silice par notre mélange  $HF/NH_4F$  qui est de  $32,7nm/min$ .

**La gravure du silicium par le TMAH :** Cette gravure s'effectue à travers le masque de silice. Le temps d'immersion de l'échantillon dans le bain a été de 24 minutes, et nous a permis d'obtenir une profondeur de gravure de  $9,6\mu m$  (voir figure 3.9).

Pour l'ensemble de ces tests, un masque particulier a été utilisé. Ce masque est couramment employé lorsque l'on veut caractériser un bain de gravure et étalonner l'ensemble des paramètres entrant en jeu dans cette gravure. Ce masque comporte un motif dit en « roue de chariot » (« wagon-wheel mask » en anglais). Comme le montre le paragraphe suivant, il est composé de segments régulièrement espacés de 1 degré.

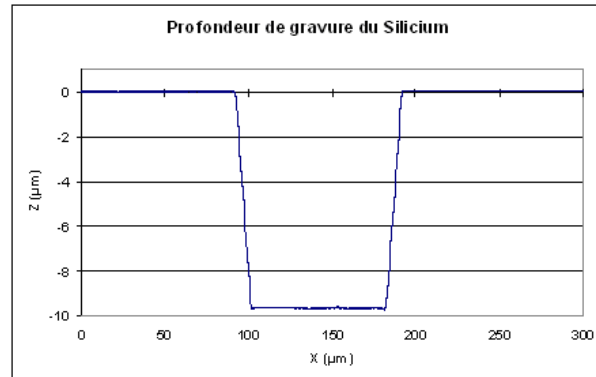


FIG. 3.9 – Mesure au profilomètre mécanique de la profondeur de gravure obtenue dans le silicium.

### 3.2.1.3 Le masque « Wagon Wheel »

Nous possédons ce type de masque au laboratoire pour tester la gravure du silicium monocristallin  $\{100\}$ . La figure 3.10 donne le schéma caractéristique du masque.

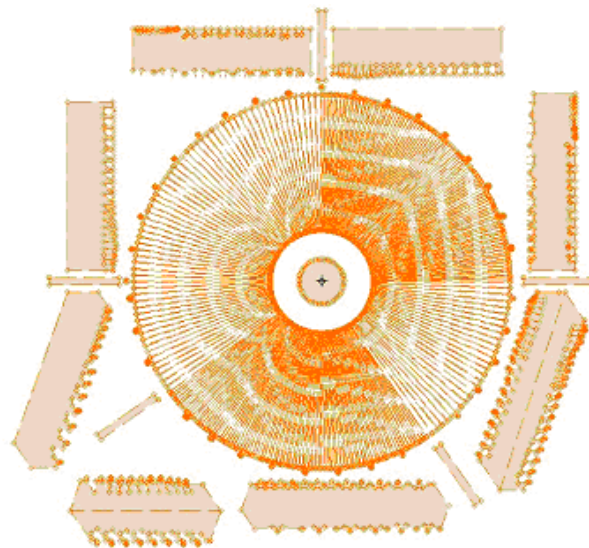
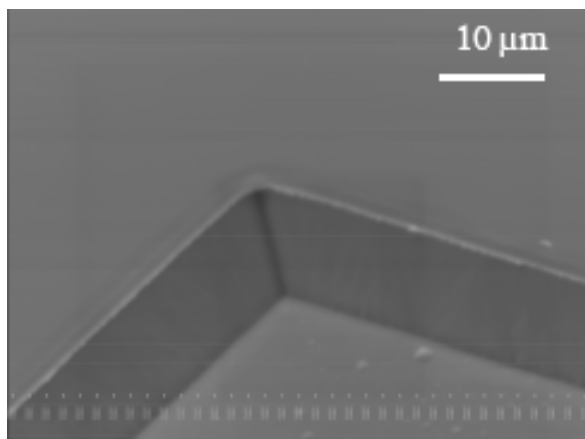


FIG. 3.10 – Schéma représentant le masque « Wagon Wheel ».

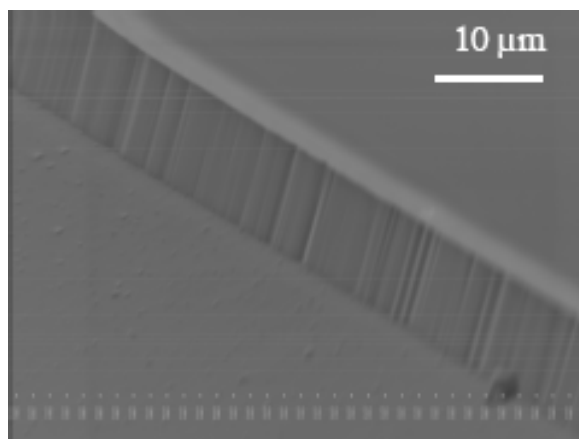
La gravure de ce motif doit nous permettre de visualiser les anomalies de gravure dues aux effets de bord du masque qui apparaissent lorsque ce bord n'est pas correctement aligné avec l'orientation cristalline du silicium. La gravure de ce motif permet donc de repérer les orientations qui produisent les anomalies de gravure les plus faibles, et donc à terme de choisir l'orientation à donner au masque par rapport au substrat de silicium pour obtenir les résultats de gravure souhaités. La différence entre un masque bien aligné ou non sur le silicium monocristallin est facilement repérable par cette technique, comme on peut le voir sur la figure 3.11.

Ces images, obtenues grâce à un microscope électronique à balayage (MEB), nous permettent de visualiser la surface à des grossissements très élevés, et nous indique la façon dont le substrat de silicium est attaqué anisotropiquement par la solution de *TMAH*. Selon le rayon de la roue observé, les bords sont plus ou moins réguliers. Par contre, le « fond » des sillons gravés est toujours plat, sauf défauts de gravure ce qui est assez rare avec cette technique. On sait en

effet que seuls les plans cristallins  $\{100\}$  et  $\{111\}$  donnent des plans lisses. Le fond des sillons correspond logiquement au plan  $\{100\}$ . Par contre, pour obtenir un bord de sillon parfait 3.11(a), il faut aligner le bord du masque et un plan de direction  $\{111\}$ , sinon, on obtient un bord en marches d'escalier comme sur l'image 3.11(b).



(a) Le bord du masque de silice est correctement aligné avec le plan  $\{111\}$ .



(b) Le bord du masque de silice n'a pas la bonne orientation. Le plan  $\{111\}$  présente des « marches d'escalier ».

FIG. 3.11 – Images MEB de plans de gravure obtenus avec un masque d'oxyde correctement aligné (a) ou non (b) selon le plan  $\{111\}$  de la maille cristalline du silicium.

Ces tests nous ont également permis de mettre en évidence un effet bien connu de cette technique de gravure humide. Il s'agit de la gravure sous le masque. En effet il est évident sur la figure 3.12 que la gravure du silicium « avance » sous le masque de silice. C'est une particularité de cette technique de gravure qu'il faudra prendre en compte lors du choix des masques définitifs permettant d'obtenir les réseaux antireflets bi-dimensionnels.

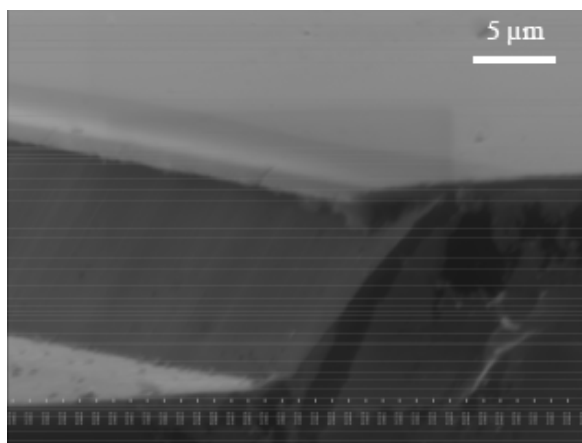


FIG. 3.12 – Image MEB d'un bord de gravure avec la présence du masque de silice sur le dessus.

### 3.2.1.4 Conclusion

Les essais technologiques de gravure ont été dans un premier temps réalisés sur des substrats de silicium masqués à l'aide de motifs de type « roue de chariot » (« Wagon Wheel »). Ces essais ont permis de valider le procédé permettant le transfert du masque de résine positive vers un masque de silice en surface du silicium. Pour cela, l'utilisation d'une gravure avec un mélange  $HF/NH_4F$  est retenue. La gravure du substrat par une solution *TMAH* a été ensuite réalisée, permettant de mettre à jour les plans cristallins  $\{100\}$  et  $\{111\}$ . La technique de transfert de motifs présentée dans ce chapitre nous a permis de réaliser les motifs bi-périodiques des antireflets structuraux que nous verrons par la suite, avec quelques aménagements aux vues des problèmes rencontrés à cause du passage à des motifs de plus petites dimensions. Les réalisations de ces motifs sur silicium sont exposées au paragraphe 3.3.

## 3.2.2 La gravure du germanium

La gravure du germanium semble en premier lieu moins compliquée à mettre en œuvre car la solution Kern que nous utilisons ne nécessite pas de chauffage. Elle est efficace à température ambiante. En fait, ce n'est pas la gravure du germanium qui pose le plus de problème mais la réalisation du masque qui demande plus d'attention. Nous utilisons un masque de chrome pour graver le germanium. Or, si la solution Kern grave de façon anisotrope le germanium sans attaquer le chrome, il n'existe pas de solution permettant de graver le chrome sans attaquer le germanium. Une méthode d'obtention du masque par gravure de celui-ci à travers un autre masque n'est donc pas envisageable. Il nous faut donc trouver une autre solution pour l'obtention du masque. C'est la technique du « lift-off ».

### 3.2.2.1 La technique du « lift-off »

Il convient donc de faire appel à la technique du « lift-off » (voir figure 3.13). Celle-ci consiste à déposer du chrome uniquement aux endroits choisis, plutôt que de l'enlever par gravure comme dans le cas du masque de silice sur silicium. Le dépôt de chrome se fait par pulvérisation. Il faut donc, avant cette étape, protéger les zones qui ne doivent pas être recouvertes de chrome. Pour cela, nous utilisons une résine LOR<sup>3</sup>, qui comme son nom l'indique est spécialement étudiée pour cette application. En effet, cette résine LOR est gravée de façon isotrope par le développeur<sup>4</sup> que nous utilisons et a été spécialement optimisée pour permettre le « lift-off ». La couche est volontairement trop gravée, ce qui facilite l'action du solvant<sup>5</sup> pendant la dernière étape, tout en assurant un dépôt de chrome respectant les dimensions de l'ouverture de la couche de résine photosensible.

### 3.2.2.2 Les moyens technologiques

La gravure anisotrope du germanium par voie chimique nous impose donc d'utiliser un masque de chrome sur le substrat. Pour réaliser ce masque nous avons vu qu'il fallait utiliser la technique du « lift-off ». Le processus complet de la gravure du germanium intégrant le « lift-off » peut être décomposé en étapes successives comme détaillées en figure 3.14.

L'ensemble de ces phases successives a été mis en place au laboratoire. Elles sont reprises ci-dessous.

---

<sup>3</sup>LOR signifie « Lift-Off Resist »

<sup>4</sup>MF-319, Shipley

<sup>5</sup>Remover PG

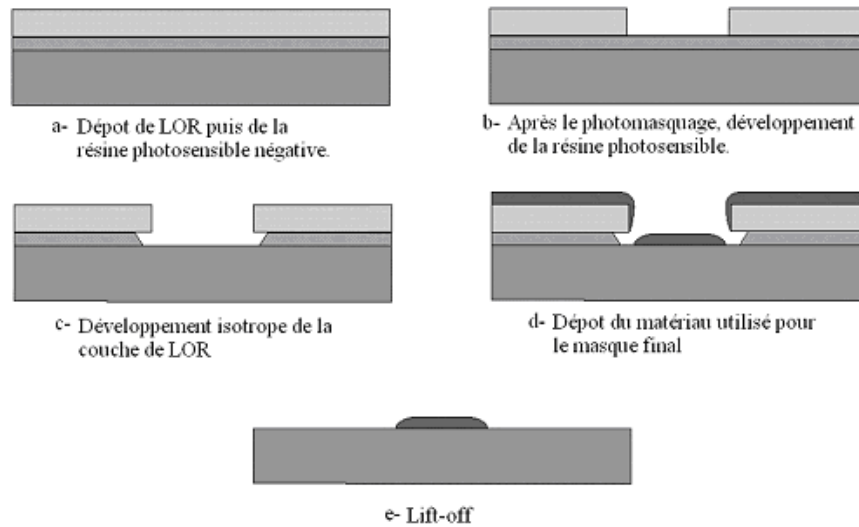


FIG. 3.13 – Etapes successives nécessaires au dépôt du masque de chrome sur l'échantillon de germanium par le procédé « lift-off ».

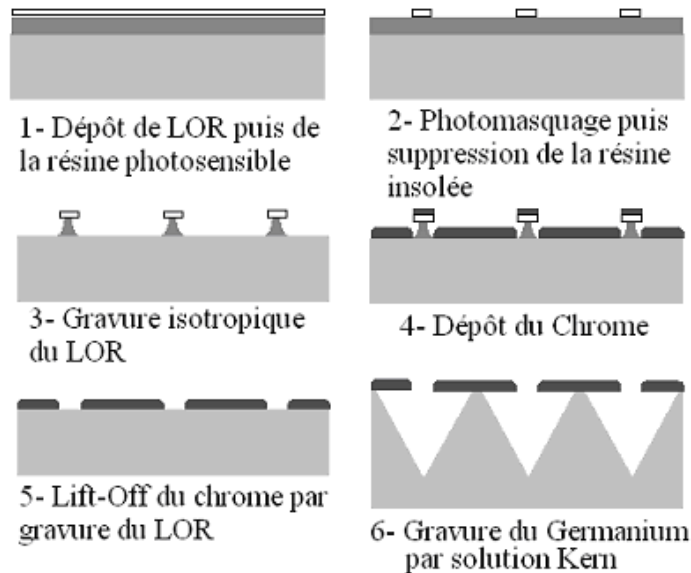


FIG. 3.14 – Schéma des différentes phases successives à suivre pour la gravure anisotrope du germanium en solution Kern à travers un masque de chrome.

**Phase 1 :** Dans cette première phase, il s'agit de déposer à la tournette (« spin-coating ») une couche de résine LOR, et ensuite, par-dessus, une couche de résine photosensible. La résine LOR est très visqueuse et selon la vitesse de rotation, il est possible de déposer une couche comprise entre 1 et 3,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Après le dépôt de cette couche vient un recuit ( $T = 170^\circ\text{C}$  pendant 1min) qui est nécessaire car il détermine la longueur de sous-gravure sous la résine photosensible.

**Phase 2 :** Une fois l'échantillon recouvert des 2 couches de résine, il faut réaliser une étape de photomasquage de la couche supérieure avec le masque choisi. La source lumineuse, avec laquelle la résine photosensible réagit, est une lampe ultra-violet relativement standard ( $\lambda = 365nm$ ). Il s'agit ici de résine négative. Donc la surface non insolée va être éliminée par le développeur *MF-319*. Il faut ensuite faire subir à l'échantillon un recuit supplémentaire ( $T = 105^{\circ}C$  pendant  $1min$ ) pour durcir la structure.

**Phase 3 :** La couche de résine LOR est gravée de façon isotropique par le développeur *MF-319*.

**Phase 4 :** Une couche de  $100nm$  d'épaisseur de chrome est déposée par pulvérisation. Ce matériau servira ensuite de masque lors de la gravure du germanium par la solution Kern 1 : 1 : 1.

**Phase 5 :** C'est l'étape du « lift-off » à proprement parler : le chrome inutile est éliminé en attaquant la couche de LOR qui le supporte. Suite à ce traitement, l'échantillon de germanium et son masque de chrome associés sont prêts pour la gravure anisotrope du germanium.

**Phase 6 :** Le germanium non protégé par le masque est gravé par la solution Kern 1 : 1 : 1. Nous avons mesuré qu'à  $25^{\circ}C$ ,  $V_{\{100\}} \approx 0,1\mu m/min$ . Une fois la gravure terminée, le masque de chrome doit être supprimé par agitation aux ultrasons. Cette suppression reste néanmoins difficile car le masque a tendance à se casser et à perdurer sur certaines zones.

### 3.2.2.3 Les premiers tests de gravure

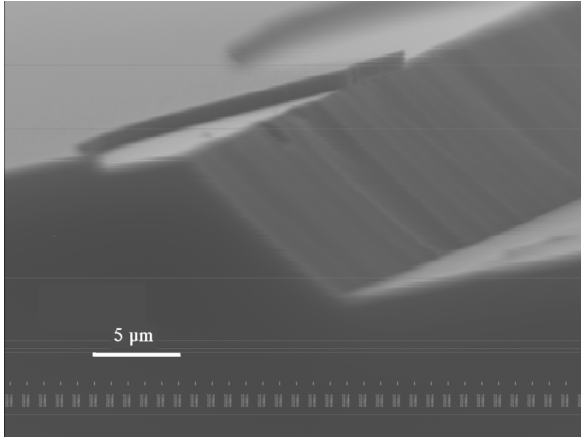
Comme dans le cas du silicium, nous avons tout d'abord fait de nombreux tests de gravure en utilisant le masque « Wagon Wheel ». Ceci nous a permis de repérer l'orientation des plans cristallins de l'échantillon de germanium. Comme dans le cas du silicium, selon le rayon de la roue de chariot observé, les bords de gravure sont plus ou moins réguliers. Par contre le fond des sillons gravés est toujours plat, sauf petits défauts de gravure ce qui est assez rare avec cette technique. On sait en effet que seuls les plans cristallins  $\{100\}$  et  $\{111\}$  sont lisses. Comme la surface de l'échantillon de départ correspond à l'orientation  $\{100\}$ , le fond des sillons correspond également à la même orientation. Par contre, pour obtenir un bord de sillon plat 3.15(a), il faut aligner, lors de l'étape du photomasquage, le bord du masque et un plan de direction  $\{111\}$ , sinon, on obtient un bord en « marches d'escalier » 3.15(b).

### 3.2.2.4 Conclusion

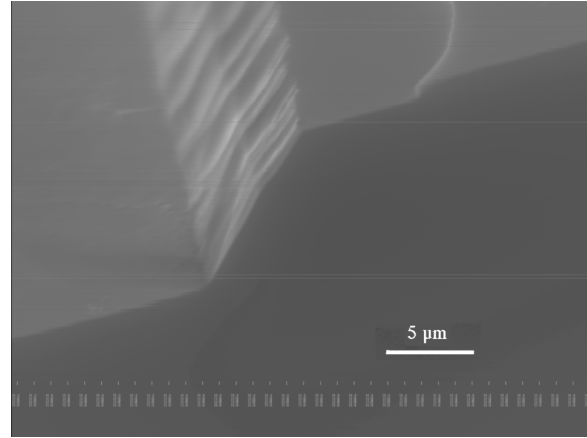
Les essais technologiques de gravure ont été réalisés sur des substrats de germanium masqués à l'aide de motifs de type roue de chariot (« Wagon Wheel »). Ces essais ont permis de valider le procédé permettant le dépôt du masque de chrome par la technique du « lift-off ». La gravure du substrat par une solution de type Kern 1 : 1 : 1 a été ensuite réalisée, permettant de mettre à jour les plans cristallins  $\{100\}$  et  $\{111\}$ .

Les techniques de transfert de motifs présentées précédemment doivent permettre de réaliser les motifs bi-périodiques des antireflets structuraux que nous envisageons, à la fois sur silicium et sur germanium.





(a) Le bord du masque de chrome est correctement aligné avec le plan  $\{111\}$ .



(b) le bord du masque de chrome n'a pas la bonne orientation. Le plan  $\{111\}$  présente des « marches d'escalier ».

FIG. 3.15 – Images MEB de plans de gravure obtenus avec un masque de chrome correctement aligné (a) ou non (b) selon le plan  $\{111\}$  de la maille cristalline du germanium.

### 3.3 Réalisation d'antireflets sur silicium

#### 3.3.1 Motifs de période $P = 5$ micromètres

##### Le masquage

Les modélisations nous ont montré qu'il est possible d'obtenir des antireflets pour l'infrarouge bande II très efficaces avec des motifs pyramidaux tronqués d'environ  $1\mu m$  de période. Ces motifs présentent donc une très petite dimension. Pour commencer avec des « objets » réalisables sur nos moyens de laboratoire (en particulier le photomasqueur *SET – MA750*), nous avons travaillé en premier lieu sur la réalisation de motifs de  $5\mu m$  de période. Un des masques que nous utilisons pour la photolithographie possède des motifs de cette dimension (voir figure 3.16).

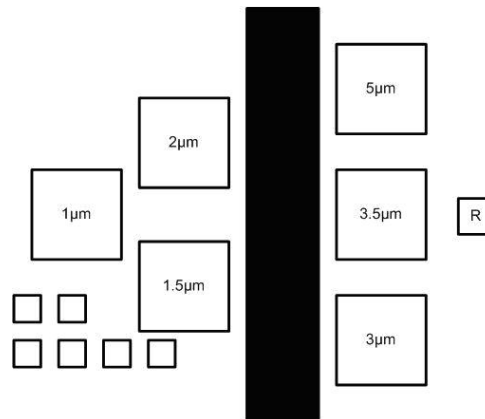


FIG. 3.16 – Structure d'un masque de réseaux de carrés bi-périodiques de dimensions variables. Les valeurs correspondent à la période du motif sous-jacent.

Chacune des zones de ce masque présente donc un réseau bi-périodique constitué de petits carrés en chrome non transparents aux rayons ultra-violet, sur un substrat de silice. Un schéma,

et la photo correspondante, d'une de ces zones sont présentés en figure 3.17.

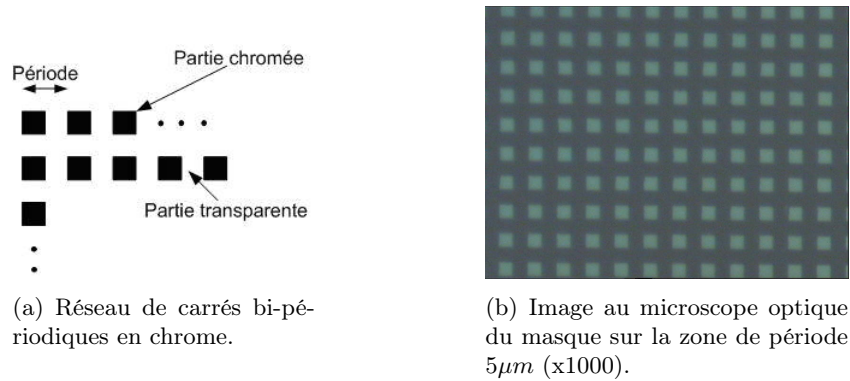


FIG. 3.17 – Vue schématique et photographique de la zone du masque présentant un motif carré de période  $P = 5\mu m$ .

### Le photomasquage

L'étape de photolithographie est sans aucun doute l'étape la plus délicate dans la réalisation des microstructures. En effet, la principale difficulté lors de l'utilisation du photomasqueur est le réglage du contact entre l'échantillon et le masque. La lumière ultra-violet passe entre les carrés du réseau pour insoler la résine, mais si le contact n'est pas suffisamment étanche, il peut arriver aussi que de la lumière passe sous les carrés du masque. Dans ce cas, après le développement, la forme des carrés de résine n'est pas satisfaisante. Il est possible de visualiser les zones où ce problème est susceptible de se produire en repérant lors de l'insolation la présence de franges d'interférences très serrées entre le masque et l'échantillon. Ceci est un indicateur qui montre que le contact n'est pas parfait. Pour éviter cela, nous pouvons établir le vide entre le masque et le substrat pour les rapprocher au plus près. Pour s'assurer que le contact est correct, il faut visualiser des franges d'interférences les plus larges possibles. Idéalement, il n'existe qu'une seule frange sur l'ensemble de la zone à reproduire.

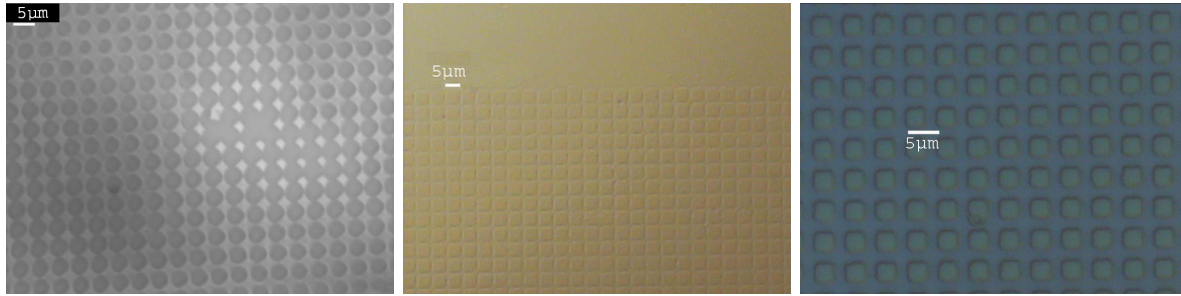
### Le développement

Il est ensuite nécessaire d'ajuster les temps d'insolation ( $T_I$ ) et de développement ( $T_D$ ) de la résine. Ces valeurs sont très importantes pour obtenir une reproduction exacte du motif. De plus, ces temps dépendent assez fortement de la taille des motifs visés. Les données fournies par le fabricant de résine préconisent un temps d'insolation de 5s et un temps de développement de 60s. Après de nombreux tests effectués (voir figure 3.18(a) et 3.18(b)), les meilleurs résultats sont obtenus avec 3s d'insolation et 120s de développement (voir figure 3.18(c)).

### Le transfert vers la silice et la gravure du silicium

Il faut ensuite transférer ce masque de résine vers la silice. Si l'étape précédente est réussie, celle-ci ne pose pratiquement aucun problème. La silice est attaquée isotropiquement par le  $HF/NH_4F$ . Il suffit de se rappeler que le silicium est hydrophobe et la silice hydrophile. De ce fait, il faut effectuer des tests de mouillabilité pour s'assurer que la silice a bien été gravée. Il suffit enfin de supprimer le masque de résine avec de l'acétone et de l'eau distillée. Le résultat de ces dernières étapes est présenté en figure 3.19.

Une fois le masque de silice obtenu, il est important de connaître la vitesse de gravure des plans cristallins du silicium, pour maîtriser la profondeur totale de gravure. Cette vitesse est



(a) Masque de résine trop insolé.  $T_I = 4s$ ,  $T_D = 30s$ . (b) Masque de résine pas assez développé.  $T_I = 3s$ ,  $T_D = 60s$ . (c) Masque de résine fidèle au masque de départ.  $T_I = 3s$ ,  $T_D = 120s$ .

FIG. 3.18 – Images au microscope optique de masques de résine trop insolé (a), pas assez développé (b) et enfin correct (c). (Les différences de teintes sont dues aux différents grossissements et à la présence d'un filtre ou non sur le microscope.)

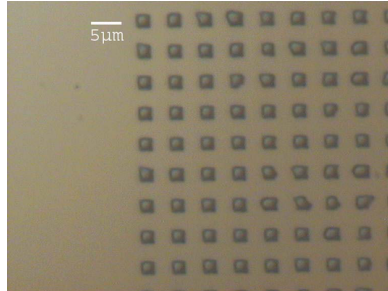


FIG. 3.19 – Vue au microscope optique d'un masque de silice composé d'un réseau de carrés de  $5\mu m$  de période.

très sensible à la température et à la concentration du bain. Le TMAH utilisé est à 25% en solution aqueuse. Pour calculer cette vitesse, 5 échantillons ont été préparés et ont été soumis au bain de TMAH pendant des durées différentes. Le graphique 3.20 donne les résultats obtenus pour un bain de TMAH à  $80^\circ C$ . La profondeur de gravure du plan  $\{100\}$  est mesurée à l'aide du profilomètre mécanique. On en déduit une vitesse de gravure égale à  $0,3\mu m/min$  dans nos conditions expérimentales.

Nous cherchons à obtenir un motif de forme pyramidale dont les flancs seront constitués des plans  $\{111\}$ . Or l'angle qui existe entre les plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  est de  $54,7^\circ$ . En considérant une gravure sous-masque complète, ceci impose une profondeur maximale théorique de  $3,4\mu m$  pour une période de  $5\mu m$ . Or il apparaît que le masque de gravure se détache du silicium bien avant d'atteindre cette profondeur de gravure. En effet, nos tests montrent qu'un temps de gravure supérieur à  $2min$  détruit le masque et le motif par la même occasion (voir figure 3.21).

Suite à une gravure de  $2min$  pour une profondeur de  $600nm$  environ, nous avons obtenu des motifs de silicium dont les images MEB sont présentées en figure 3.22. Ces structures sont présentées après la suppression du masque de silice par la solution de  $HF/NH_4F$ .

L'image 3.22(a) montre que nous pouvons obtenir par la technique de gravure humide une périodicité très régulière des motifs. De plus, le fond de la gravure qui correspond à un plan  $\{100\}$  est très régulier, sans défaut apparent. L'image 3.22(b) présente une vue du même échantillon avec un grossissement supérieur. Le méplat au sommet du motif est présent et obtenu grâce à la protection du masque de silice durant la gravure. Les flancs sont lisses et correspondent donc bien à une famille de plans cristallins du silicium. Par contre, le motif présente 8 flancs au lieu des 4

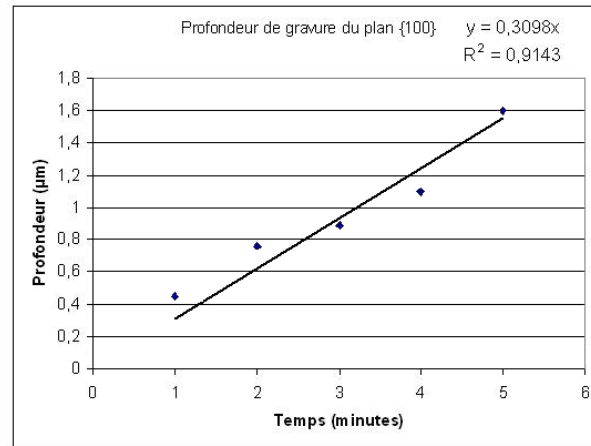


FIG. 3.20 – Profondeur de gravure par du TMAH du plan {100} du silicium en fonction du temps.

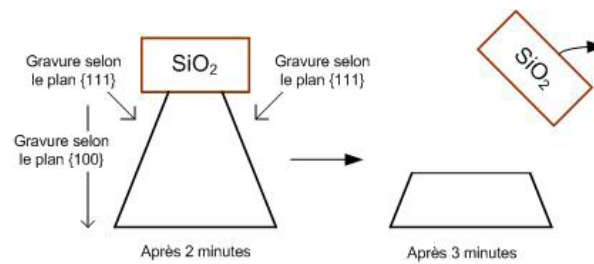
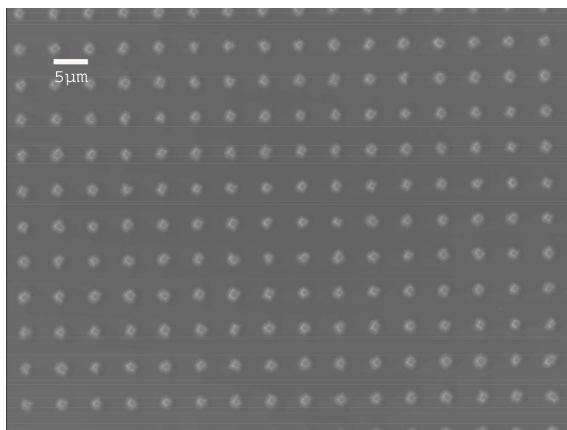
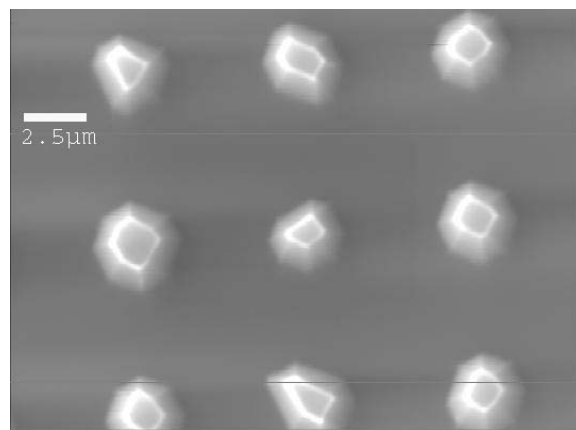


FIG. 3.21 – Schéma explicatif du décollage du masque de silice sur silicium qui intervient lorsque la sous gravure est trop importante.



(a) Image MEB (x1500).

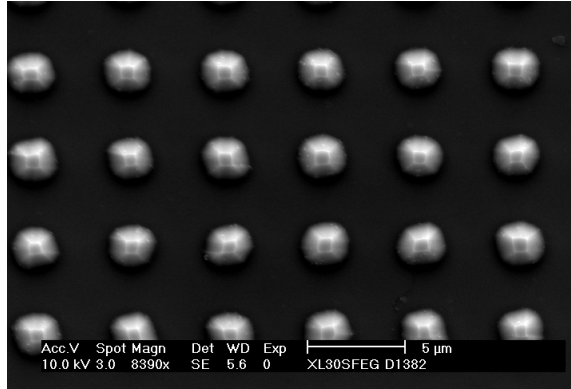


(b) Image MEB (x5000).

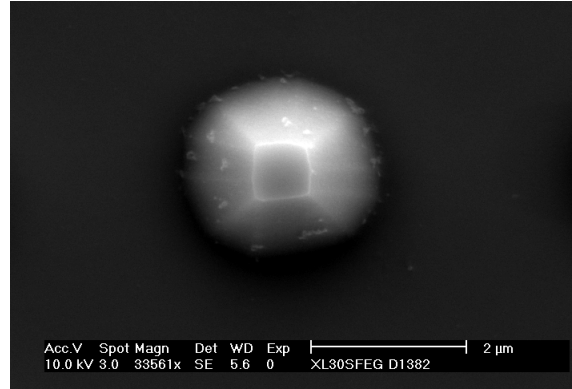
FIG. 3.22 – Images MEB d'un réseau de motifs pyramidaux dans le silicium de période  $5\mu m$  et de hauteur environ  $600nm$ .

attendus. Il y a donc une autre famille de plans qui est apparue avec les plans {111}. Il est très difficile de savoir laquelle, néanmoins, cela révèle un défaut dans l'alignement du masque avec les plans cristallins de l'échantillon. Nous avons par la suite réalisé des échantillons en prenant soin

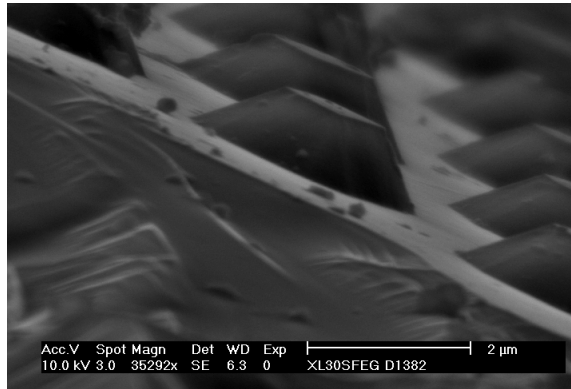
de respecter cet alignement. Il en résulte les images que l'on peut voir sur la figure 3.23. Il s'agit d'un réseau de motifs pyramidaux à base carrée dans le silicium de période  $5\mu m$  et de hauteur environ  $675nm$ .



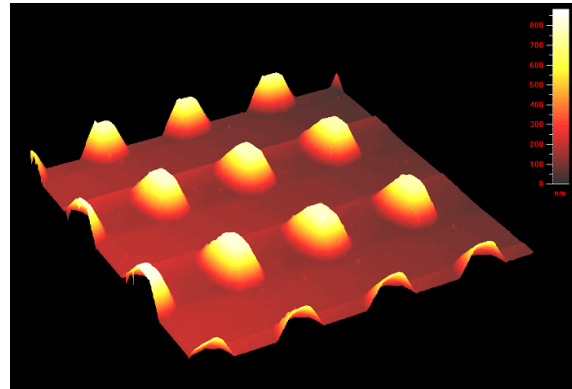
(a) Image MEB (Période égale à  $5\mu m$ ).



(b) Image MEB (Période égale à  $5\mu m$ ).



(c) Image MEB tiltée (Période égale à  $5\mu m$ ).



(d) Image AFM, vue en 3 dimensions.

FIG. 3.23 – Images MEB et AFM d'un réseau de motifs pyramidaux à base carrée dans le silicium de période  $5\mu m$  et de hauteur environ  $675nm$ .

### Conclusion : vers des dimensions plus petites

Les images de la figure 3.23 montrent que nous avons obtenu les structures de période  $5\mu m$  que nous souhaitons. En effet, ces motifs présentent une forme pyramidale à base carrée et un méplat en leur sommet. Cependant, nous souhaitons nous rapprocher le plus possible des structures qui correspondent aux meilleurs résultats de simulation. Et d'après ces résultats, il nous faut tendre vers des périodes plus petites, de l'ordre du micromètre. Le masque de photolithographie disponible au laboratoire possède un réseau de carrés de  $1,5\mu m$  de période. Nous avons donc naturellement essayé de le reproduire dans le silicium. Pour réaliser des structures dont la période est aussi petite, nous avons dû nous tourner vers d'autres solutions parce qu'il ne nous a pas été possible de réaliser un contact suffisamment correct entre la résine et le masque pour cette dimension. Notre photomasqueur *SET – MA750* ne permet pas d'atteindre cette résolution. Les solutions que nous avons dû mettre en place sont décrites dans le paragraphe suivant.

### 3.3.2 Gravure TMAH, motifs de période $P = 1,5$ micromètres

Si on éclaire une structure périodique de période  $5\mu m$  avec une source dont la longueur d'onde est comprise entre 3 et  $5\mu m$ , de nombreux ordres diffractés vont apparaître dans le milieu incident. Nous voulons justement supprimer ces ordres. Pour cela, il n'y a pas d'autres choix que de réduire la période des motifs. La photolithographie telle qu'on la pratique au laboratoire a montré ses limites pour ces dimensions là. Nous avons alors fait appel à des aides extérieures pour réaliser ces motifs.

#### Le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique

Pour réaliser ces motifs, nous avons établi une collaboration scientifique avec le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM). Le LTM est un laboratoire de recherche CNRS qui se situe sur le site du CEA<sup>6</sup> à Grenoble. Ce laboratoire travaille en collaboration avec les équipes du Laboratoire d'Electronique, de Technologies et d'Instrumentation (LETI<sup>7</sup>) via des projets dans le domaine des procédés plasma, de la nanolithographie et de l'élaboration de nanomatériaux. Il fait également partie du site du pôle d'innovation en micro et nanotechnologies MINATEC, qui est le premier pôle européen en matière de nanotechnologies. Le LTM a accès pour ses recherches aux  $1500m^2$  de salles blanches du LETI ainsi qu'aux instruments et services qui s'y trouvent (recyclage, décontamination, ...).



FIG. 3.24 – Les salles blanches du LETI.

Le LTM semble donc tout à fait en mesure de nous aider pour la réalisation de ces motifs que nous considérons de petites tailles, mais qui sont réalisables avec leurs moyens.

Après avoir exposé nos besoins, le personnel du LTM nous a proposé d'utiliser le procédé de nanoimpression<sup>8</sup> afin de réaliser les masques de silice sur silicium qui nous permettront par la suite de réaliser la gravure humide du silicium par nos propres moyens. Le LTM dispose des équipements nécessaires, ainsi que d'un moule permettant la reproduction de motifs carrés de  $1 \times 1\mu m^2$  bi-périodiques de période  $1,5\mu m$ . Ainsi, plusieurs lots d'échantillons rectangulaires dont les dimensions latérales varient entre 3 et  $5cm$  nous ont été fournis. Sur chaque échantillon, il existe une zone carrée de  $5mm$  de côté recouverte du réseau de motifs. Le reste de l'échantillon comporte d'autres réseaux de caractéristiques différentes. Enfin, chaque lot provient du même wafer de 8 pouces de diamètre qui est ensuite découpé. Tout le lot a donc subi exactement le même

<sup>6</sup>Commissariat à l'Énergie Atomique.

<sup>7</sup>17, rue des Martyrs - CEA / LETI, 38004 Grenoble Cedex 9

<sup>8</sup>Le procédé de nanoimpression est décrit en annexe A, page 91

traitement et présente donc des caractéristiques identiques d'un échantillon à l'autre. Néanmoins, nous verrons que malgré la maîtrise que le LTM possède concernant la technique de nano-impression, chaque lot d'échantillons reçu ne présente pas exactement des structures identiques. Nous détaillons dans la suite chacun de ces lots ainsi que les réalisations et caractérisations associées.

### 3.3.2.1 Premier lot d'échantillons

Un échantillon du premier lot que nous avons reçu a été observé au microscope électronique à balayage (MEB). Les motifs sont présentés en figure 3.25. Nous retrouvons bien une structure dont le motif est à base carrée et dont la période est égale à  $1,5\mu m$ .

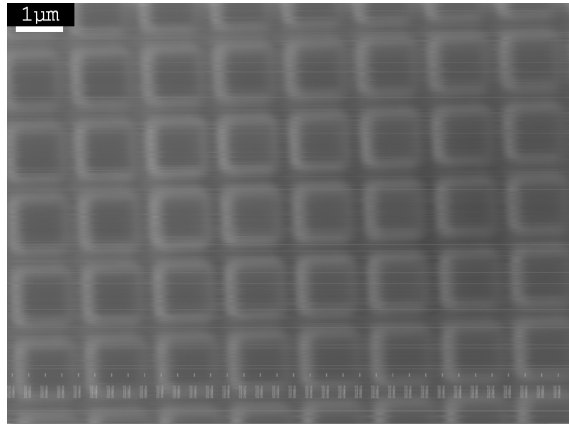


FIG. 3.25 – Image MEB d'un échantillon du lot n° 1. Il s'agit de plots carrés de  $1 \times 1\mu m^2$  de silice sur substrat en silicium. La période du motif est de  $1,5\mu m$ .

Ces échantillons de silicium recouverts d'un masque de silice sont ainsi prêts à être gravés par une solution de TMAH. Cette attaque chimique anisotrope doit permettre la réalisation des motifs pyramidaux désirés. La principale variable de cette étape de réalisation est le temps de gravure qui influe directement sur la profondeur de gravure et donc sur la taille des motifs. Les échantillons sont ensuite débarrassés du masque de silice restant par immersion dans une solution de  $HF/NH_4F$ . L'exemple d'un échantillon est présenté en figure 3.26.

Il est difficile sur la première image 3.26(a) de l'échantillon de déduire la profondeur de gravure des réseaux et donc d'estimer la vitesse de gravure associée. Nous pouvons toutefois valider le respect des dimensions (période, dimension des structures). En utilisant un microscope électronique de plus haute résolution disponible au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse (CP2M) du Campus de l'Université Paul Cézanne, nous avons pu obtenir des images de meilleure qualité. L'une d'entre elles est présentée en figure 3.26(b). Cette dernière image a été obtenue avec un angle de vue de  $40^\circ$  par rapport à une vue verticale. Ceci nous permet d'avoir une indication précise sur la taille des motifs (période, profondeur de gravure). D'après nos mesures, la profondeur de gravure est d'environ  $116nm$  et la période de  $1,5\mu m$ . Nous obtenons donc bien la période désirée, mais la profondeur de gravure est beaucoup plus faible que celle à laquelle nous nous attendions. De plus, lorsque nous augmentons ce temps de gravure au delà de  $4min$  (ce qui correspond à une profondeur de  $155nm$  environ), le masque de silice se décolle dans certaines zones et ne joue plus son rôle de protection. Les motifs obtenus ne sont donc pas pyramidaux car la gravure est insuffisante. Après avoir discuté de ces résultats avec les chercheurs du LTM, nous en avons conclu qu'il était possible que le masque de silice n'ait pas été

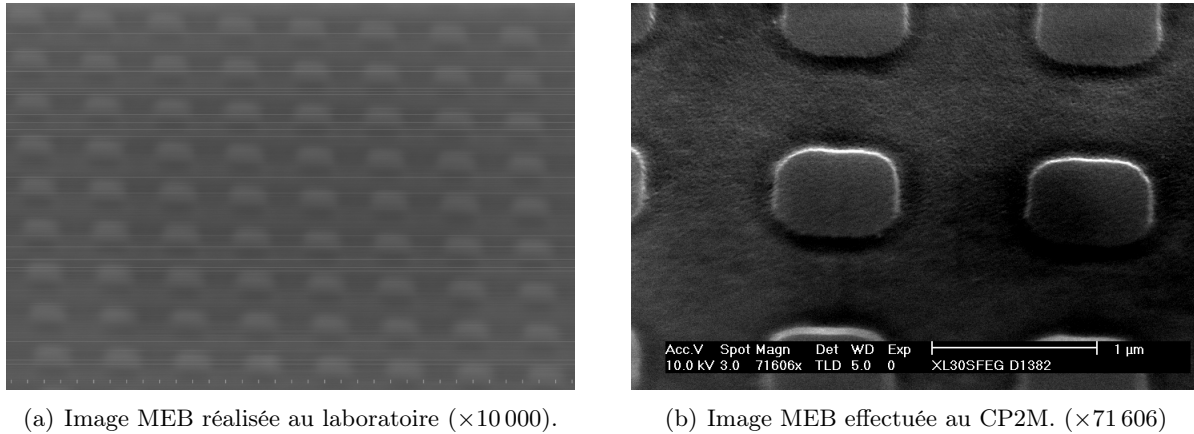
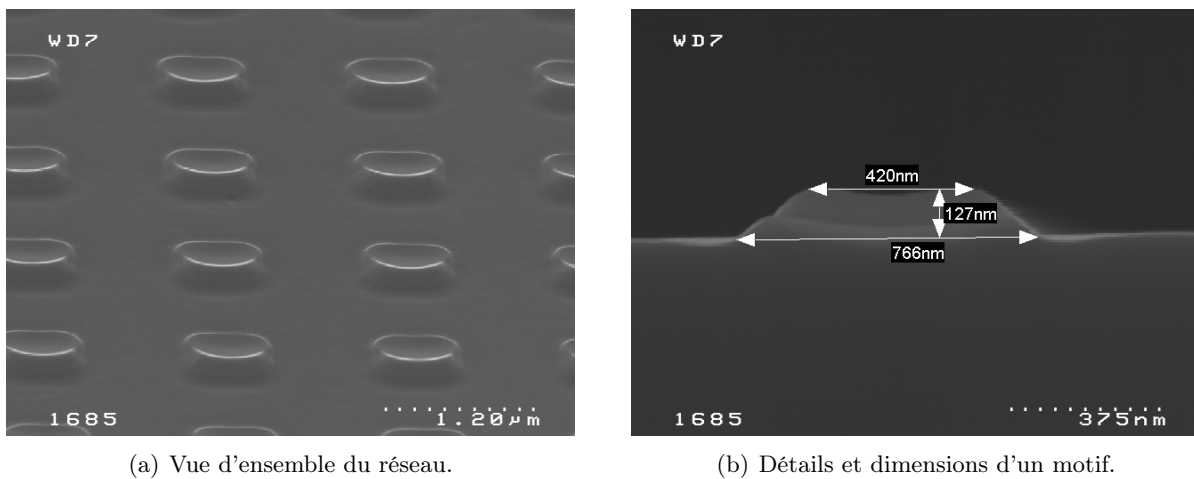
(a) Image MEB réalisée au laboratoire ( $\times 10\,000$ ).(b) Image MEB effectuée au CP2M. ( $\times 71\,606$ )

FIG. 3.26 – Images MEB des motifs gravés au TMAH sur un échantillon du lot n°1, avec un temps de gravure de  $3\text{min}$ . Images réalisées au laboratoire (a) et au CP2M (b).

complètement gravé, donc ne découvre pas totalement le silicium. Ceci a pu fortement réduire la vitesse de gravure, et expliquer les résultats obtenus. En effet, la sélectivité du TMAH entre la silice et le silicium est très grande puisqu'elle est de l'ordre de 1 pour 1 000.

### 3.3.2.2 Deuxième lot d'échantillons

Nous avons donc demandé un nouveau lot d'échantillons masqués par la silice au LTM. Ils nous ont également fourni quelques images au microscope électronique de ces échantillons. Certaines sont présentées en figure 3.27.



(a) Vue d'ensemble du réseau.

(b) Détails et dimensions d'un motif.

FIG. 3.27 – Images MEB des motifs de silice sur silicium du second lot d'échantillon. (a) Vue d'ensemble. (b) Détails et dimensions.

Nous pouvons voir sur l'image 3.27(b) que les plots de silice ont une forme inattendue. Ils présentent en effet une sorte de cratère à leur sommet, et ont une hauteur relativement faible ( $127\text{nm}$ ). Nous avons néanmoins essayé de graver ces échantillons par voie humide. Etant donné la faible épaisseur du masque et la forme de cratère en son sommet, comme le montre la vue du masque de silice en figure 3.27(a), la gravure ne donne pas de résultats satisfaisants. En effet, le



masque de silice dans cette configuration n'a pas pu jouer parfaitement son rôle de protection, nécessaire à l'obtention d'un motif pyramidal.

### 3.3.2.3 Troisième lot d'échantillons

Les échantillons du lot n°3 semblent être de bien meilleure qualité aux vues des images MEB de la figure 3.28 et correspondent beaucoup plus à ce que nous attendions, c'est à dire un masque de silice épais et respectant les dimensions prévues.

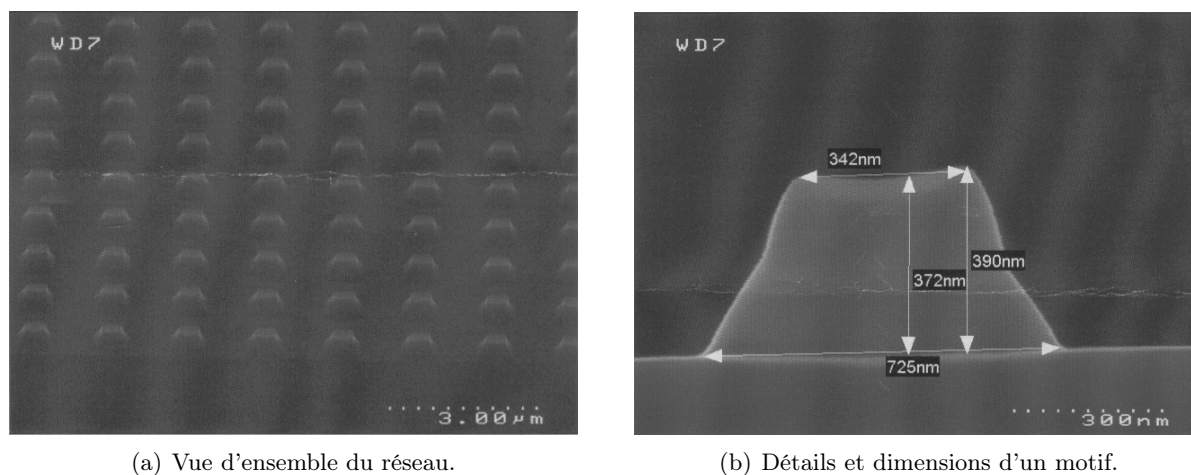


FIG. 3.28 – Images MEB des motifs de silice sur silicium du lot n° 3. (a) Vue d'ensemble. (b) Détails et dimensions.

Il faut noter que le LTM nous a prévenu que l'ouverture du masque de silice n'est certainement pas complète à la fin du traitement. C'est le problème que nous avons probablement rencontré avec les échantillons du lot n° 1. Pour remédier à cela, nous avons décidé de faire subir aux échantillons un bain de  $HF/NH_4F$ , mélangés dans les proportions 1 pour 7, afin de supprimer la couche de silice résiduelle qui serait présente entre les plots de silice. Après plusieurs tests de gravure, il s'avère qu'un temps d'une seconde de ce bain suffit à compléter l'ouverture du masque. Après rinçage et séchage, nous pouvons alors effectuer la gravure humide au  $TMAH$  de ces échantillons.

Différents temps de gravure ont été testés dans le but de produire le motif avec la profondeur la plus grande possible. Pour chaque expérience, nous utilisons une solution aqueuse de  $TMAH$  à 40% portée à la température de  $80^\circ C$ . Lorsque le temps de gravure est trop important, c'est à dire supérieur à  $40sec$ , le masque se décolle, ce qui conduit à une destruction du motif en silicium (voir en figure 3.29(a)). Il convient alors d'ajuster le temps de gravure pour que celui-ci soit optimal sans atteindre cette destruction. L'image 3.29(a), obtenue au microscope optique, correspond à un temps de gravure de  $60sec$ , ce qui semble trop important aux vues des zones où le masque est détruit. L'image 3.29(b) correspond à un temps de gravure égal à  $40sec$ . Cette dernière présente un masque qui n'est pas encore détérioré. La profondeur de gravure la plus importante (dont une estimation est donnée dans la suite), sans destruction du motif, a été obtenue après  $40sec$  de gravure.

L'étape suivante consiste à supprimer le masque de silice, sans graver le silicium, en utilisant une attaque humide au  $HF/NH_4F$ . Dans nos conditions, il faut compter environ  $6min$  d'attaque pour supprimer toute trace de silice sur l'échantillon. Enfin, nous avons voulu connaître la

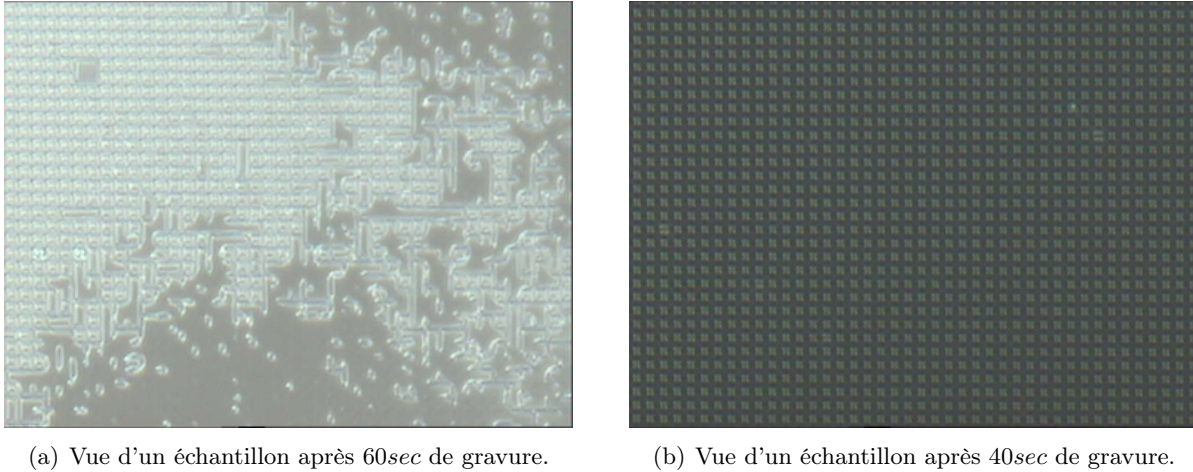


FIG. 3.29 – Vues au microscope optique d'échantillons du troisième lot après différentes durées de l'étape de gravure au *TMAH* ( $\times 1000$ ). (a) Après 60sec. (b) Après 40sec

forme du motif final obtenu dans le silicium. Nous ne pouvons pas réaliser d'images de qualité suffisante pour observer de si petits motifs ( $P = 1,5\mu m$ ) au laboratoire. Nous avons alors confié un échantillon au LTM pour réaliser quelques images MEB de la surface (voir en figure 3.30).

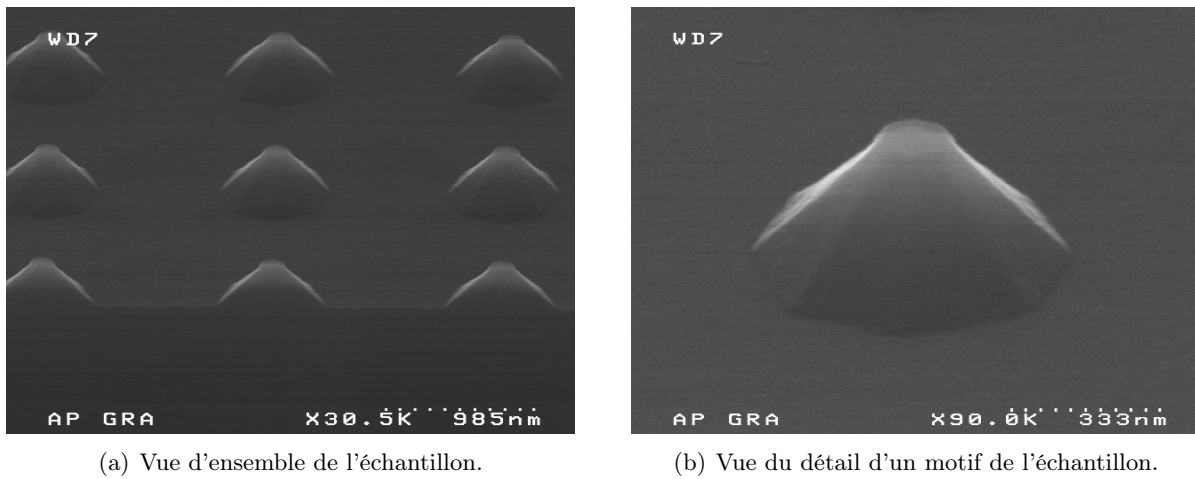
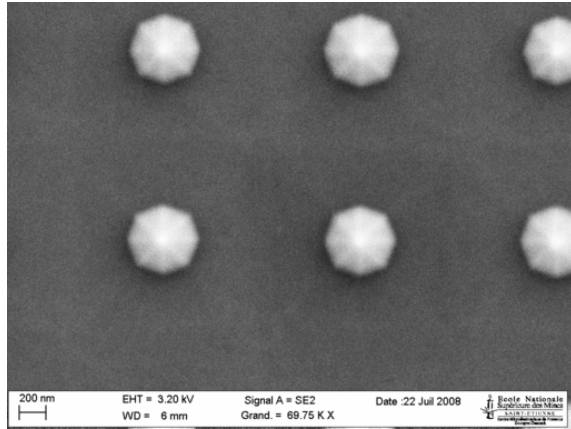
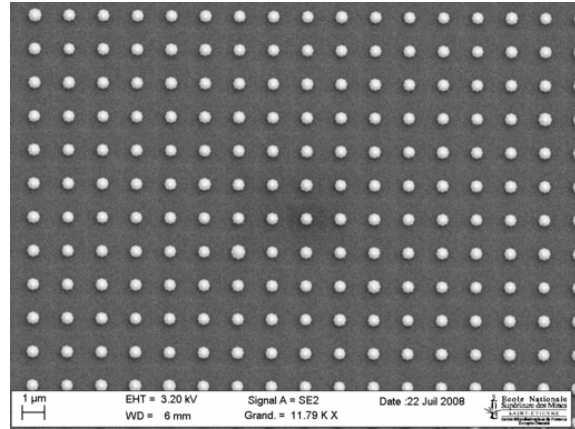
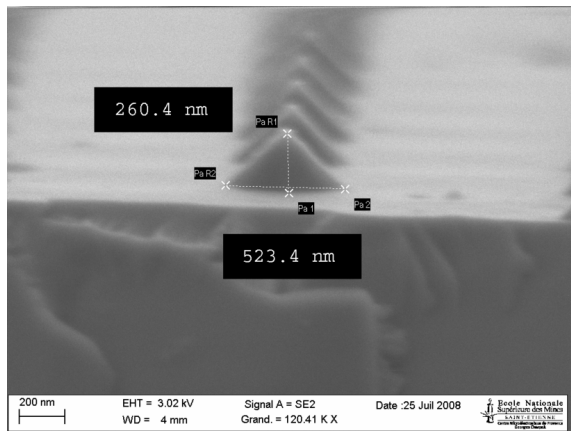


FIG. 3.30 – Vues au MEB d'un échantillon du lot n° 3 après les étapes de gravure au *TMAH* (40sec), et de suppression du masque de silice. (a) Vue d'ensemble. (b) Vue du détail.

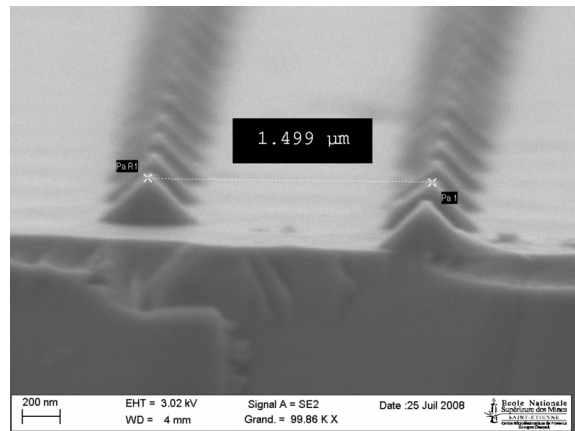
Les figures 3.30(b) et 3.30(a) nous montrent un motif pyramidal et régulier sur la surface qui ne présente pas de défauts apparents. La période est bien respectée puisque sur les images, nous mesurons bien  $P = 1,5\mu m$ . Lorsque nous regardons en détail le sommet du motif, nous apercevons un petit méplat qui subsiste après la gravure. La taille de ce méplat est d'environ  $150nm$ . Cela confirme que le masque de silice a bien joué son rôle de protection jusqu'à la fin de la gravure. Nous comprenons aussi pourquoi le masque se décolle lors d'un temps de gravure TMAH plus long. En effet, pendant la gravure, ce méplat diminue progressivement jusqu'à disparaître. Lorsqu'il devient trop petit, le masque de silice qui protégeait le sommet de la gravure n'a plus de surface de contact avec le silicium. C'est donc naturellement et en toute logique que celui-ci se

détache. Sur la figure 3.30(b), nous pouvons constater que le motif possède 8 côtés. Probablement pour les mêmes raisons que pour les motifs de  $5\mu\text{m}$  de période (3.22(b), page 57), ce motif présente 8 faces. L'alignement du masque n'est sans doute pas suffisant pour ne permettre l'apparition que des plans  $\{111\}$ .

Nous avons aussi voulu connaître la taille de ces motifs. Pour cela, nous avons pu avoir accès à la plate forme de moyens mutualisés qui se situe dans l'annexe de l'École des Mines de Saint Étienne à Gardanne. Sur cette plate forme, nous avons utilisé un microscope électronique qui nous a permis de réaliser les images et les mesures de motifs que l'on peut voir en figure 3.31.

(a) Vue de dessus ( $\times 69\,750$ ).(b) Vue de dessus ( $\times 11\,790$ ).

(c) Mesure de la taille et de la hauteur des motifs.



(d) Mesure de la période des motifs.

FIG. 3.31 – Vues au MEB d'un échantillon clivé du lot n° 3, après les étapes de gravure au *TMAH* (40sec) et de suppression du masque de silice.

Les paramètres des motifs obtenus sont donc les suivants : La période est de  $1,5\mu\text{m}$ , la base du motif est d'environ  $523\text{nm}$  et la hauteur de la structure est de  $260\text{nm}$ .

### 3.3.2.4 Conclusion sur l'exploitation des lots d'échantillons fournis par le LTM

La profondeur maximale des structures obtenues par gravure humide est donc atteinte sur l'échantillon ayant subi 40sec de gravure *TMAH* (que l'on retrouve sur les figures 3.29(b), 3.30 et 3.31) car une durée plus importante a pour conséquence la destruction du masque de gravure. La valeur de cette hauteur est d'environ  $260\text{nm}$ . Il s'agit ici d'une limite physique due à la

technique de gravure employée, aux dimensions du masque et aux angles des plans cristallins du substrat entre eux. Elle pourrait donc être dépassée en passant par l'étude et la réalisation d'un nouveau masque de gravure, ce qui ne sera pas fait ici à cause du temps nécessaire à cela. De plus la taille des motifs semble être insuffisante par rapport aux résultats de simulation qui préconisent une profondeur du même ordre de grandeur que la période de la structure qui est ici de  $1,5\mu m$ . Il sera donc nécessaire de prévoir une autre technique de fabrication qui nous permettrait d'aller au delà de cette limitation dans le temps imparti. Cette autre méthode doit tout de même rester compatible avec les contraintes que nous nous sommes fixées qui sont de rendre possible le traitement de grandes surfaces pour un coût relativement réduit. La gravure ionique réactive, très souvent dénommée par son acronyme anglosaxon, RIE (pour « Reactive Ion Etching »), répond à ces contraintes. La section suivante présente les résultats que nous avons obtenus via cette technique.

### 3.3.3 Gravure RIE, motifs de période $P = 1,5$ micromètres

La gravure RIE est une technique de gravure sèche anisotrope des oxydes et matériaux semi-conducteurs. Dans cette technique, le plasma réagit physiquement et chimiquement avec la surface d'un échantillon pour le graver. Le plasma est généré sous basse pression ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  Torr) par un ou plusieurs champs électriques et/ou magnétiques. Les ions de haute énergie du plasma attaquent la surface de l'échantillon et réagissent avec. Ce système est majoritairement utilisé sur des substrats en silicium, mais peut être également utilisé sur d'autres types de semi-conducteurs (arséniure de gallium notamment).

Dans notre cas, nous avons utilisé le bâti du laboratoire qui permet de graver le silicium avec un plasma généré à partir de  $CF_4$ . Dans ce cas, les atomes de fluor vont se lier aux atomes de silicium, créant une molécule de tétrafluorure de silicium ( $SiF_4$ ) qui, de part la faible pression et l'augmentation de la température, va être désorbée par l'échantillon.

Ce type de gravure est dit anisotrope dans le sens où il grave le motif verticalement dans les ouvertures du masque, sans être influencé par la maille cristalline du substrat. Néanmoins, la verticalité des parois dépend de plusieurs facteurs : pression, ratio des gaz ( $CF_4 + O_2$ ), densité du plasma. Si ces différents paramètres ne sont pas parfaitement ajustés, les parois gravées ne seront pas forcément parfaitement verticales.

Nous avons donc demandé au LTM de nous fournir un quatrième lot d'échantillons pour pouvoir procéder aux gravures RIE.

#### 3.3.3.1 Quatrième lot d'échantillons

Nous pouvons voir en figure 3.32 une image au microscope électronique du masque de silice sur silicium tel que nous l'avons reçu du LTM. Cette image précise les valeurs des paramètres de la structure qui sont la période ( $1,5\mu m$ ), l'épaisseur du masque de silice ( $318nm$ ) et la largeur du côté de la base carrée du motif ( $663nm$ ). Ces valeurs sont très comparables à celles des échantillons du lot n° 3.

Nous avons fait subir à ces structures différents temps de gravure RIE, tous les autres paramètres de gravure étant fixes : puissance fournie au plasma ( $330$  Watts), flux de gaz  $CF_4$  ( $2,5$   $cm^3/min$ ) et niveau de vide ( $300$  mTorr). Les résultats de cette gravure sont présentés en figure 3.33. Avec deux temps de gravure ( $10$  mins et  $25$  mins), la gravure apparaît peu profonde et très irrégulière. Il est même difficile de distinguer encore la périodicité de la structure sur cette surface. Ce résultat est très inhomogène. Pour obtenir de meilleurs résultats, il faudrait certainement mieux maîtriser l'ensemble des paramètres de ce type de gravure et posséder un grand nombre d'échantillons. Afin de gagner du temps, nous avons donc cherché une autre solution afin

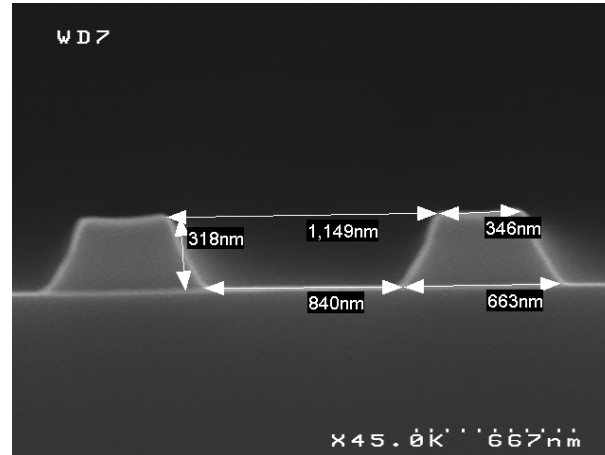


FIG. 3.32 – Image MEB des motifs de silice sur silicium d'un échantillon du lot n° 4.

de réaliser nous même ces masques et la gravure par plasma associée. Nous avons contacté l'Atelier Interuniversitaire de Micro-Électronique (AIME) de Toulouse, et eu la possibilité d'utiliser leurs installations et leurs équipements pendant 2 journées.

### 3.3.3.2 Échantillons réalisés à l'AIME

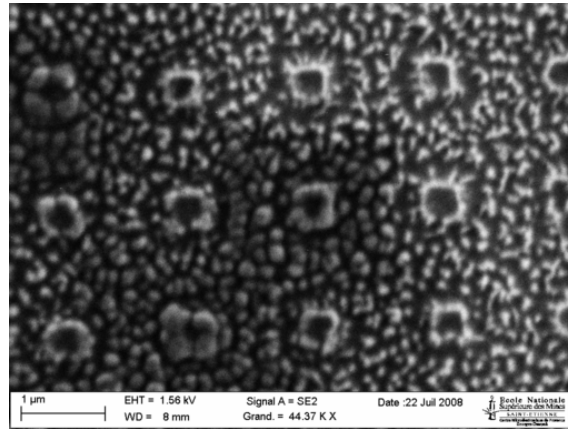
L'AIME est une structure accessible en permanence aux universitaires et aux industriels, dotée des équipements technologiques lourds et des moyens informatiques nécessaires à la réalisation, au test et à la conception assistée par ordinateur de dispositifs et de circuits intégrés sur silicium.

Nous avons pu utiliser sur place un photomasqueur de grande qualité, qui permet de réaliser des photolithographies pouvant reproduire des réseaux dont la période est de  $1,5\mu\text{m}$ , et une chambre permettant la gravure RIE sous gaz  $SF_6$ . De notre côté, nous possédons un masque pour la photolithographie contenant un réseau de motif carrés bi-périodiques de période  $1,5\mu\text{m}$ , et des échantillons de silicium monocristallin recouverts d'une couche de silice pouvant servir de masque.

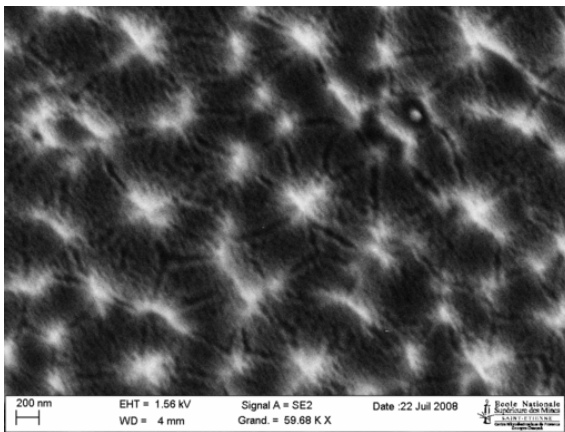
Nous avons alors pu reproduire le motif du masque dans la silice par les techniques de photolithographie classique qui sont exposées au chapitre 3.2.1. Le plasma a été obtenu à partir de gaz  $SF_6$  introduit sous un flux de  $30\text{ cm}^3/\text{min}$ . La puissance du plasma obtenu est de  $50\text{ Watts}$  avec une pression de  $2.10^{-2}\text{ mbar}$ . Les résultats de gravure RIE sont présentés en figure 3.34. Sur ces images, le masque de silice est encore présent.

Les deux images 3.34(a) et 3.34(b) proviennent du même échantillon. Les différences de gravure sont dues à la forme du masque de silice qui n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon. En effet, lors de la photolithographie et de la gravure du masque de silice, il est très difficile de reproduire exactement le même motif sur toute la surface de l'échantillon, car cela nécessite un alignement très précis du masque de photolithographie sur l'échantillon. Néanmoins, le motif est relativement profond et respecte la périodicité désirée. Nous avons donc réalisé d'autres images sur la tranche, après avoir clivé l'échantillon (voir figure 3.35).

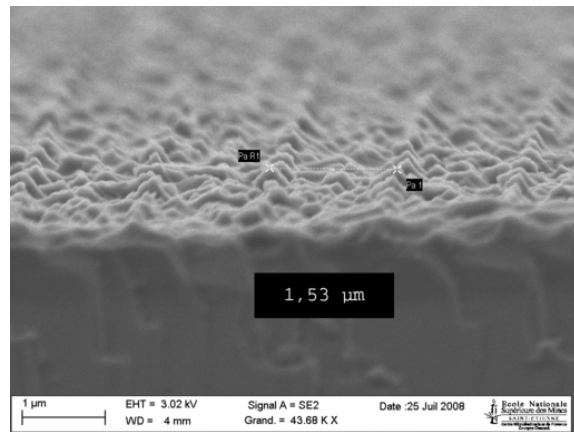
Les images (3.35) que nous obtenons de la structure présentent un motif profond et périodique dans le silicium surmonté d'un « chapeau » qui correspond au masque de silice toujours en place. Mais ces images ne sont pas complètement satisfaisantes car il est difficile de mesurer ou d'évaluer la taille réelle des motifs. La présence du masque de silice est dans ce cas un problème. Nous



(a) Vue de dessus. Temps de gravure : 10min.



(b) Vue de dessus. Temps de gravure : 25min.



(c) Vue tiltée. Temps de gravure : 25min.

FIG. 3.33 – Vues au MEB de deux échantillons du lot n° 4, après les étapes de gravure RIE et de suppression du masque de silice pour deux temps de gravure : (a) 10 mins. (b)(c) 25 mins.

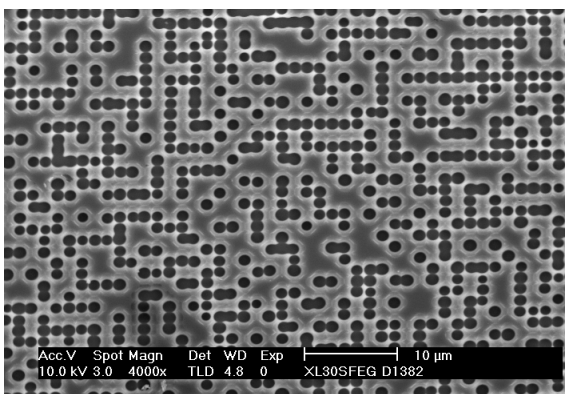
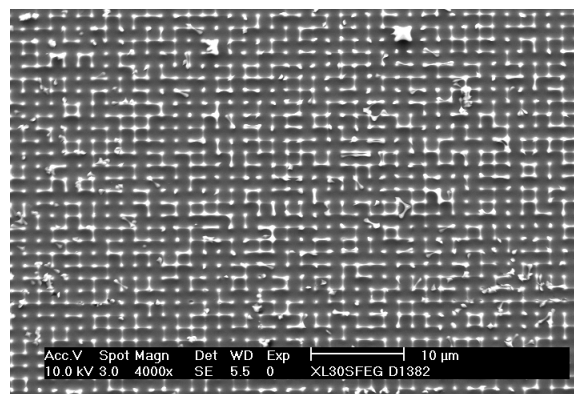
(a) Zone n° 1 de l'échantillon ( $\times 4000$ ).(b) Zone n° 2 de l'échantillon ( $\times 4000$ ).

FIG. 3.34 – Vues MEB de deux zones différentes d'un même échantillon après la gravure RIE ( $\times 4000$ ). Le masque de silice n'a pas encore été enlevé.

l'avons donc retiré en utilisant un bain de  $HF/NH_4F$ . Des images des deux zones ainsi traitées

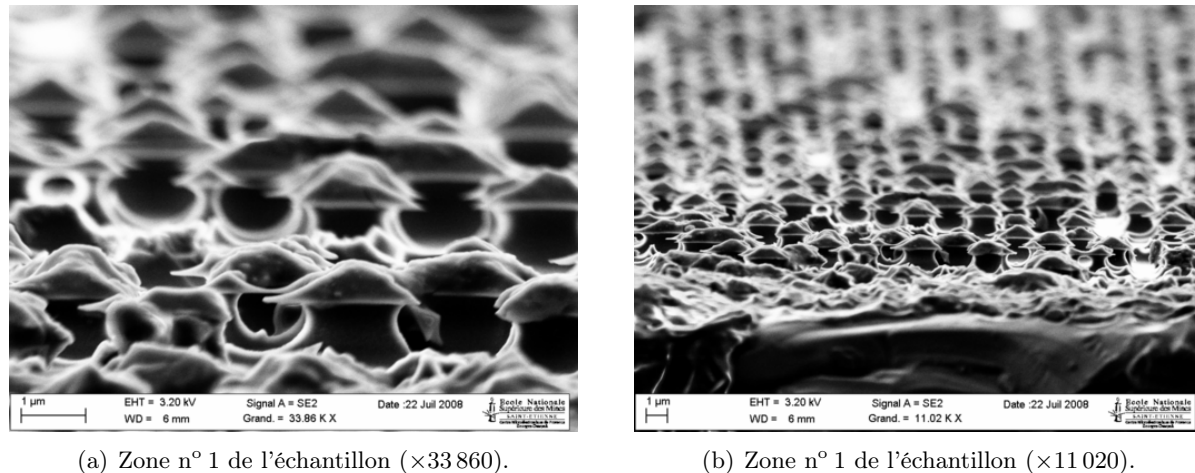
(a) Zone n° 1 de l'échantillon ( $\times 33\,860$ ).(b) Zone n° 1 de l'échantillon ( $\times 11\,020$ ).

FIG. 3.35 – Vues MEB sur la tranche d'un échantillon après la gravure RIE. Le masque de silice n'a pas encore été supprimé. (a)  $\times 33\,860$ . (b)  $\times 11\,020$ .

ont été réalisées en vue de dessus ou en tiltant l'échantillon (voir en figure 3.36).

Nous retrouvons certaines de ces images en figure 3.36. Sur l'image 3.36(b), la vue est suffisamment rasante et nette pour en déduire avec précision la profondeur de gravure qui est d'environ  $1,06\mu\text{m}$ . Ces images permettent une caractérisation fine de la structure obtenue par la technique de gravure sèche RIE. La zone n° 1 présente une forme inattendue puisque la structure semble avoir été obtenue en retirant des sphères de diamètre constant dans le substrat de silicium. La zone n° 2 est plus conforme à nos attentes, puisque nous retrouvons bien des formes pyramidales régulièrement espacées.

Si nous focalisons notre attention sur l'image 3.36(a), nous comprenons mieux comment ces types de structures apparaissent. Il semble en effet que chaque partie plate de la zone n° 1 soit le résultat de la jonction de quatre « pics » de la zone n° 2. Une mesure de la période de ces motifs confirme cette hypothèse. En effet, la période des motifs de la zone n° 1 est de  $3\mu\text{m}$  alors que la période de la structure présente sur la zone n° 2 est de  $1,5\mu\text{m}$ . Ces parties plates sont donc probablement le résultat d'une réalisation imparfaite du masque. Si le masque n'est pas bien ouvert à cet endroit, alors la gravure ne peut avoir lieu correctement sur cette zone.

La gravure RIE n'est donc pas aussi anisotrope qu'annoncée, du moins dans nos conditions expérimentales, puisque nous sommes tout de même loin d'obtenir des flancs de gravure verticaux comme nous le pensions. Concrètement, il se produit une gravure chimique du substrat par les espèces présentes dans le gaz en plus de la gravure mécanique due au bombardement par le plasma. L'addition de ces deux phénomènes modifie grandement la structure finale obtenue et explique comment nous obtenons des motifs en forme de « trous sphériques ». Dans nos conditions expérimentales, la gravure s'effectue donc plus chimiquement que par bombardement, ce qui conduit à une gravure plutôt isotrope et à des espaces de forme sphérique.

### 3.3.3.3 Conclusion

Nous avons obtenu des motifs de formes relativement variées mais, relativement loin des caractéristiques prévues par les modélisations numériques. Les techniques de gravure humide (type TMAH) ou même sèche (type RIE) ont été utilisées. Mais ces techniques nécessitent une très grande maîtrise dans leur mise en œuvre que nous n'avons pas encore réussi à atteindre.

Même si nous n'avons pas réussi à réaliser exactement les structures de type « pyramidal »

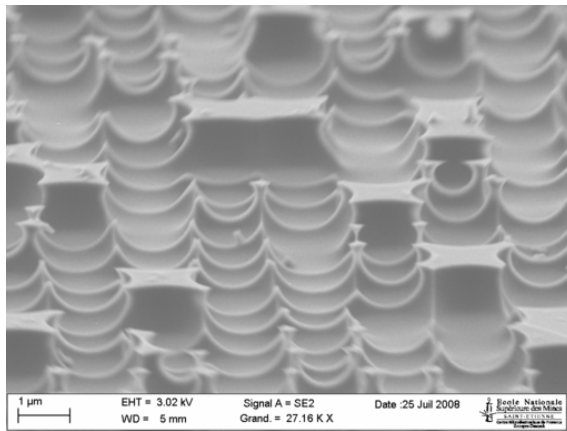
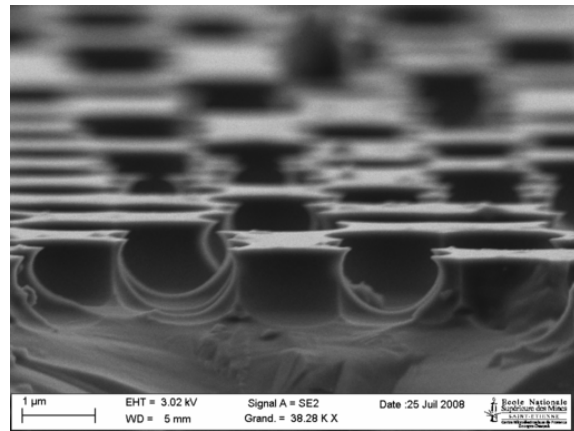
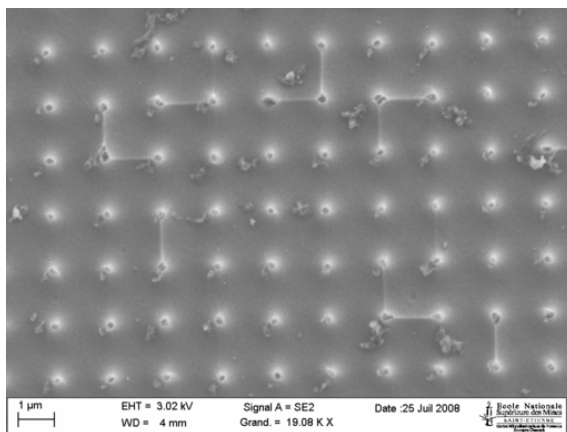
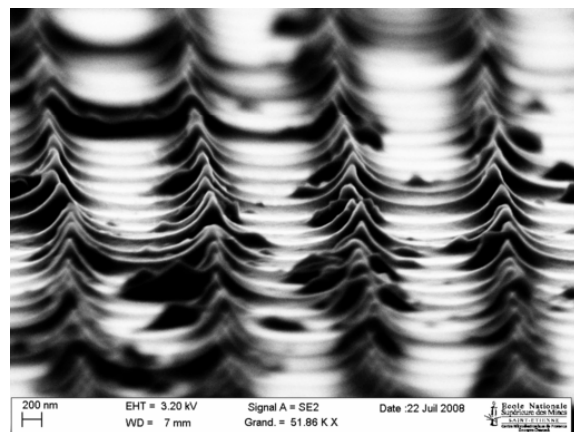
(a) Zone n° 1 de l'échantillon tilté ( $\times 27\,160$ ).(b) Zone n° 1 de l'échantillon tilté ( $\times 38\,280$ ).(c) Zone n° 2 de l'échantillon vue de dessus ( $\times 19\,080$ ).(d) Zone n° 2 de l'échantillon tilté ( $\times 51\,860$ ).

FIG. 3.36 – Vues MEB de la zone n° 1 et n° 2 de l'échantillon après la gravure RIE et suppression du masque de silice.

base carrée » que nous souhaitions, ces structures ont été malgré tout caractérisées optiquement par mesure du facteur de réflexion afin de connaître leurs performances en terme d'antireflets. Les caractérisations optiques des structures obtenues seront présentées au chapitre 4.

## 3.4 Réalisation d'antireflets sur germanium

### 3.4.1 Technique de gravure applicable aux motifs de période $P = 5$ micromètres

Pour les mêmes raisons que pour le silicium, la mise en place d'antireflets structuraux à l'interface entre l'air et le germanium ne doit pas provoquer l'apparition d'ordres diffractés, ni dans le substrat, ni dans le milieu incident. Le germanium est un semi-conducteur qui est optiquement intéressant, car pratiquement transparent, dans la bande infrarouge comprise entre 8 et  $12\mu m$ . Dans ce cas, il n'est pas utile de réaliser des réseaux de microstructures dont la période est aussi petite que sur silicium. Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés à



des motifs répétés bi-périodiquement avec une période de  $5\mu m$ .

La procédure photolithographique de « lift-off » pour réaliser ces motifs a été expliquée en section 3.2.2, page 51. Néanmoins si cette procédure donne de très bons résultats avec des motifs de grandes tailles (plusieurs dizaines de micromètres), l'expérience nous montre qu'elle devient très difficile à mettre en œuvre dès que la période des motifs devient plus petite (de l'ordre de  $5\mu m$ ). En effet, la technique de « lift-off » nécessite de créer un masque de résine puis d'ouvrir la résine LOR à travers ce premier masque. Lorsque les dimensions du motif à réaliser sont petites (de l'ordre de  $5\mu m$ ), ces deux étapes successives ne permettent pas d'obtenir une résolution suffisante. C'est pourquoi il a été envisagé une technique, équivalente mais sans emploi de la résine LOR, et qui a donné des résultats bien meilleurs en terme de résolution des motifs. Cette technique simplifiée est présentée en figure 3.37.

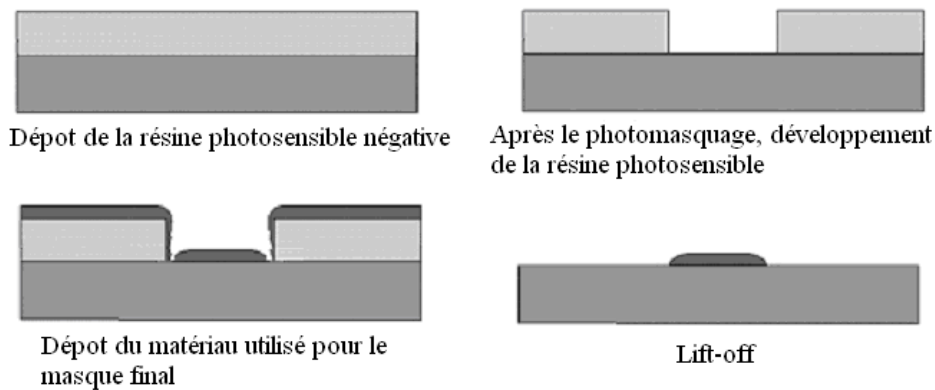
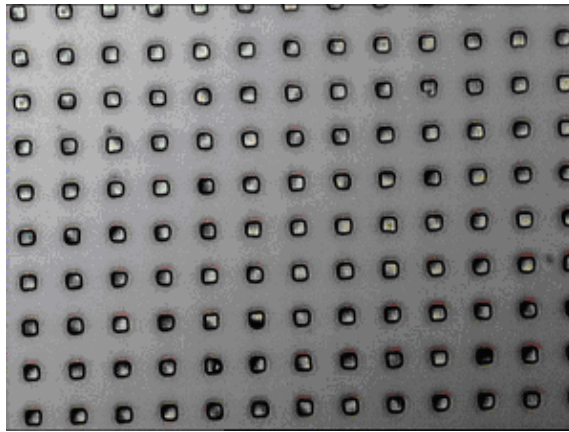


FIG. 3.37 – Procédure de réalisation du masque de chrome sur Germanium. Technique de lift-off « simplifiée ».

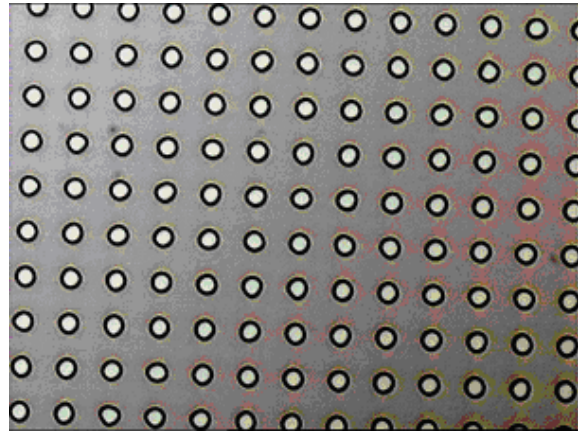
Le but est de réaliser un masque de chrome sur le germanium. La couche de chrome est déposée directement sur le négatif du masque en résine photosensible. La technique de « lift-off » (bain d'acétone + ultrasons) permet ensuite d'obtenir le masque de chrome bi-périodique qui est utilisé dans l'étape de gravure. Il faut néanmoins s'assurer que l'épaisseur de la couche de chrome déposée par pulvérisation est bien inférieure à l'épaisseur de la couche de résine, comme le montrent les schémas de la figure 3.37.

Une fois que le photomasquage sous lumière ultra-violet a eu lieu, le développeur MF-319 ouvre les motifs de résine. Les résultats expérimentaux obtenus après cette étape sont visibles en figure 3.38.

Nous réalisons ensuite le dépôt de chrome par pulvérisation, dans un bâti spécifique. L'épaisseur de chrome qui a été déposée est de  $185nm$  ( $\pm 5nm$ ). Cette épaisseur est plus petite que l'épaisseur de la résine négative (qui est de l'ordre de  $500nm$ ) ce qui est nécessaire pour pouvoir réaliser ensuite correctement l'étape de « lift-off ». Lors de cette étape de « lift-off », la résine est supprimée par un bain à ultrasons dans de l'acétone. En se dissolvant, la résine emporte avec elle le chrome qui n'est pas directement en contact avec le germanium. Dans le cas d'un développement insuffisant de la résine (comme c'est le cas en figure 3.38(a)), le motif disparaît totalement lors du « lift-off ». Par contre, lorsque la résine est suffisamment développée (figure 3.38(b)), un motif bi-périodique de chrome subsiste. Nous obtenons ainsi le masque pour la gravure du germanium par la solution Kern. Nous rappelons que cette solution est composée à volume égal (1 : 1 : 1) de  $H_3PO_4$  (à 85%), de  $H_2O_2$  (à 30%) et de  $C_2H_5OH$  (à 100%). D'après nos tests et nos mesures au profilomètre, cette solution grave le plan  $\{100\}$  du germanium à la vitesse de



(a) Développement insuffisant de la résine.



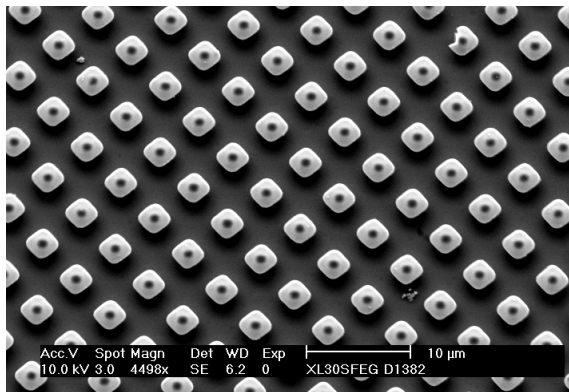
(b) Développement complet de la résine. La forme « ronde » est due à un contact imparfait entre le masque et l'échantillon pendant l'étape de photolithographie.

FIG. 3.38 – Images au microscope optique du masque de résine sur germanium après développement de la résine ( $\times 1000$ ).

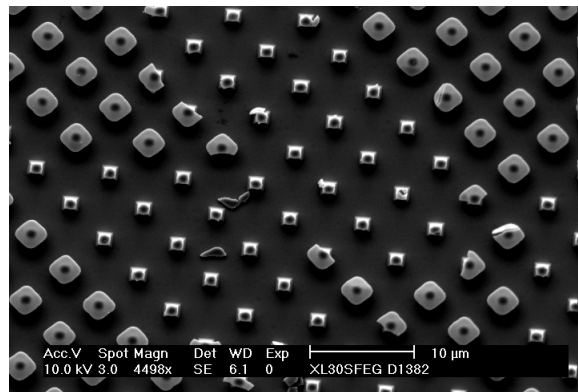
0,2  $\mu\text{m}$  par minute.

### 3.4.2 Imagerie optique des motifs de germanium obtenus

Dans les délais impartis pour cette étude, nous n'avons eu le temps de réaliser qu'un nombre limité d'échantillons, d'où un temps de gravure du germanium par la solution Kern qui n'est pas encore parfaitement maîtrisé. Avec une périodicité de  $5\mu\text{m}$ , un temps de gravure compris entre 5 et 10 minutes et donc une profondeur gravée comprise entre 1 et  $2\mu\text{m}$  environ, nous pensons avoir fait un bon choix. Malheureusement, seul l'échantillon gravé pendant 5 minutes n'a pas été complètement détruit lors du procédé. Des images MEB de cet échantillon sont présentées en figure 3.39.



(a) Masque de chrome intact.



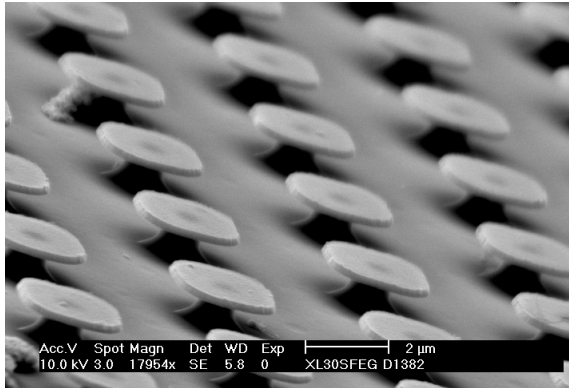
(b) Masque de chrome partiellement supprimé.

FIG. 3.39 – Vues MEB en différents endroits de la surface d'un échantillon de germanium gravé pendant 5 minutes par la solution Kern 1 : 1 : 1.

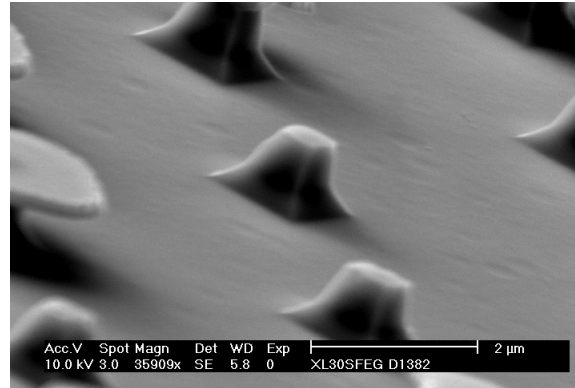
Nous comprenons mieux grâce à la figure 3.39 pourquoi un temps de gravure supérieur à

5 minutes a détruit les motifs. Lorsque le temps de gravure devient trop grand, le masque de chrome se décolle de la surface car la sous-gravure est trop importante. Une fois le masque de chrome décollé, plus rien ne protège le motif de la gravure complète. Cette figure nous montre deux zones distinctes, qui coexistent sur le même échantillon. Une première zone dispose encore du masque de chrome (Figure 3.39(a)). L'autre zone est partiellement dépourvue du masque (figure 3.39(b)). Tous les autres échantillons gravés au-delà de 5 minutes présentent une surface dépourvue de motifs à cause du décollement du masque de chrome.

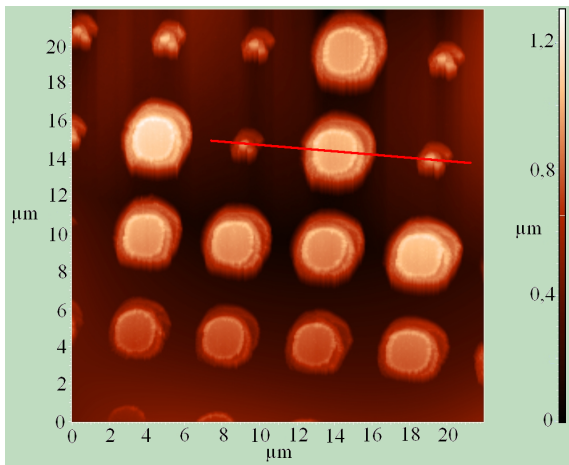
Afin de déterminer la profondeur réelle des structures sur germanium que nous avons obtenues, nous avons réalisé des images MEB de l'échantillon tilté et des mesures par AFM (voir figure 3.40). A partir du profil de la figure 3.40(d), nous mesurons une profondeur des motifs comprise entre 600 et 700nm, pour une période de 5 $\mu\text{m}$ .



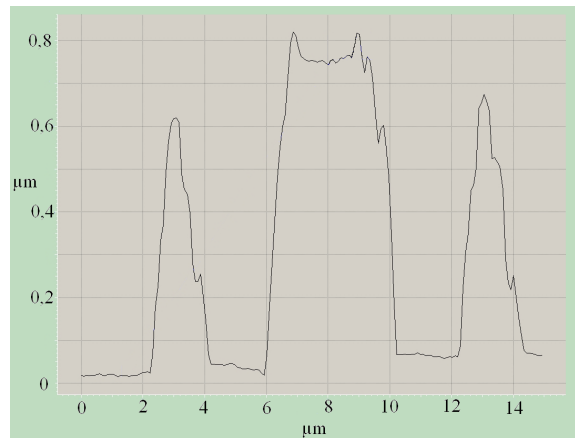
(a) Vue MEB tiltée de la surface (avec le masque de chrome).



(b) Vue MEB tiltée de la surface (sans le masque de chrome).



(c) Vue AFM de la surface de l'échantillon.



(d) Profil AFM réalisé sur l'échantillon.

FIG. 3.40 – Vues MEB et AFM d'un échantillon de germanium gravé (toutes les échelles sont en  $\mu\text{m}$ ).

### 3.4.3 Conclusion

Sur germanium, quelques structures de 5 $\mu\text{m}$  de période ont été obtenues. Il n'est pas nécessaire ici de réduire la période des motifs, puisque les longueurs d'onde d'application de ces structures se situent entre 8 et 12 $\mu\text{m}$ . Par contre, il serait intéressant pour de futures travaux

d'approfondir l'étude de la fabrication sur germanium afin d'optimiser le temps de gravure et d'éviter le décollement du masque. Néanmoins, les structures obtenues seront caractérisées en tant qu'antireflets pour les longueurs d'onde comprises entre 8 et  $12\mu m$  et les résultats présentés au chapitre 4.

### 3.5 Conclusion

Ce chapitre présente les réalisations expérimentales qui ont été menées durant ces travaux de thèse. Dans un premier temps, nous avons rappelé la physique cristalline des matériaux semi-conducteurs que sont le silicium et le germanium. Ensuite, nous avons abordé les différentes techniques de gravure possibles pour ces deux matériaux. Après avoir effectué les tests nécessaires, nous avons proposé un descriptif complet des étapes de gravure par voie humide à mettre en place afin d'obtenir les motifs voulus sur silicium et germanium. Pour le silicium, il s'agit d'une gravure par une solution de TMAH à travers un masque de dioxyde de silicium. Pour le germanium, la solution retenue est une gravure par une solution de type Kern à travers un masque de chrome obtenu par « lift-off ».

Ensuite, nous avons abordé les réalisations qui ont été effectuées sur silicium. Dans un premier temps, il s'agissait de structures présentant une période de  $5\mu m$ . Mais pour supprimer les ordres de diffractions parasites, nous avons réalisé des structures dont la période est de  $1,5\mu m$ . Suite à une collaboration établie avec le LTM nous avons obtenu différents lots d'échantillons qui ont abouti à l'obtention des structures des figures 3.30 et 3.31. Sur silicium, nous avons également produit des structures périodiques par gravure sèche RIE. Ce type de gravure a été rendu possible par une collaboration avec l'AIME qui nous a mis à disposition leurs appareils. Grâce à cette technique nous avons obtenu les structures de la figure 3.36.

Enfin, des réalisations sur germanium ont été présentées. Tout d'abord, nous avons adapté le procédé « lift-off » à des structures de période égale à  $5\mu m$ . En effet, nous n'avons pas pu utiliser la technique du « lift-off » classique à ces dimensions, à cause du trop grand nombre d'étapes qui ne nous ont pas permis d'obtenir une résolution suffisante. Nous avons alors obtenu, par gravure humide et avec une solution de type Kern, des structures de période égale à  $5\mu m$ , et de profondeur comprise entre 600 et  $700nm$ . Des images de ces structures sur germanium ont été présentées en figure 3.40.

Les caractérisations optiques du facteur de réflexion des structures obtenues sur silicium et germanium seront présentées dans le chapitre suivant.



---

## Chapitre 4

# Caractérisations optiques des meilleurs antireflets structuraux

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les différentes réalisations de microstructures pyramidales obtenues sur des substrats semi-conducteurs comme le silicium ou le germanium. Même si les motifs que nous avons obtenus ne correspondent pas parfaitement aux profils attendus, nous avons caractérisé leurs propriétés antireflets dans le domaine infra-rouge. Pour cela, nous avons utilisé différents moyens de caractérisation qui sont détaillés dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie est dédiée aux résultats de caractérisation du facteur de réflexion de l'interface et à leurs interprétations.

### 4.1 Les outils de caractérisations

#### 4.1.1 L'ellipsomètre

Pour mesurer le facteur de réflexion des surfaces structurées obtenues, il nous a fallu trouver un système possédant une source infrarouge large spectre, c'est à dire qui contient au moins les longueurs d'ondes comprises entre 3 et  $5\mu m$ .

Dans un premier temps, nous avons utilisé un ellipsomètre infra-rouge qui existe au laboratoire. C'est un ellipsomètre commercial de la société SOPRA (modèle IRSE 5). L'ellipsométrie (voir figure 4.1) est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Cette technique permet en particulier, de mesurer les indices de réfraction et les coefficients d'extinction de couches minces, ainsi que leurs épaisseurs.

Dans notre cas, c'est sa fonction de photométrie dans l'infra-rouge qui nous intéresse. En effet, cet outil possède une source orientable par rapport à l'échantillon et un détecteur qui recueille le flux réfléchi par l'échantillon dans le plan d'incidence. Cet ellipsomètre IR présente une gamme spectrale de mesures comprise entre 2 et  $12\mu m$ . Enfin, les bras de l'ellipsomètre ont un encombrement important qui ne permet pas de réaliser des mesures en incidence proche de la normale. Toutes les mesures que nous avons pu réaliser l'ont donc été avec un angle d'incidence de  $60^\circ$  par rapport à la normale (plus petit angle accessible par cet instrument dans nos conditions expérimentales).

En pratique, lors de ces caractérisations, nous avons rencontré quelques difficultés. En effet, la taille du faisceau lumineux incident est un peu plus grande que la taille des échantillons dont la surface structurée est d'environ  $5 \times 5 mm^2$ . La mesure du facteur de réflexion n'est donc pas adaptée à nos échantillons. Pour contourner ce problème, il existe des systèmes s'adaptant

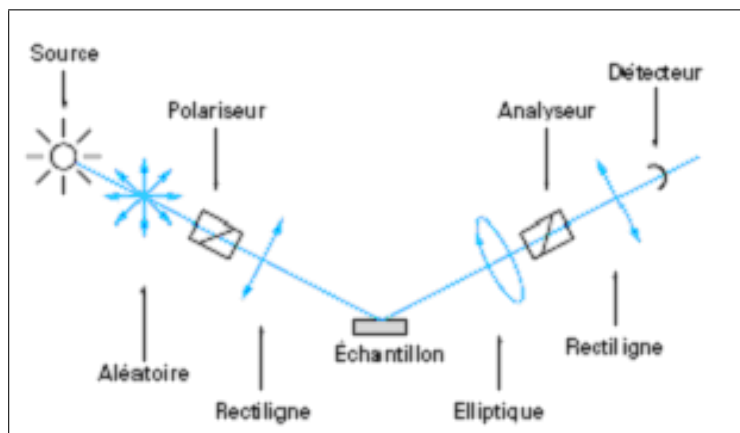


FIG. 4.1 – Schéma de principe d'un ellipsomètre.

sur la source infra-rouge et permettant la focalisation du faisceau (« micro-spot »). Néanmoins, cette contrainte et le fait de ne pouvoir effectuer des mesures qu'uniquement avec un angle d'incidence égale à  $60^\circ$  par rapport à la normale font que nous avons abandonné l'idée d'utiliser cet ellipsomètre après les essais préliminaires.

#### 4.1.2 Le spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier

Nous avons donc dû nous tourner vers une autre solution. Il existe au laboratoire un autre appareil qui possède une source infra-rouge couvrant le spectre d'intérêt dans l'infra-rouge. Il s'agit d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier ou spectromètre FTIR<sup>1</sup>. Le modèle utilisé est un Tensor 37 fabriqué par Bruker (voir figure 4.2). Dans son utilisation la plus classique, c'est à dire en transmission, cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Le schéma de la figure 4.3 présente les principaux éléments qui assurent le fonctionnement de ce spectromètre.

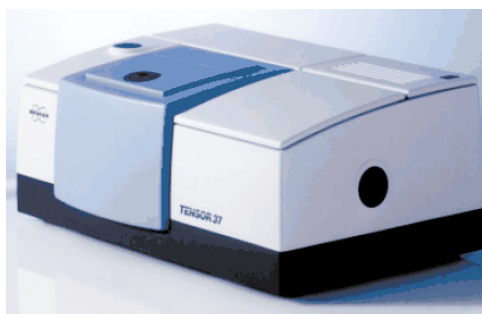


FIG. 4.2 – Photographie du FTIR Tensor 37 de marque Bruker utilisé.

Dans notre cas, nous ne voulons pas observer les échantillons en transmission, mais plutôt en réflexion. Nous n'utilisons donc pas le spectromètre dans sa configuration de base. Les mesures en réflexion sont possibles avec cet appareil à condition d'y ajouter un module qui vient s'insérer dans le chemin optique infra-rouge. Ce module modifie le chemin optique du faisceau infra-rouge grâce à des miroirs et permet ainsi de mesurer l'échantillon en réflexion. Une photographie et un

<sup>1</sup>FTIR : « Fourier Transformed InfraRed »

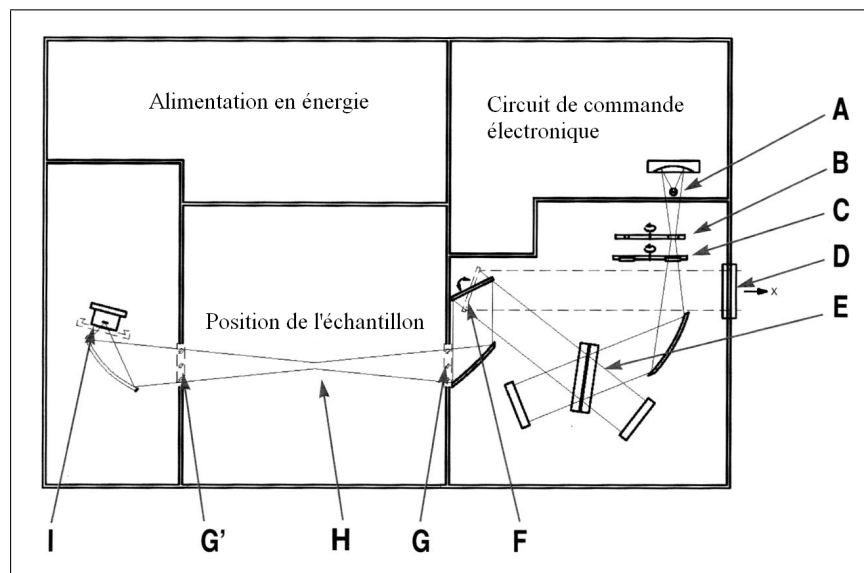
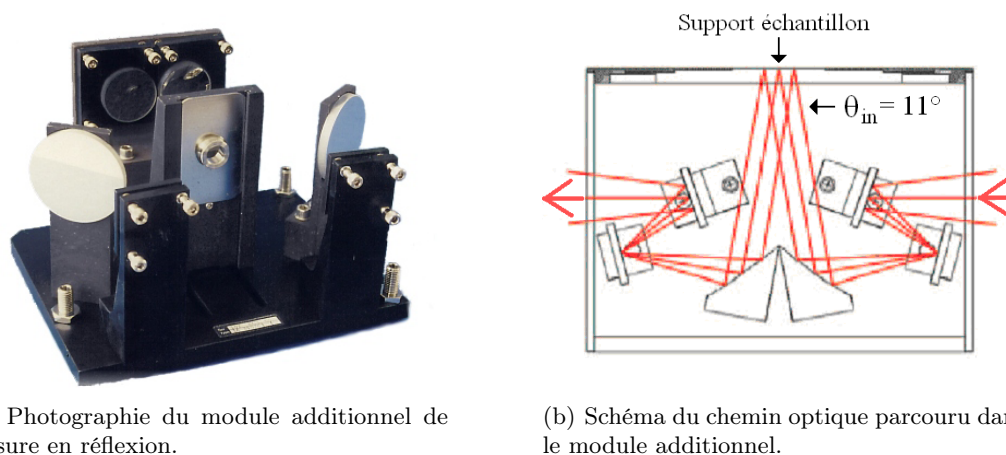


FIG. 4.3 – Schéma du FTIR Tensor 37, faisceau IR, et les composants majeurs. A : Source infra-rouge, B : Trous d'ouvertures, C : Roue à filtres, D : Port de sortie (non utilisé), E : Séparatrice, F : Miroir mobile, G : Fenêtre du compartiment de l'échantillon (KBr), G' : Fenêtre optionnelle (non présente), H : Support d'échantillon, I : Détecteur.

schéma de ce module sont présentés en figure 4.4. Ce module, également fabriqué par Brucker, s'adapte aisément dans la zone réservée au support de l'échantillon du spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier Tensor 37.



(a) Photographie du module additionnel de mesure en réflexion.

(b) Schéma du chemin optique parcouru dans le module additionnel.

FIG. 4.4 – Photographie et schéma du module additionnel au FTIR Tensor 37. Ce module permet de réaliser des mesures en réflexion.

Pour obtenir le facteur de réflexion d'un échantillon, la prise de mesure nécessite deux étapes. Premièrement, il est nécessaire de réaliser la mesure du facteur de réflexion d'une référence dont la valeur théorique est connue. Celle-ci peut être soit un échantillon de silicium (dont le facteur de réflexion théorique  $R_{Reference}(\lambda)$  peut être facilement calculé), soit un échantillon proposant un facteur de réflexion total (100%). Dans le rôle de cette deuxième référence, nous disposons d'un miroir en or dont le coefficient de réflexion est d'environ 99% dans la bande infra-rouge



comprise entre 3 et  $5\mu m$ . Néanmoins, cette valeur ne nous est pas parfaitement connue sur toute la bande spectrale. C'est pourquoi nous préférons dans la suite utiliser un échantillon de silicium poli comme référence. Le résultat de cette première mesure est la courbe d'intensité reçue par le détecteur en fonction de la longueur d'onde  $I_{Reference}(\lambda)$ . La deuxième étape consiste en la mesure du facteur de réflexion de l'échantillon à surface structurée. Nous obtenons alors la courbe d'intensité reçue par le détecteur en fonction de la longueur d'onde  $I_{Echantillon}(\lambda)$ .

Enfin, pour obtenir le facteur de réflexion mesuré d'un échantillon structuré, en fonction de la longueur d'onde, il faut tracer la courbe du facteur de réflexion  $R_{Echantillon}(\lambda)$  donnée par (4.2) :

$$R_{Echantillon}(\lambda) = \frac{I_{Echantillon}(\lambda)}{I_{Reference}(\lambda)} R_{Reference}(\lambda) \quad (4.1)$$

$$= G_{Reflexion}(\lambda) R_{Reference}(\lambda) \quad (4.2)$$

avec  $G_{Reflexion}(\lambda)$  le gain en réflexion en fonction de la longueur d'onde dû à la structuration du matériau.

Il faut enfin noter que le module additionnel ne permet pas une mesure en incidence strictement normale. En effet, l'incidence est invariable et est fixée à  $11^\circ$  pour des raisons d'encombrement mécanique.

Le logiciel couplé au spectromètre infrarouge nous donne ensuite un fichier de sortie que nous pouvons exploiter pour en déduire les courbes expérimentales du paragraphe 4.2.

### Calcul des facteurs de réflexion du silicium et du germanium non structurés pour une incidence de $11^\circ$

Toutes les mesures étant réalisées sous un angle d'incidence de  $11^\circ$ , il est tout d'abord nécessaire de déterminer les facteurs de réflexion d'une surface plane de silicium pour cet angle et pour les deux polarisations TE et TM. Nous rappelons que ces facteurs sont donnés par les équations de Fresnel (4.3) et (4.4) :

$$R_{Reference}^{TE} = \left[ \frac{n_i \cos(\theta_i) - n_s \cos(\theta_t)}{n_i \cos(\theta_i) + n_s \cos(\theta_t)} \right]^2 \quad (4.3)$$

$$R_{Reference}^{TM} = \left[ \frac{n_s \cos(\theta_i) - n_i \cos(\theta_t)}{n_s \cos(\theta_i) + n_i \cos(\theta_t)} \right]^2 \quad (4.4)$$

#### Cas du silicium

Dans le cas du silicium, en considérant que l'indice du silicium est constant sur le spectre d'intérêt, et donc avec  $n_i = 1$ ,  $n_s = 3,42$  et  $\theta_i = 11^\circ$ , nous obtenons  $R_{Reference}^{TE} = 30,6\%$  et  $R_{Reference}^{TM} = 29,3\%$ . Nous considérons donc ces valeurs constantes sur l'ensemble du spectre compris entre 3 et  $5\mu m$ . La source du spectromètre infra-rouge que nous utilisons est une source non polarisée. Nous prenons donc, dans la suite, un facteur de réflexion de référence du silicium à  $11^\circ$  égal à la moyenne des facteurs calculés en polarisations TE et TM. Soit (4.5) :

$$R_{Reference, Si}(\lambda) = \frac{R_{Reference}^{TE} + R_{Reference}^{TM}}{2} = 29,98\% \quad (4.5)$$

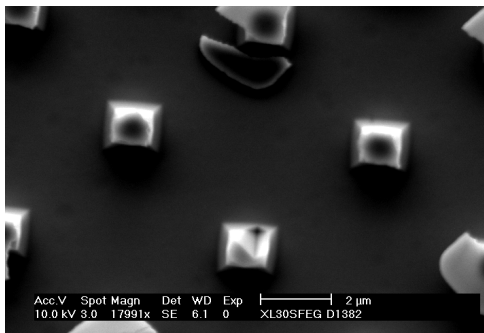
#### Cas du germanium

Dans le cas du germanium (avec  $n_i = 1$ ,  $n_s = 4,02$  et  $\theta_i = 11^\circ$ ), nous obtenons  $R_{Reference}^{TE} =$

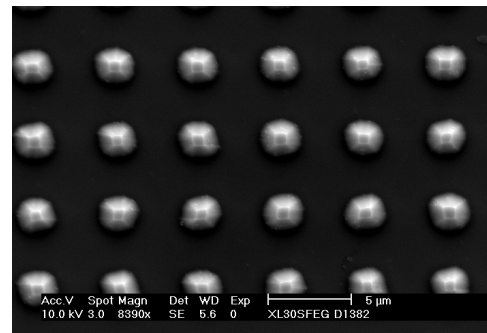
36,9% et  $R_{Reference}^{TM} = 35,5\%$ . Pour les mêmes raisons que précédemment, nous obtenons le facteur de réflexion du germanium à  $11^\circ$  en réalisant la moyenne des facteurs de réflexion théoriques à  $11^\circ$  en polarisations TE et TM. Nous obtenons donc par la relation (4.5)  $R_{Reference, Ge}(\lambda) = 36,2\%$

## 4.2 Résultats des mesures optiques par spectrométrie FTIR

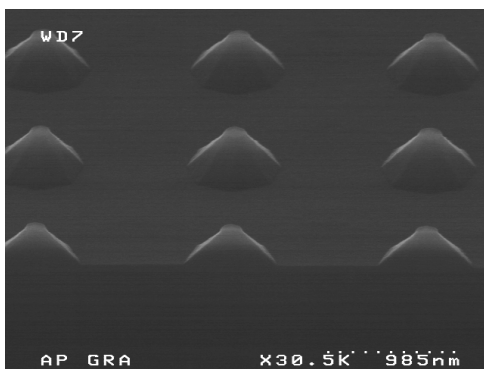
Le spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier nous a permis de caractériser les échantillons qui présentent une structure intéressante ou assez proche du motif pyramidal à base carrée que nous nous étions fixé comme objectif. En ce qui concerne les échantillons de germanium, nous avons caractérisé un échantillon présentant une période  $P = 5\mu m$  (figure 3.39, page 71). Nous avons ensuite souhaité mesurer le comportement en réflexion de la structure sur silicium de période  $P = 5\mu m$  que nous avons également obtenue (figure 3.23, page 58). Enfin, en ce qui concerne les échantillons de silicium dont la structure présente une période de  $1,5\mu m$ , nous avons choisi un échantillon du lot n° 3 (figure 3.30, page 63) gravé par TMAH et l'échantillon obtenu à l'AIME par gravure RIE (figure 3.36, page 69). Pour rappel, la figure 4.5 présente les images MEB des structures dont nous donnons les caractérisations dans la suite.



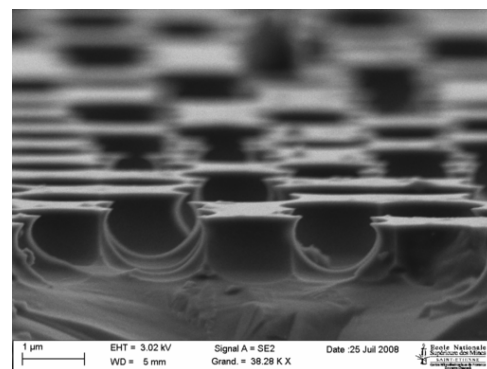
(a) Structure sur germanium obtenue par gravure à la solution Kern.  $P = 5\mu m$ .



(b) Structure sur silicium obtenue par gravure au TMAH.  $P = 5\mu m$ .



(c) Structure sur silicium obtenue par gravure au TMAH.  $P = 1,5\mu m$ .



(d) Structure sur silicium obtenue par gravure RIE.  $P = 1,5\mu m$ .

FIG. 4.5 – Images MEB des structures caractérisées par spectrométrie FTIR.

### 4.2.1 Structures de période $P = 5 \text{ micromètres}$

Cette première section présente les mesures du facteur de réflexion sur les échantillons dont la structure présente une période de  $5 \mu\text{m}$ , le premier en germanium et le second en silicium. Nous devons nous rappeler que la période de ces structures est grande ( $P = 5 \mu\text{m}$ ) et que ces structures vont donc produire des ordres diffractés pour les longueurs d'ondes incidentes comprises entre 3 et  $5 \mu\text{m}$ . Ce problème n'en est pas un pour le germanium. En effet, ce matériau est optiquement transparent pour les longueurs d'onde comprises entre 2 et  $17 \mu\text{m}$ . Il est donc intéressant d'observer le comportement antireflet de l'échantillon de germanium dans la gamme  $8 - 12 \mu\text{m}$ . Cette gamme nous assure qu'une structure dont la période est égale à  $5 \mu\text{m}$  ne générera pas d'ordre diffracté dans le milieu incident. Enfin, c'est dans cette gamme que le germanium trouve de nombreuses applications en optique. Dans le cas de l'échantillon structuré de silicium, la mesure du facteur de réflexion est réalisée pour les longueurs d'ondes comprises entre 5 et  $12 \mu\text{m}$ , afin de s'assurer également de l'absence d'ordre diffracté réfléchi (hors de la réflexion spéculaire).

#### 4.2.1.1 Échantillon de germanium

La figure 4.6 rappelle une vue MEB de l'échantillon de germanium structuré à l'aide de la solution Kern à travers le masque de chrome. La période des structures obtenues est de  $5 \mu\text{m}$ . La figure 4.7 présente la mesure du facteur de réflexion de cette structure pour les longueurs d'ondes comprises entre 8 et  $12 \mu\text{m}$ . Ces longueurs d'ondes assurent l'absence d'ordre diffracté, autre que la réflexion spéculaire, dans le milieu incident.

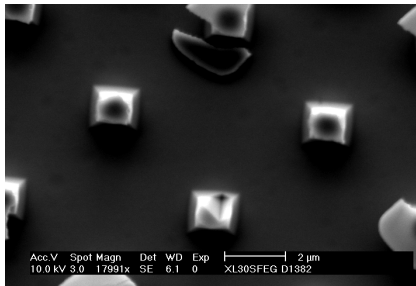


FIG. 4.6 – Vue MEB de la structure sur germanium obtenue par gravure par la solution Kern.  $P = 5 \mu\text{m}$ .

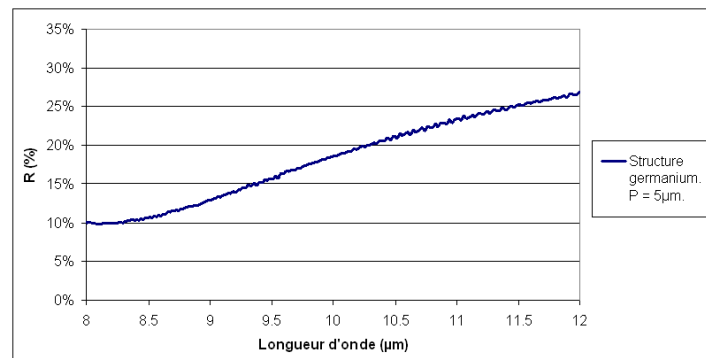


FIG. 4.7 – Facteur de réflexion mesuré sur l'échantillon de germanium gravé par la solution Kern.  $P = 5 \mu\text{m}$ .

Comme calculé précédemment, l'interface entre l'air et le germanium présente un facteur de réflexion théorique de 36,2% pour une surface non structurée et une incidence de  $11^\circ$ . Notre structure présente un facteur de réflexion mesuré compris entre 10 et 27%. Ceci montre que la structure peut réduire d'un facteur parfois supérieur à 3 la réflexion à l'interface air/germanium sans ajouter d'ordre diffracté dans le milieu incident.

#### 4.2.1.2 Échantillon de silicium

La figure 4.8 rappelle une vue MEB de l'échantillon de silicium structuré par la solution TMAH à travers un masque de silice. La forme du motif est régulière et respecte bien le profil

pyramidal à base carrée que nous visons. La période des structures obtenues est de  $5\mu m$ . La figure 4.9 présente la mesure du facteur de réflexion de cette structure pour des longueurs d'ondes comprises entre 5 et  $12\mu m$ . Ces longueurs d'ondes assurent l'absence d'ordre diffracté, autre que la réflexion spéculaire, dans le milieu incident.

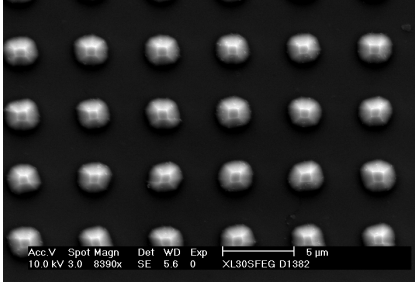


FIG. 4.8 – Vue MEB de la structure sur silicium obtenue par gravure au TMAH.  $P = 5\mu m$ .

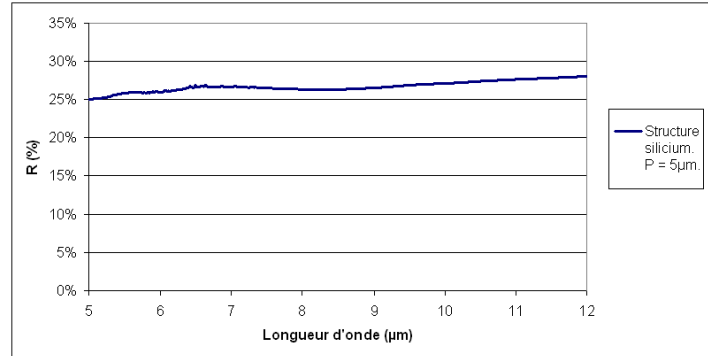


FIG. 4.9 – Facteur de réflexion mesuré sur l'échantillon de silicium gravé par TMAH et  $P = 5\mu m$ .

Le facteur de réflexion théorique est dans ce cas de 30% pour une surface non structurée et une incidence de  $11^\circ$ . La mesure de cette interface structurée montre que cette structure présente un effet antireflet médiocre puisque le facteur de réflexion mesuré est compris entre 25 et 28%. Par rapport aux structures que nous avons simulées dans le chapitre 2, les dimensions sont très différentes puisque cette structure présente une période de  $5\mu m$  et une hauteur de  $675nm$  (voir figure 3.23, page 58). Le rapport entre la hauteur de ce motif et sa période est donc très faible par rapport à celui des structures simulées qui est souvent très proche de 1. Les motifs sont alors relativement éloignés les uns des autres, ce qui laisse apparaître de larges surfaces planes entre eux. Il est possible de quantifier la présence de ces surfaces non structurées en employant ce qu'il est possible d'appeler un « taux de structuration » de la surface défini comme étant le rapport de la surface structurée sur la surface totale de l'échantillon. Dans ce cas, ce rapport est de l'ordre de 22%. Les simulations présentes au chapitre 2 ne présentent aucune part de surface non structurée et donc un rapport de 100%. Malgré une forme pyramidale à base carrée, proche de ce que nous attendions, ce motif ne présente donc pas les caractéristiques d'un antireflet efficace, même pour les grandes longueurs d'ondes. Les deux paramètres qui expliquent cela sont une trop grande distance entre les motifs sur la surface et la trop petite hauteur du motif de base.

#### 4.2.2 Structures sur silicium de période $P = 1,5$ micromètres

Cette section concerne la mesure des facteurs de réflexion des échantillons présentant une structure de  $1,5\mu m$  de période. Ces structures sont les plus proches des motifs que nous avons comme objectif. En effet, il est indispensable de réduire la période en dessous de  $3\mu m$  pour s'assurer qu'il n'existe pas d'ordre diffracté réfléchi supérieur à l'ordre 0. Avec une période égale à  $1,5\mu m$ , ces structures sont donc efficaces dans notre principale bande d'intérêt, qui est la bande de longueurs d'ondes comprises entre 3 et  $5\mu m$ . Nous avons dans un premier temps réalisé les caractérisations d'un échantillon (voir 4.5(c)) obtenu par gravure humide au TMAH, puis d'un échantillon (voir 4.5(d)) obtenu par gravure sèche de type RIE.

#### 4.2.2.1 Structure obtenue par gravure TMAH

Pour rappel, la figure 4.10 présente une vue réalisée au MEB de l'échantillon concerné. Nos mesures indiquent que la structure périodique présente un motif pyramidal à base octogonale, dont les paramètres sont les suivants : la période est de  $1,5\mu m$ , la base du motif est d'environ  $520nm$  et la hauteur de la structure est de  $260nm$ .

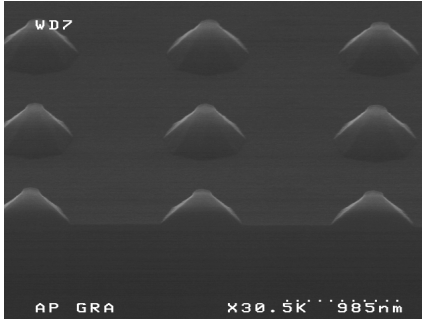


FIG. 4.10 – Vue MEB de l'échantillon gravé par TMAH et  $P = 1,5\mu m$ .

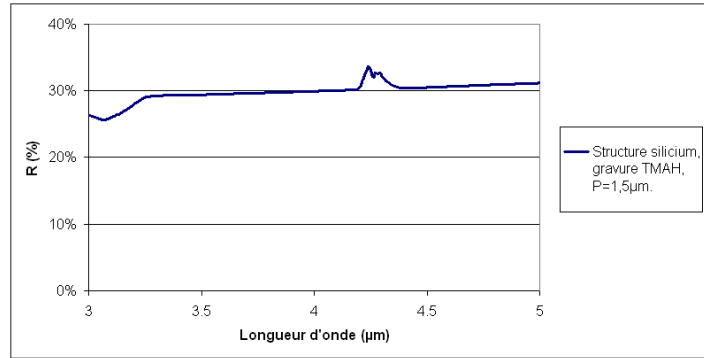


FIG. 4.11 – Facteur de réflexion mesuré sur cet échantillon de silicium gravé par TMAH et  $P = 1,5\mu m$ .

La figure 4.11 présente la courbe du facteur de réflexion de cette structure en fonction de la longueur d'onde incidente. Cette mesure est toujours réalisée sous une incidence de  $11^\circ$  par rapport à la normale à la surface. Globalement, le facteur de réflexion reste très proche de 30% pour l'ensemble du spectre de mesure. Le gain antireflet est donc malheureusement quasi nul avec ce motif. Les explications que nous pouvons avancer pour expliquer ce résultat sont les suivantes :

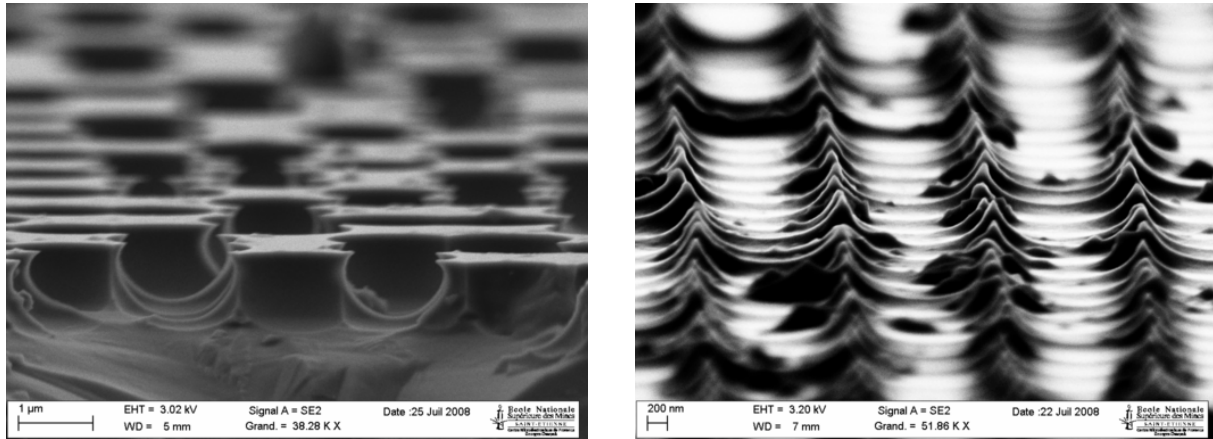
- Bien que les motifs présentent la bonne période et un aspect bien défini, ils sont néanmoins de très petites hauteurs par rapport à ce que les résultats de simulation préconisaient. Il faudrait avoir une taille 4 à 5 fois plus importante pour nous rapprocher des conditions de simulation idéales.
- De plus, les motifs présents sur la surface de l'échantillon sont « éloignés » entre eux, laissant apparaître de larges zones non structurées. La valeur du « taux de structuration » correspondant est de l'ordre de 13%. C'est aussi pour cette raison que le facteur de réflexion n'est pas réduit par cette structuration.

C'est justement pour augmenter la profondeur de la gravure atteinte que nous avons envisagé d'utiliser des gravures sèches de type RIE. Même si ce type de gravure ne pourra pas permettre de respecter le profil pyramidal à base carrée que nous visions, il doit nous permettre d'obtenir des motifs plus profonds et donc un effet antireflet plus efficace.

#### 4.2.2.2 Structure obtenue par gravure RIE

Nous présentons ici les mesures du facteur de réflexion de la structure gravée par RIE dans le silicium. La période des motifs gravés est de  $1,5\mu m$ . Cependant, la structure n'est pas uniforme en raison d'une ouverture incomplète du masque. Cet échantillon présente donc deux zones distinctes que l'on retrouve en figure 4.12. La première partie de l'échantillon, ou zone n° 1, peut être décrite comme une structure constituée par des trous sphériques qui ont été gravés dans le substrat de silicium. Le résultat n'est pas rigoureusement périodique puisqu'on estime qu'il

manque environ 1 trou sphérique sur 4 dû à l'ouverture imparfaite du masque. La deuxième partie de l'échantillon, ou zone n° 2, correspond à une ouverture totale du masque. Nous retrouvons donc une structure dont la période est égale à  $1,5\mu\text{m}$ . Le motif élémentaire est un « pic » dont les flancs sont incurvés et dont la hauteur totale mesurée vaut  $600\text{nm}$ .

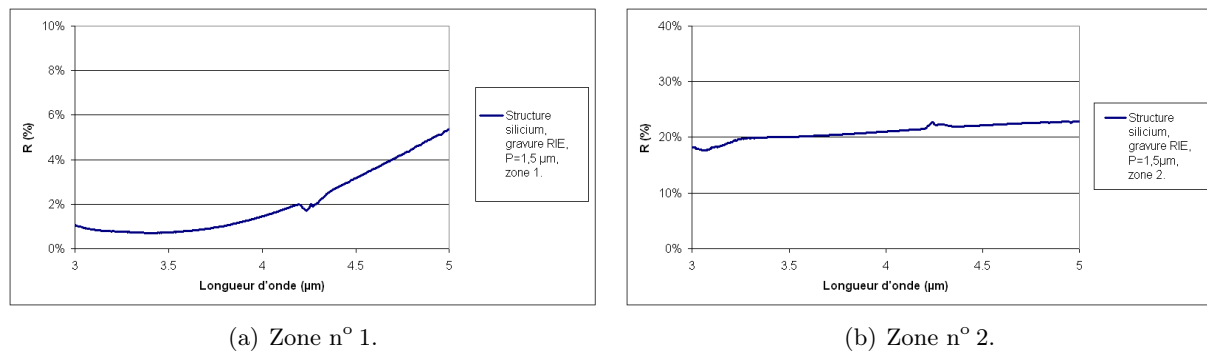


(a) Zone n° 1. Résultat d'une gravure à travers un masque de silice imparfaitement ouvert.

(b) Zone n° 2. Résultat d'une gravure à travers un masque de silice complètement ouvert.

FIG. 4.12 – Vues MEB du résultat de gravure sèche de type RIE du silicium. Cette gravure laisse apparaître 2 zones distinctes en fonction de la qualité du masque de silice préalablement obtenu.

Les deux graphiques de la figure 4.13 présentent ensuite les comportements antireflets de ces structures mesurés grâce au spectromètre infra-rouge.



(a) Zone n° 1.

(b) Zone n° 2.

FIG. 4.13 – Mesure du facteur de réflexion  $R$  pour les 2 zones de l'échantillon de silicium obtenu par gravure RIE.  $P = 1,5\mu\text{m}$ .

La courbe de la figure 4.13(a) montre que le facteur de réflexion mesuré de la zone n° 1 est bas puisqu'il évolue sous les 2% jusqu'à  $4,25\mu\text{m}$  pour remonter jusqu'à  $5,5\%$  pour  $5\mu\text{m}$ . L'effet antireflet obtenu avec cette structure est donc très significatif. Nous rapelons l'objectif de départ de ces travaux qui était de réaliser un antireflet sur silicium dont le facteur de réflexion est inférieur à 2% sur l'ensemble du spectre de la bande II infra-rouge. Ces mesures montrent que nous sommes très proches de cet objectif initial. En ce qui concerne le facteur de réflexion de la zone n° 2, la courbe de la figure 4.13(b) montre que le facteur de réflexion varie entre 18 et 23% pour l'ensemble du spectre d'intérêt. L'effet antireflet de cette zone est donc relativement limité.

La zone n° 1 est donc très intéressante. La structure de cette zone n'est pas parfaitement

périodique, et nous obtenons néanmoins un antireflet très efficace sur notre spectre d'intérêt. Nous avons alors cherché à savoir si avec une structure parfaitement périodique, et donc reproductible, le facteur de réflexion reste aussi bas. Pour comprendre et répondre à cette question, nous avons modélisé les structures présentes sur les zones n° 1 et n° 2 et simulé numériquement l'effet antireflet de ces structures.

### 4.3 Modélisations rigoureuses des structures et comparaisons

Afin de comparer les facteurs de réflexion mesurés sur les échantillons des paragraphes 4.2.1.2 et 4.2.2.2 et ceux calculés numériquement, nous avons utilisé le logiciel « FullWAVE ». L'échantillon de silicium dont la période est  $P = 5\mu m$ , ainsi que les zones n° 1 et n° 2 de l'échantillon obtenu par gravure RIE ont été modélisés.

#### Structure obtenue par gravure TMAH ( $P = 5\mu m$ )

La structure présente sur l'échantillon de silicium dont la période est  $P = 5\mu m$  (voir figure 4.8) a été modélisée par le motif élémentaire dont une vue est donnée en figure 4.14.

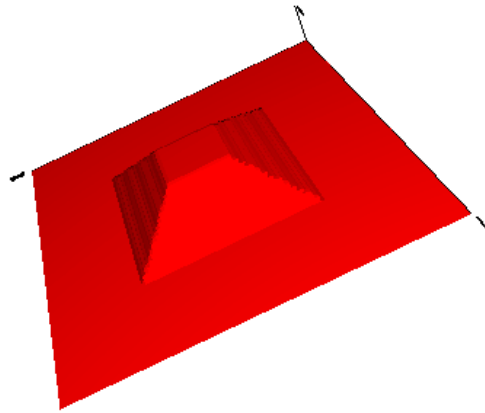


FIG. 4.14 – Modélisation FDTD de la structure pyramidale sur silicium. Il s'agit de la maille élémentaire à reproduire avec une période de  $5\mu m$  selon les axes  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ .

Nous avons reproduit au mieux la structure présente sur la surface de l'échantillon (visible en figure 4.8), à l'aide du logiciel FDTD. Les valeurs de période, de taille et de forme du motif ont bien sûr été respectées au plus près du motif réel. Il s'agit d'un motif pyramidal à base carrée de  $5\mu m$  de période. La dimension du côté de la base est mesurée à  $2,57\mu m$  et la largeur du méplat au sommet du motif est estimée à  $0,85\mu m$  sur les vues MEB de la structure. Enfin, la hauteur du motif modélisé est de  $675nm$ , conformément à la valeur mesurée en AFM. Afin d'obtenir la structure finale, ce motif se répète périodiquement selon les axes  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ .

La simulation par la méthode rigoureuse FDTD nous a donné les résultats de facteur de réflexion présents sur la figure 4.15.

Nous rappelons sur la figure 4.15 le facteur de réflexion mesuré par le spectromètre infrarouge. Il faut noter le bon accord entre la courbe expérimentale et celle obtenue par résolution rigoureuse. Afin de vérifier si ce même accord existe lorsque les structures présentent un effet antireflet beaucoup plus important, nous avons de nouveau réalisé, dans le paragraphe suivant, le même type de comparaison pour les zones n° 1 et n° 2 de l'échantillon obtenu par gravure RIE.

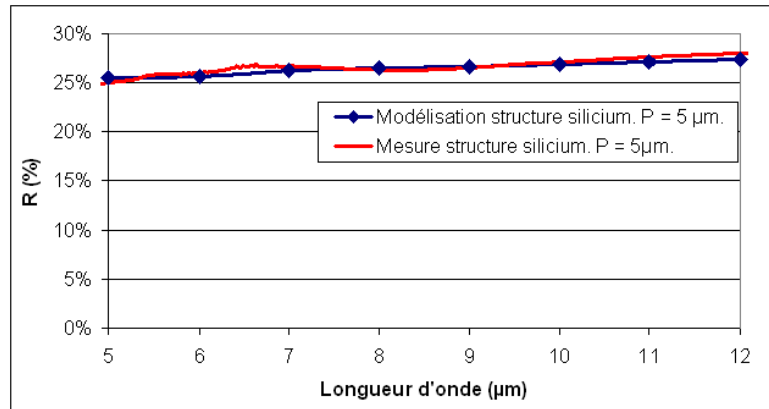


FIG. 4.15 – Facteurs de réflexion  $R$  mesuré et calculé par FDTD pour la structure silicium pyramidale de  $5\mu m$  de période.

### Structure obtenue par gravure RIE

Les zones n° 1 et n° 2 de cet échantillon, gravé par RIE (voir en figure 4.12), ont été modélisées par les motifs élémentaires dont une vue est donnée en figure 4.16.

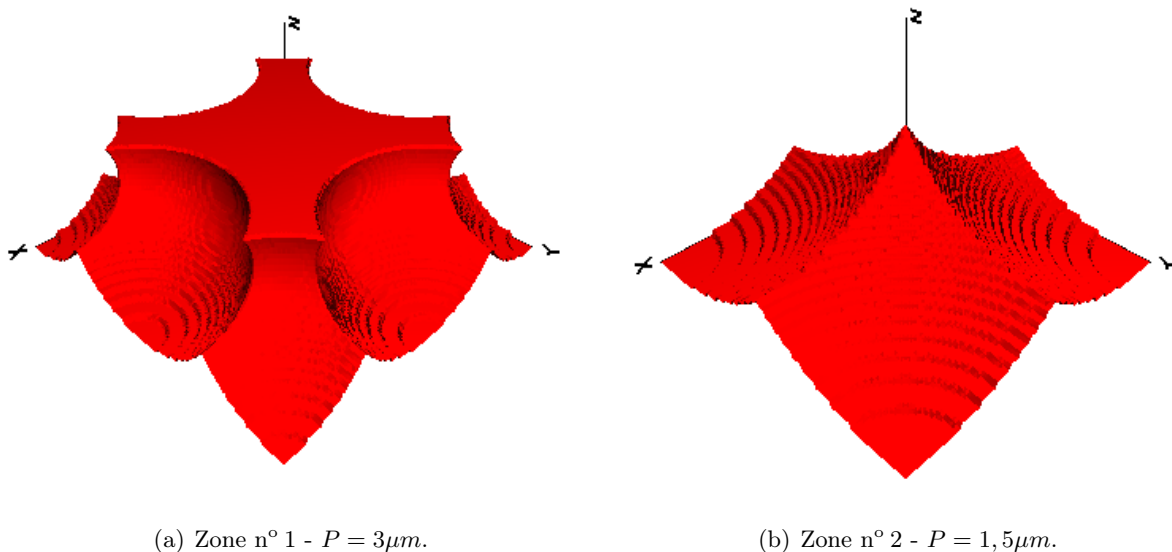


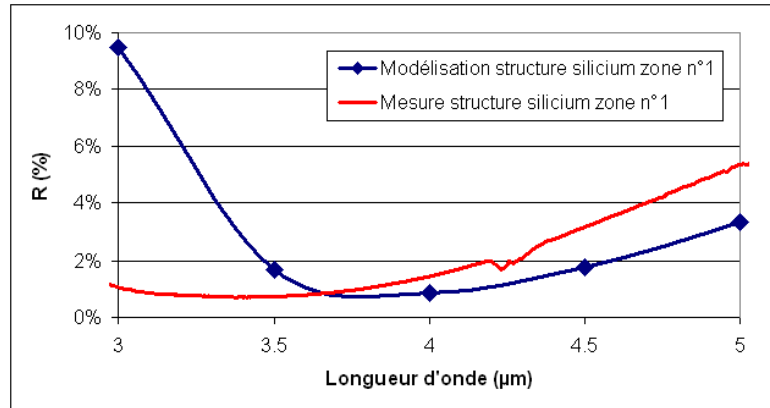
FIG. 4.16 – Modélisation de la structure de la zone 1 et de la zone 2 par FDTD. Il s'agit de la maille élémentaire à reproduire avec la période indiquée selon les axes  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ .

Les valeurs de la période, de la taille et de la forme du motif ont été déduites des observations réalisées au microscope électronique (voir en figure 4.12). Les structures sont alors obtenues par l'ajout numérique de trous sphériques dans le substrat. Ces trous ont une période de  $1,5\mu m$ . La différence réside dans le rayon de ces trous. Pour la zone n° 1, le rayon est d'environ  $0,85\mu m$  et il manque une sphère sur quatre. Dans le cas de la zone n° 2, le rayon des sphères est d'environ  $1,1\mu m$  et il n'en manque aucune. Ces rayons ont également été mesurés à l'aide des images MEB réalisées. Enfin, ces motifs se répètent périodiquement selon les axes  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  afin de reconstituer la structure totale.

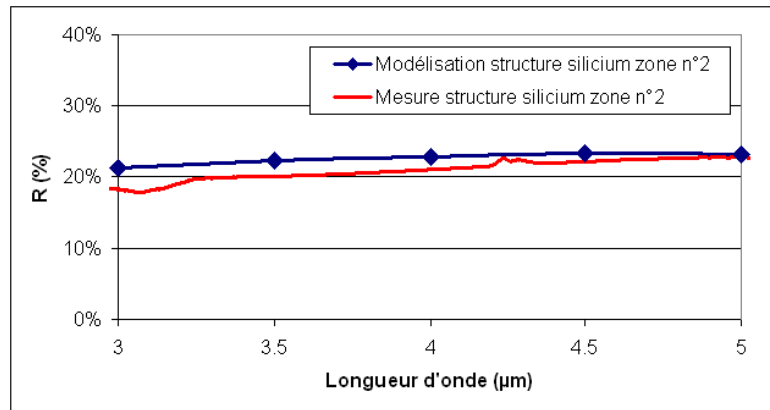
La simulation par la méthode rigoureuse FDTD nous a donné les résultats de facteur de



réflexion présentés en figure 4.17 (pour les deux zones).



(a) Zone n° 1 -  $P = 3\mu m$ .



(b) Zone n° 2 -  $P = 1,5\mu m$ .

FIG. 4.17 – Facteurs de réflexion R mesurés et calculés par FDTD. Les deux zones sont représentées.

Nous avons également indiqué (courbe rouge), sur les graphiques de la figure 4.17, les courbes de facteurs de réflexion mesurées. Il faut à nouveau noter que l'accord entre les facteurs de réflexion mesurés et calculés est très bon compte tenu des approximations sur la forme et la périodicité du motif que nous avons faites lors de la simulation des structures. En effet, mis à part les longueurs d'onde comprises entre 3 et  $3,5\mu m$  pour la zone n° 1, les deux courbes présentent un écart de facteur de réflexion en pourcentage inférieur à 2 points. Cet accord entre les valeurs mesurées et simulées montre que l'effet antireflet constaté sur l'échantillon est principalement dû au motif et à sa répétition périodique à l'interface.

De plus, cette comparaison entre les courbes confirme encore la validité des codes de calcul rigoureux utilisés dans les simulations numériques du chapitre 2.

## 4.4 Conclusion

Ce chapitre présente tout d'abord les moyens de caractérisation mis en œuvre pour mesurer finement le facteur de réflexion des échantillons réalisés au cours de ce travail. Le principal d'entre eux est l'ajout d'un module permettant la mesure en réflexion sous une incidence réduite ( $11^\circ$

par rapport à la normale) dans un spectromètre à transformée de Fourier. Cet appareil possède en effet une source tout à fait intéressante pour notre étude, puisqu'elle couvre le spectre de longueurs d'ondes compris entre 2,5 et  $15\mu m$ .

Nous avons ensuite présenté les facteurs de réflexion des structures les plus remarquables. Tout d'abord, les structures possédant une période égale à  $5\mu m$ . Si le résultat mesuré sur germanium est intéressant (le facteur de réflexion est parfois divisé par 3), il est tout à fait décevant sur le silicium. Ceci est dû à la faible hauteur des motifs de silicium par rapport à la période de la structure et au « taux de structuration » très faible de la surface par rapport à celui de nos modélisations du chapitre 2.

Les structures possédant une période égale à  $1,5\mu m$  ont ensuite été caractérisées par le même procédé. L'échantillon obtenu par gravure humide au TMAH présente un antireflet très faible par rapport à une surface non structurée. Comme précédemment, la faible hauteur du motif combinée à des motifs distants les uns des autres ne permettent pas d'obtenir un antireflet satisfaisant. Notre problème récurrent étant une trop faible hauteur des motifs, nous avons réalisé des échantillons par gravure sèche de type RIE. Les caractérisations optiques d'un des échantillons obtenus montrent cette fois un facteur de réflexion très bas pour la zone dite n° 1.

Enfin, nous avons montré qu'il existe une très bonne corrélation entre la mesure du facteur de réflexion de cette dernière structure et les courbes de facteur de réflexion obtenues par simulation FDTD. Les méthodes de calcul rigoureuses donnent donc des résultats vérifiables par les mesures expérimentales. Ceci valide plus encore tous les résultats obtenus numériquement. Il est donc possible d'obtenir un facteur de réflexion très bas, à condition de réaliser fidèlement les motifs décrits au chapitre 2. Nous pensons que l'utilisation de procédés de structuration industriels de matériaux semi-conducteur, de plus grande précision que ceux des laboratoires universitaires, doit permettre une réalisation fidèle.



---

# Conclusion

Le but de ce travail était d'améliorer les propriétés antireflets obtenues par microstructuration sur des substrats semi-conducteurs à haut indice de réfraction. Ces antireflets doivent être efficaces pour des longueurs d'onde infrarouges. Après avoir décrit les antireflets naturels que l'on trouve chez certains insectes et qui sont étudiés par des équipes de recherche, nous avons établi par simulation les paramètres efficaces pour ces antireflets structuraux. Nous avons ensuite réalisé expérimentalement des structures sub-longueur d'onde capables de réduire fortement le facteur de réflexion d'une onde incidente infra-rouge sur une interface entre l'air et un semi-conducteur de type silicium ou germanium.

La filière de matériaux artificiels microstructurés présentant une propriété d'antireflet en optique que nous avons retenue correspond à des réseaux bi-périodiques sub-longueur d'onde de structure pyramidale. Ce type de structure présente un fort intérêt pour une optimisation du facteur de réflexion de l'onde incidente. Comme un grand nombre d'applications nous l'impose, nous avons dû travailler sur des structures ne présentant pas d'ordre diffracté réfléchi. Dans notre cas, le milieu incident est l'air, dont l'indice de réfraction est égal à 1. Il est donc indispensable que la période soit inférieure à la longueur d'onde incidente. Après avoir présenté les codes de calcul rigoureux basés sur les méthodes RCWA et FDTD que nous avons utilisés, nous avons calculé les facteurs de réflexion de plusieurs structures. Nous avons extrait de ces résultats les structures les plus intéressantes en termes de performances antireflets. Nous avons ainsi obtenu des structures sur silicium présentant moins de 2% de réflexion en incidence normale pour toutes les longueurs d'ondes de la bande infra-rouge II ( $3 - 5\mu m$ ). Rappelons qu'une surface plane de silicium présente un facteur de réflexion égal à 30% pour ces mêmes longueurs d'ondes. Nous montrons également la bonne tenue en incidence de ces structures puisque le facteur de réflexion est inférieur à 10% pour les deux polarisations et pour une incidence de  $45^\circ$  par rapport à la normale. Nous avons également relevé que les structures antireflets les plus efficaces présentent toutes sans exception un méplat au sommet du motif. Ce méplat, qui correspond à une très forte discontinuité du profil d'indice de réfraction, va à l'encontre de ce qui est prédit par un raisonnement intuitif et par les méthodes de calcul approchées de type Effective Medium Theory (EMT).

Nous avons ensuite cherché à comprendre comment et pourquoi un méplat, et donc une discontinuité du profil d'indice de réfraction, peut néanmoins réduire significativement le facteur de réflexion. Seule une compréhension des phénomènes physiques mis en jeu peut permettre une optimisation des motifs à posteriori. L'utilisation de techniques de calcul rigoureuses est indispensable pour comprendre ces phénomènes. Notre étude a porté sur des structures composées d'un milieu doté d'un indice de réfraction modulé périodiquement, et dont la période spatiale est de l'ordre de la longueur d'onde de travail. Or cette dernière phrase est l'exacte définition de ce que nous appelons un « cristal photonique » en optique. En utilisant les outils mis au point pour les cristaux photoniques, nous avons cherché à dégager les liens qui existent entre

les diagrammes de bandes photoniques, la courbe du facteur de réflexion et la géométrie de la structure en surface du silicium ou du germanium. Nous avons ainsi démontré que les modes de Bloch qui se situent au dessus de la ligne de lumière du milieu incident (air) augmentent la valeur du facteur de réflexion car ils peuvent se découpler hors de la structure. Les motifs que nous avons simulés montrent que la présence du méplat déplace ces modes de Bloch en dessous de la ligne de lumière du milieu incident et permettent de réduire le facteur de réflexion.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réalisation des structures. Nous avons cherché une méthode peu coûteuse et permettant le traitement de grandes surfaces. Les techniques de gravure par voie humide semblent donc tout à fait indiquées pour nos exigences. Après avoir expliqué et testé un certain nombre de méthodes expérimentales, nous avons arrêté notre choix sur la gravure du silicium par TMAH à travers un masque de silice et la gravure du germanium par une solution Kern à travers un masque de chrome. Malheureusement, nous avons ensuite été confrontés à un problème de réalisation puisqu'il ne nous a pas été possible de réaliser des masques de silice sur silicium de dimension suffisamment faible pour obtenir une structure finale dont la période serait proche de  $1\mu m$ . Nous avons donc utilisé les moyens expérimentaux du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM). Nous présentons ensuite les résultats de gravure que nous avons obtenus sur les échantillons dont le masque a été réalisé par nanoimpression au LTM. Enfin, dans le but d'augmenter la profondeur des gravures obtenues, nous avons tenté de réaliser des structures de période égale à  $1,5\mu m$  par gravure de type Reaction Ion Etching (RIE).

Les mesures des facteurs de réflexion des structures obtenues sur silicium et germanium sont présentées dans le dernier chapitre. Les principaux résultats montrent que nous avons pu réaliser expérimentalement une structure antireflet sur silicium présentant moins de 4% de réflexion pour l'ensemble du spectre compris entre  $3,5$  et  $5\mu m$ , et ceci sans la présence d'ordre diffracté autre que le spéculaire dans le milieu incident. Sur germanium, le meilleur résultat obtenu est une réduction du facteur de réflexion d'un coefficient supérieur à 3 pour la longueur d'onde incidente de  $8\mu m$ .

Enfin, nous avons comparé les mesures expérimentales des facteurs de réflexion avec les résultats numériques donnés par la modélisation rigoureuse. Un très bon accord calcul/mesure a été obtenu et permet donc de valider les facteurs de réflexion calculés numériquement par l'expérience. Dans le chapitre 2, nous avons mis à jour un ensemble de structures qui donnent de très bons résultats en terme de réflexion mais que nous n'avons pas réussi à reproduire fidèlement. Néanmoins avec des techniques de réalisation plus précises, il serait tout à fait possible d'obtenir ces structures, et donc des antireflets microstructurés sur semi-conducteur très efficaces puisque, comme nous l'avons montré numériquement, des facteurs de réflexion inférieurs à 2% sur l'ensemble du spectre de la bande II infra-rouge, sans ordre diffracté, peuvent être atteints.

## Annexe A

# Description du procédé de nanoimpression

Le procédé de nanoimpression (aussi appelé NIL pour Nano Imprint Lithography en anglais) a vu le jour en 1995 grâce à l'équipe de Chou *et al.* [53] de l'Université du Minnesota aux États-Unis.

Comme pour toutes les techniques de lithographie, le principe est de couler une résine polymère sur un substrat de silicium ou de silice, de définir les motifs désirés sur la résine, puis de réaliser une gravure plasma en se servant de la résine comme masque. La particularité de la nanoimpression réside dans le transfert des motifs sur la résine qui est réalisé par pressage thermique à l'aide d'un moule et d'une presse, d'où le nom de nanoimpression.

### Le moule

Le moule est réalisé sur un wafer de silicium de  $200mm$  de diamètre par des méthodes classiques de lithographie et de gravure. La résine est modifiée généralement par e-beam, par DeepUV, ou les deux (méthode hybride). L'e-beam étant un procédé coûteux et très lent, le fait de pouvoir reproduire en série des motifs de taille identique à ceux du moule va permettre un gain de temps et de moyens conséquent. Il va ensuite subir une gravure plasma et un nettoyage de la résine appelé « stripping » en anglais.

Après avoir été lithographié, le moule est soumis à un traitement chimique fluoré qui diminue son énergie de surface et limite le phénomène d'arrachage des motifs lors du démoulage.

### Le substrat de silicium et la résine polymère

Le substrat est un « wafer » de silicium, parfois oxydé, ayant un diamètre pouvant varier de  $100$  à  $450mm$ . Sur ce substrat, une résine polymère est couchée par centrifugation (« spin coating »). En jouant sur la vitesse de rotation, l'épaisseur de résine déposée va être déterminée précisément. Un recuit de la plaque est ensuite effectué pour stabiliser la résine et évaporer le solvant. Les polymères utilisés sont des thermoplastiques, ceux-ci ayant pour particularité de devenir des fluides visqueux lorsqu'ils sont soumis à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse (appelée  $T_g$ ). Ce phénomène étant réversible, les thermoplastiques se figent dans une forme définie en refroidissant.

## Le pressage

L'étape essentielle de la lithographie par nanoimpression est le pressage. Celui-ci est effectué à l'aide d'une presse industrielle commandée par informatique sur laquelle de nombreux paramètres tels que la pression, la température, la durée et l'intensité du pressage peuvent être modifiés.

L'ensemble moule et « wafer » vierge, sur lequel la résine a été couchée, est introduit dans la presse en prenant soin d'ajouter un second « wafer » vierge en dessous afin de ne pas contaminer le « wafer » à imprimer (voir figure A.1).

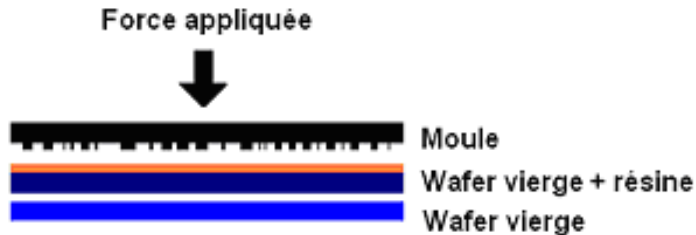


FIG. A.1 – Empilement des wafers dans la presse.

Sous l'effet de la pression et de la chaleur, la résine va se déformer et prendre un profil inverse à celui du moule (voir figure A.2). Une fois le pressage effectué, le moule est retiré du polymère manuellement et à chaud.

Un paramètre ayant une grande influence sur la qualité du résultat est la profondeur des motifs du moule. Cette profondeur influe sur la qualité des motifs imprimés ainsi que sur l'épaisseur résiduelle. En effet, selon la profondeur du moule et l'épaisseur de la couche de résine présente sur le « wafer », le remplissage des motifs est plus ou moins bien réalisé.

## La gravure plasma

Cette dernière étape ne fait pas à proprement parler partie du procédé de lithographie par nanoimpression mais se situe dans sa continuité. Il s'agit ici de graver l'épaisseur résiduelle puis le substrat pour reproduire le motif. Pour cela on va soumettre le duo substrat - résine (voir figure A.2) à une gravure plasma qui va attaquer le substrat en se servant de la résine comme masque.



FIG. A.2 – Duo substrat - résine avant la gravure plasma.

La gravure plasma peut être considérée comme la résultante de deux composantes :

- La première est la gravure chimique, où la résine et le substrat réagissent avec les espèces chimiques des gaz du plasma. La gravure chimique n'est pas suffisante du fait de sa lenteur. De plus, il n'est pas possible de graver de manière parfaitement anisotrope avec cette technique étant donné que l'on ne peut pas choisir les endroits précis où ont lieu les réactions chimiques.

- A la gravure chimique s’ajoute donc une deuxième composante que l’on peut appeler gravure physique. Celle-ci correspond au bombardement de la surface par les ions énergétiques du plasma. Lorsque ces ions entrent en collision avec les atomes de la surface, ces derniers peuvent gagner assez d’énergie pour quitter la surface de l’échantillon. Cette gravure physique est anisotrope et permet donc la réalisation de motifs à flans verticaux. (voir figure A.3).



FIG. A.3 – Substrat après la gravure plasma.

## Un exemple de réalisation au « VTT Technical Research Centre of Finland », Oulu, Finlande

Antoine Wojdyla, un étudiant de l’École Centrale Marseille, a réalisé un stage durant la deuxième année de son cursus dans le centre de recherche d’Oulu en Finlande. Son stage avait pour but la réplique de structures par nanoimpression. A sa demande, nous lui avons fourni quelques échantillons que nous avons réalisés, afin qu’il puisse s’en servir de moule pour le test de la méthode. Ces échantillons sont des motifs pyramidaux tronqués de 8 et de 4 faces, sur silicium. La période, identique sur ces deux échantillons, est de  $5\mu m$ . Les figures A.4 et A.5 résument les résultats qu’il a obtenus à partir de ces échantillons. Les deux figures présentent successivement les images AFM des structures sur les échantillons de départ, puis du négatif et enfin de la structure répliquée.

Le matériau dans lequel la réplique a été réalisée est du *ORMOCOMP*<sup>®</sup>. Ce matériau est un hybride organique-inorganique commercial qui peut être durci sous ultra-violet. Il est utilisé pour des applications en micro-optique.

Les résultats de réplique obtenus sont de très bonne qualité, puisque les formes et les dimensions du motif initial sont très bien respectées. Les travaux de Antoine Wojdyla présentés ici très rapidement font par ailleurs l’objet d’un article [54] de conférence. Ces résultats montrent que le coût de fabrication de certaines structures peut être fortement réduit par cette technique de réplique, même si la structure de départ est complexe.



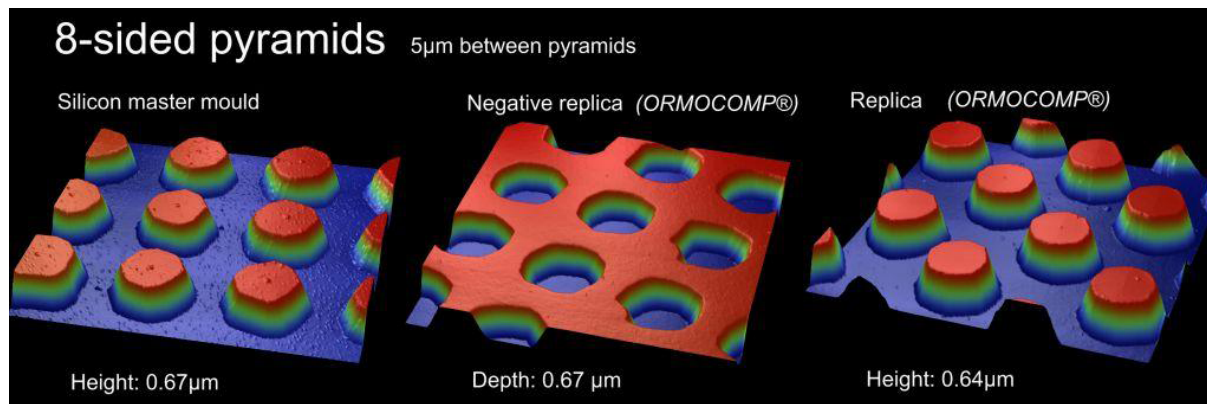


FIG. A.4 – Images AFM des différentes étapes de la réplification de la structure 8 sided.

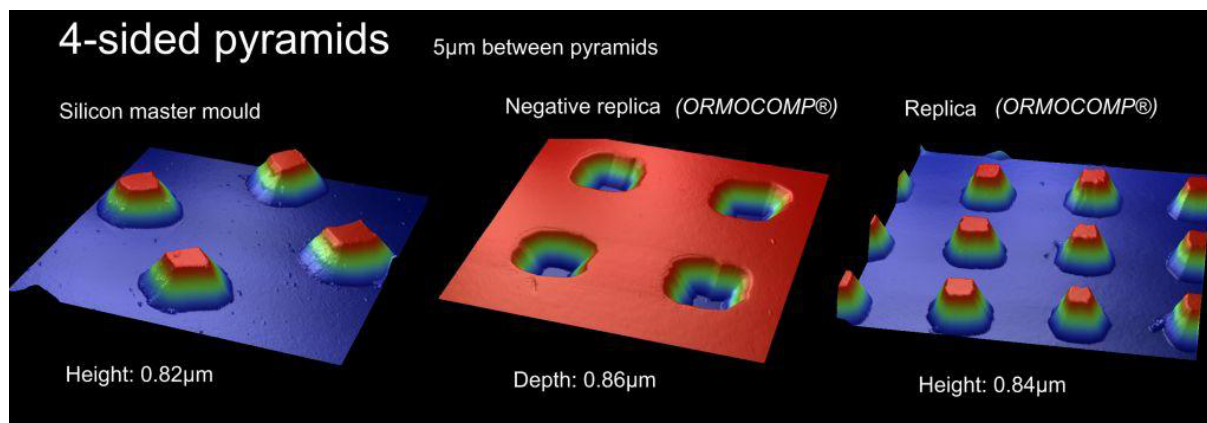


FIG. A.5 – Images AFM des différentes étapes de la réplification de la structure 4 sided.

## Annexe B

# Équipements de la salle blanche

La grande majorité des échantillons qui ont été réalisés pendant ce travail de thèse n'aurait pas pu être conçue sans la présence d'une salle blanche équipée au sein du laboratoire. Cet annexe donne un aperçu de cette salle qui est divisée en 2 salles distinctes. La première est une salle de classe 10 000, et la seconde correspond à une salle de classe 1 000.

Ci-après se trouve une description des principaux équipements de cette salle blanche.

### Les équipements

Tout d'abord, nous avons à disposition un microscope électronique à balayage de marque JEOL de référence JSM5400 et dont une photographie se trouve en figure B.1. Cet équipement n'est pas de toute dernière génération, mais nous permet de réaliser sans contrainte des images à fort grossissement des structures obtenues.

La salle blanche propose également une tournette (voir figure B.2) permettant de réaliser les étapes de « spin-coating ». Cet élément est donc incontournable pour bon nombre de procédés de fabrication sur semi-conducteur (dépot des résines, . . .).



FIG. B.1 – Photographie du MEB (JEOL JSM 5400).

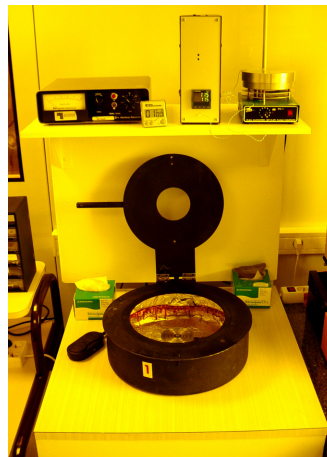


FIG. B.2 – Photographie de la tournette.

Pour la réalisation des échantillons, nous avons également utilisé le photomasqueur MA750 (voir figure B.3). Ce photomasqueur possède une source ultra-violet et permet de transférer le masque d'origine dans la résine photosensible.

Le bâti de la figure B.4 permet de réaliser des gravures sèches de type RIE sous atmosphère de gaz (de type  $CF_4$  par exemple).



FIG. B.3 – Photographie du photomasqueur UV (SET MA 750).



FIG. B.4 – Photographie du bâti de gravure RIE (Technics Planar Etch).

Nous disposons également d'une hotte d'aspiration, aussi appelé sorbonne (voir en figure B.5), nécessaire pour l'ensemble des manipulations des produits chimiques. Cette hotte est équipée de deux points d'eau dont un alimenté par une source d'eau désionisée.

Enfin, un profilomètre mécanique (voir en figure B.6) est disponible dans cette salle blanche. Il permet de mesurer mécaniquement et avec une grande précision les différences de niveaux sur les échantillons. Il est, par exemple, extrêmement utile pour vérifier l'épaisseur d'une couche de résine déposée.

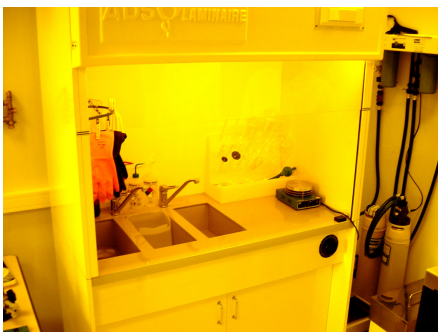


FIG. B.5 – Photographie de la hotte d'aspiration (ADS Laminaire).



FIG. B.6 – Photographie du profilomètre (Tencor T11 Surface Profiler).

---

# Bibliographie

- [1] Y. KANAMORI, M. SASAKI et K. HANE : Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates. *Optics Letters*, 24(20):1422–1424, 1999.
- [2] M. KARLSSON et F. NIKOLAJEFF : Diamond micro-optics : microlenses and antireflection structured surfaces for the infrared spectral region. *Optics Express*, 11(5):502–507, 2003.
- [3] P. VUKUSIC et J.R. SAMBLES : Photonic structures in biology. *Nature*, 424:852–855, 2003.
- [4] F. HERNANDEZ-CHAVARRIA, A. HERNANDEZ et A. SITTENFELD : The 'windows', scales, and bristles of the tropical moth rothschildia lebeau (lepidoptera : saturniidae). *Revista de biología tropical*, 52(4):919–926, 2004.
- [5] G. ZHANG, J. ZHANG, G. XIE, Z. LIU et H. SHAO : Cicada wings : a stamp from nature for nanoimprint lithography. *Small*, 2(12):1440–1443, 2006.
- [6] G. XIE, G. ZHANG, F. LIN, J. ZHANG, Z. LIU et S. MU : The fabrication of subwavelength anti-reflective nanostructures using a bio-template. *Nanotechnology*, 19, 2008.
- [7] R.W. KLOPFENSTEIN : A transmission line taper of improved design. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, 44(1):31–35, 1956.
- [8] H.A. MACLEOD : *Thin-Film Optical Filters*. Adam Hilger, Bristol, UK, 1986.
- [9] J. BRINCKER et G.W. SCHERER : *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [10] L.C. KLEIN : *Sol-gel optics, processing and applications*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1993.
- [11] P.H. CLAPHAM et M.C. HUTLEY : Reduction of lens reflexion by the 'moth eye' principle. *Nature*, 244:281–282, 1973.
- [12] P. LALANNE et M. HUTLEY : Artificial media optical properties - subwavelength scale. *Encyclopedia of Optical Engineering*, pages 62–71, 2003.
- [13] M. MOTAMEDI, W. SOUTHWELL et W. GUNNING : Antireflection surfaces in silicon using binary optics technology. *Applied Optics*, 31(22):4371–4376, 1992.
- [14] G. BAO, D. DOBSON et J. COX : Mathematical studies in rigorous grating theory. *Journal of the Optical Society America A*, 12(5):1029–1042, 1995.
- [15] M. AUSLENDER et S. HAVA : Zero infrared reflectance anomaly in doped silicon lamellar gratings. i. from antireflection to total absorption. *Infrared Physics and Technology*, 36:1077–1088, 1995.

- 
- [16] E. GRANN, M. MOHARAM et D. POMMET : Optimal design for antireflective tapered two-dimensional subwavelength grating structures. *Journal of Optical Society America A*, 12 (2):333–339, 1995.
- [17] E. GRANN et M. MOHARAM : Comparison between continuous and discrete subwavelength grating structures for antireflection surfaces. *Journal of Optical Society America A*, 13 (5):988–992, 1996.
- [18] J.M. Dos SANTOS et L.M. BERNARDO : Antireflection structures with use of multilevel subwavelength zero-order gratings. *Applied Optics*, 36(34):8935–8938, 1997.
- [19] M. AUSLENDER, D. LEVY et S. HAVA : One-dimensional antireflection grating in 100 silicon : a numerical study. *Applied Optics*, 37(2):369–373, 1998.
- [20] L. ESCOUBAS, J.J. SIMON, M. LOLI, G. BERGINC, F. FLORY et H. GIOVANNINI : An antireflective silicon grating working in the resonance domain for the near infrared spectral region. *Optics Communications*, 226:81–88, 2003.
- [21] Y. KANAMORI, E. ROY et Y. CHEN : Antireflection sub-wavelength gratings fabricated by spin-coating replication. *Microelectronic Engineering*, 78-79:287–293, 2005.
- [22] G. COOK, P.L. TIMMS et C. GÖLTNER-SPICKERMANN : Exact replication of biological structures by chemical vapor deposition of silica. *Angewandte Chemie*, 42(5):557–559, 2003.
- [23] P. LALANNE et D. LEMERCIER-LALANNE : Depth dependence of the effective properties of subwavelength gratings. *Journal of the Optical Society of America A*, 14(2):450–458, 1997.
- [24] J. WANG, J. SHAO, S. WANG, H. HE et Z. FAN : Antireflective characteristics of triangular shaped gratings. *Chinese Optics Letters*, 3(9):497–499, 2005.
- [25] S.M. RYTOV : Electromagnetic properties of a finely stratified medium. *Sov. Phys. JETP* 2, pages 466–474, 1956.
- [26] D. RAGUIN et G. MORRIS : Antireflection structured surfaces for the infrared spectral region. *Applied Optics*, 32(7):1154–1167, 1993.
- [27] S. CHEN, X. YI, S. CHEN et Z. CHEN : Design and fabrication of antireflection structured surface. *Paper presented on the 25th International Conference on Infrared and Millimeter Waves*, pages 143–144, 2000.
- [28] K. S. YEE : Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14(3):302–307, 1966.
- [29] J.P. BERENGER : A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *Journal of Computational Physics*, 114(2):185–200, 1994.
- [30] M.G. MOHARAM et T.K. GAYLORD : Rigorous coupled-wave analysis of planar grating diffraction. *Journal of the Optical Society of America*, 71(7):811–818, 1981.
- [31] M.G. MOHARAM et T.K. GAYLORD : Rigorous coupled-wave analysis of grating diffraction - e-mode polarization losses. *Journal of the Optical Society of America*, 73(4):451–455, 1983.

- [32] M.G. MOHARAM et T.K. GAYLORD : Diffraction analysis of dielectric surface-relief gratings. *Journal of the Optical Society of America*, 72(10):1385–1392, 1982.
- [33] M.G. MOHARAM et T.K. GAYLORD : Three-dimensional vector coupled-wave analysis of planar-grating diffraction. *Journal of the Optical Society of America*, 73(9):1105–1112, 1983.
- [34] C.B. BURCKHARDT : Diffraction of a plane wave at sinusoidally stratified dielectric grating. *Journal of the Optical Society of America*, 56(11):1502–1509, 1966.
- [35] F.G. KASPAR : Diffraction by thick, periodically stratified gratings with complex dielectric constant. *Journal of the Optical Society of America*, 63(1):37–45, 1973.
- [36] K. KNOP : Rigorous diffraction theory for transmission phase gratings with deep rectangular grooves. *Journal of the Optical Society of America*, 68(3):1206–1210, 1978.
- [37] K. ROKUSHIMA et J. YAMAKITA : Analysis of anisotropic dielectric gratings. *Journal of the Optical Society of America*, 73(7):901–908, 1983.
- [38] M.G. MOHARAM, E.B. GRANN, D.A. POMMET et T.K. GAYLORD : Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings. *Journal of the Optical Society of America A*, 12(5):1068–1076, 1995.
- [39] E. YABLONOVITCH : Inhibited spontaneous emission in solid state physics and electronics. *Physical Review Letters*, 58(20):2059–2062, 1987.
- [40] S. JOHN : Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical Review Letters*, 58(23):2486–2489, 1987.
- [41] M. ZELSMANN : *Cristaux photoniques en silicium sur isolant pour le guidage, le filtrage, l'émission et l'extraction de lumière*. PhD thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble, 2003.
- [42] H. RIGNEAULT, J. M. LOURTIOZ, C. DELALANDE et A. LEVENSON : *La nanophotonique*. Lavoisier, Paris, 2005.
- [43] J.D. JOANNOPOULOS, R.D. MEADE et J. N. WINN : *Photonic crystal. Molding the flow of light*. Princeton University Press, New Jersey, 1995.
- [44] S.G. JOHNSON, S. FAN, P.R. VILLENEUVE et J.D. JOANNOPOULOS : Guided modes in photonic crystal slabs. *Physical Review B*, 60(8):5751–5758, 1999.
- [45] R. BOUFFARON, L. ESCOUBAS, J.J. SIMON, Ph. TORCHIO, F. FLORY, G. BERGINC et Ph. MASCLET : Enhanced antireflecting properties of microstructured top-flat pyramids. *Optics Express*, 16(23):19304–19309, 2008.
- [46] F. PARRAIN : *Capteur intégré tactile d'empreintes digitales à microstructures piezorésistives*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.
- [47] A.F. BOGENSCHÜTZ : *Atzpraxis für Halbleiter*. Carl Hanser, Munich, 1967.
- [48] W.C. ERDMAN et P.F. SCHMIDT : Verfahren zumätzen eines musters in eine (100)-oberfläche einer halbleiterscheibe aus silicium oder germanium. *German Patent No. 22.45.809*, 1997.
- [49] R. LEANCU, N. MOLDOVAN, L. CSERPREGI et W. LANG : Anisotropic etching of germanium. *Sensors and Actuators A*, 46-47:35–37, 1995.

- [50] W. LANG, R. LEANCU, U. SCHABER, G. WIEDAMANN et H.U. KÄUFL : Bulk micromachining of ge for ir gratings. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 6:46–48, 1996.
- [51] W. KERN : Chemical etching of silicon. *RCA Review*, 39:278, 1978.
- [52] S.G. ELLIS : Etching of single crystal germanium spheres. *Journal of Applied Physics*, 25:1497–1499, 1954.
- [53] S.Y. CHOU, P.R. KRAUSS et P.J. RENSTROM : Fabrication of nanodevices using sub-25nm imprint lithography. *Applied Physics Letters*, 67(21):3114–3116, 1995.
- [54] J. TUOMINEN, J. HILTUNEN, A. WOJDYLA, M KARPPINEN, A. SUUTALA, H. JANTUNEN, R. BOUFFARON et L. ESCOUBAS : Direct patterning of micro-optical structures by combined nanoimprinting and lithographys. *Proceeding SPIE*, 6992(69920B), 2008.





## Résumé

Les antireflets permettent d'accroître l'efficacité des cellules photovoltaïques, d'augmenter la sensibilité des détecteurs optroniques, et même d'améliorer l'extraction lumineuse des diodes électroluminescentes. Traditionnellement, des empilements de matériaux en couches minces sont utilisés pour les fabriquer. Nous avons étudié une technique alternative qui s'appuie sur la microstructuration de l'interface air-substrat. Il s'agit, plus précisément, de modéliser et de fabriquer des surfaces microstructurées bi-périodiques sur silicium et sur germanium présentant un effet antireflet très efficace dans l'infrarouge en bandes II et III respectivement. Ces structures nécessitent une description rigoureuse des phénomènes de propagation de la lumière. L'influence des paramètres opto-géométriques est examinée sous le point de vue des cristaux photoniques en utilisant les diagrammes de bandes. Pour réaliser ces structures, des techniques à bas coût, basées sur une gravure humide anisotrope du semi-conducteur cristallin à travers un masque obtenu par photolithographie, ont été utilisées. Nous obtenons expérimentalement sur silicium un facteur de réflexion inférieur à 4% sur l'ensemble du spectre IR II. Un très bon accord calcul/mesure permet de valider les résultats numériques obtenus précédemment.

**Mots clefs :** Antireflets - Indice effectif - Infrarouge - Cristaux photoniques - FDTD - RCWA - Gravure humide - Photolithographie - Semi-conducteur - Nanoimpression

## Abstract

Antireflective surface coatings allow increasing the efficiency of photovoltaic cells, increasing the sensitivity of photodetectors or improving the light extraction from LEDs. Traditionally, antireflective coatings are obtained using thin-film stacks. We have studied an alternative technique based on the micro-structuration of the air/substrate interface. More precisely, we have focused our efforts on the modelization and the fabrication of bi-periodic micro-structured surfaces on silicon and germanium. Such microstructured surface on Si and Ge exhibit efficient antireflection properties in the infrared bands II and III respectively. These structures need a rigorous description of light propagation phenomena. The influence of opto-geometrical parameters is studied using the photonic crystal theory and photonic band diagrams. To fabricate these structures, low cost processing techniques are proposed using wet anisotropic etching of crystalline semiconductors through a mask obtained by photolithography. On silicon, we have experimentally obtained a reflectance lower than 4% on the entire IR II band. A very good agreement between calculated and experimental results enables the validations of previously obtained numerical results.

**Key words :** Antireflective coating - Effective index - Infrared - Photonic crystals - FDTD - RCWA - Wet etching - Photolithography - Semi-conductor - Nanoimprint