



**HAL**  
open science

# Développement d'un procédé d'élaboration associant lithographie électronique et auto-assemblage pour la fonctionnalisation des surfaces à l'échelle nanométrique

Pierre Paufert

► **To cite this version:**

Pierre Paufert. Développement d'un procédé d'élaboration associant lithographie électronique et auto-assemblage pour la fonctionnalisation des surfaces à l'échelle nanométrique. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bourgogne, 2013. Français. NNT : 2013DIJOS082 . tel-01136700

**HAL Id: tel-01136700**

**<https://theses.hal.science/tel-01136700v1>**

Submitted on 27 Mar 2015

**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.

UNIVERSITE DE BOURGOGNE  
UFR Sciences et techniques

THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Bourgogne  
Discipline : Chimie-Physique

par

Pierre Paufert

le 16 Décembre 2013

Développement d'un procédé d'élaboration associant lithographie  
électronique et auto-assemblage pour la fonctionnalisation des surfaces à  
l'échelle nanométrique

Directeur de thèse  
Bruno Domenichini

Jury

Alain DEREUX, professeur à l'Université de Bourgogne, examinateur

Emiliano FONDA, scientifique au synchrotron SOLEIL, examinateur

Patrik HOFFMANN, professeur à l'EPFL, rapporteur

Hélène MAGNAN, scientifique au CEA Saclay (SPCSI), rapporteur

Bruno DOMENICHINI, professeur à Université de Bourgogne, directeur de thèse

## Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu le conseil régional de bourgogne et le CNRS pour le financement de ce travail de thèse, mais aussi l'ensemble des collaborateurs qui ont participé de près ou de loin à ce projet.



## Table des matières

Chapitre I - État de l'art des techniques de dépôt par faisceau d'électrons.....	14
I.1 Les différentes méthodes et leurs utilisations.....	15
I.1.1 De la microscopie électronique traditionnelle à l'EBID. ....	15
I.1.2 Techniques par faisceau formé.....	18
I.1.3 Techniques en champ proche.....	20
I.2 Des molécules précurseurs à la chimie du dépôt.....	22
I.2.1 Liste et comparatif des précurseurs couramment utilisés.....	22
I.2.2 Influence des conditions expérimentales sur le dépôt.....	24
I.2.2.1 Pendant la phase de croissance.....	24
I.2.2.2 Traitements post-déposition.....	26
I.2.3 Structure électronique de Mo(CO) <sub>6</sub> et W(CO) <sub>6</sub> .....	27
I.3 Les interactions électrons / matière.....	30
I.3.1 Les interactions électrons / substrat.....	30
I.3.2 Les interactions électrons / molécules précurseurs.....	31
I.3.2.1 Les processus de dissociation moléculaire par les électrons en général.....	31
I.3.2.2 Les interactions spécifiques à l'EBID.....	34
I.3.3 Les interactions molécules / substrat.....	36
Chapitre II - Principe de la technique et dispositif expérimental.....	38
II.1 Principe de la technique et cahier des charges.....	39
II.1.1 Principe de la technique.....	39
II.1.2 Cahier des charges.....	41
II.2 Instrumentation.....	43
II.2.1 Vue d'ensemble du dispositif expérimental.....	43
II.2.2 L'amortissement des perturbations et le contrôle de la pression.....	44
II.2.2.1 L'amortissement des vibrations.....	44
II.2.2.2 Le contrôle de la pression.....	47
II.2.3 Le canon à électron et son détecteur d'électrons secondaires.....	48
II.2.3.1 Caractéristiques techniques du canon et du détecteur.....	48
II.2.3.2 Unité de pilotage du canon à électron.....	49
II.2.4 Le support d'échantillon et le système de transfert.....	51
II.2.4.1 Le manipulateur et le porte échantillon.....	51
II.2.4.2 Le système de transfert.....	52
II.2.5 Le contrôle de la température.....	53
II.2.5.1 Le système de chauffage.....	53
II.2.5.2 Le système de refroidissement.....	54
Chapitre III - Les techniques d'analyse et de caractérisation.....	57
III.1 Les techniques de microscopie.....	58
III.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
III.1.2 Microscopie à force atomique.....	58
III.2 Spectroscopie par absorption de Rayons X.....	60
III.2.1 EXAFS.....	60
III.2.2 Spectroscopie de photoélectron X.....	63
III.3 Spectrométrie de masse.....	64
Chapitre IV - Compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu.....	66
IV.1 L'étape de physisorption.....	67
IV.1.1 Purge du précurseur.....	67

IV.1.2	Température d'adsorption et réversibilité de la réaction.....	69
IV.1.2.1	Cas où la réversibilité est observée.....	69
IV.1.2.2	Le cas spécifique de Mo(CO) <sub>6</sub> adsorbé sur Cu(111).....	70
IV.1.3	Impact du processus de physisorption sur la structure moléculaire du précurseur.....	74
IV.1.3.1	Cas de W(CO) <sub>6</sub> /Si(111).....	74
IV.1.3.2	Cas de Mo(CO) <sub>6</sub> /Cu(111).....	75
IV.2	Décomposition et chimisorption.....	78
IV.2.1	Le processus d'électro-décomposition.....	78
IV.2.1.1	Décomposition pour des énergies de quelques centaines d'eV.....	78
IV.2.1.1.1	Système W(CO) <sub>6</sub> /Si(111).....	78
IV.2.1.1.2	Système Mo(CO) <sub>6</sub> /Cu(111).....	80
IV.2.1.2	Décomposition à très basses énergies.....	83
IV.2.2	Élaboration et caractérisation de structures lithographiées.....	88
IV.2.2.1	Protocole de réalisation des dépôts.....	88
IV.2.2.2	Caractérisations morphologiques des zones lithographiées.....	90
IV.2.2.3	Caractérisations chimiques.....	98
IV.3	Traitement thermique.....	104
IV.3.1	Influences sur la chimie du dépôt.....	104
IV.3.2	Modifications de la structure cristalline.....	106

## Liste des tableaux

Tableau 1: liste des précurseurs utilisés pour l'EBID.....	23
Tableau 2: données constructeur du diamètre du faisceau d'électrons au point de focalisation à 25 keV en fonction du courant.....	49
Tableau 3: Seuils des énergies d'ionisation et de « dissociation à un électron » des fragments issus de la décomposition par les électrons de Mo(CO) <sub>6</sub> . Le $\Delta E$ représente la différence entre l'énergie de dissociation à un électron de Mo(CO) <sub>x</sub> et Mo(CO) <sub>x+1</sub> . ....	88
Tableau 4: synthèse des caractéristiques géométriques des dépôts réalisés à partir d'expositions de 2000 et 1000 L de Mo(CO) <sub>6</sub> sur Si(111) recouvert d'un oxyde natif en fonction de l'énergie des électrons incidents et du temps d'irradiation des molécules. (*) indique un mode de croissance intermédiaire.....	95
Tableau 5: paramètres structuraux obtenus pour le meilleur fit de chaque spectre EXAFS de la figure 59. Sont indiqués: le nombre et la distance moyenne des atomes voisins de l'atome absorbeur (Mo). L'incertitude sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.....	108

## Liste des figures

Figure 1: profil Gaussien de la densité de courant projetée sur un axe passant par le centre du spot et perpendiculaire à la direction du faisceau électronique.....	16
Figure 2: schéma d'un dispositif d'EBID implémenté pour un MEB.....	17
Figure 3: Principe de l'EBID. Exemple d'un dépôt de fer à partir du précurseur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .....	17
Figure 4: clichés MEB de divers objets fabriqués par EBID: une pointe STM à base de carbone [16] (a), un nano-aimants à base de fer [14] (b), ou encore de nano-source d'électrons à base de platine [15] (c). A droite, une image en ADF-STEM (Annular Dark-Field – Scanning Transmission Electron Microscopy) d'un plot en tungstène d'un diamètre à mi-hauteur de 0.7 nm déposé sur un feuillet de carbone : cet objet constitue aujourd'hui le record en terme de résolution [17].....	18
Figure 5: principe de la technique SCALPEL [18].....	19
Figure 6: cliché MEB d'un tableau de 100 ouvertures de 250 micromètres de diamètre chacune utilisé pour générer un faisceau multiple [19].....	20
Figure 7: à gauche: une image STM (20x20 nm) d'un plot réalisé à partir de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ avec une tension appliquée sur le substrat de +3,2V, un courant de 0,2 nA et une pression de $10^{-5}$ Pa [21]; à droite : une image (200x200 nm) d'un quadrillage réalisé à base de carbone (contamination de la chambre), la largeur des lignes est d'environ 20 nm et la hauteur de 4 nm. La tension appliquée sur la pointe est de +4,5 V dans ce dernier cas [22].....	21
Figure 8: représentation de l'évolution de la quantité de matière déposée par unité de temps en fonction de la densité de courant du faisceau à focalisation constante.....	25
Figure 9: évolution de la hauteur d'un plot en fonction de la température du substrat pour une dose d'électrons constante: dépôts réalisés à partir de $\text{WF}_6$ (losanges et carrés noirs), TMA pour les cercles gris, $\text{CH}_3\text{C}_10\text{H}_8$ (carrés blancs), produits de contamination (triangles blancs) [5].....	26
Figure 10: images TEM d'un nanofil de platine fabriqué par EBID à partir de $\text{MeCpPtMe}_3$ : image à température ambiante (A), suite à un traitement thermique à 550°C pendant 30 minutes sous vide (B), puis chauffé à cette même température sous $\text{O}_2$ (C) [44].....	27
Figure 11: structure schématique de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .....	27
Figure 12: représentation des orbitales électronique mise en jeu dans la liaison du molybdène avec une molécule carbonyle. Les flèches indiquent le sens des échanges d'électrons pour le phénomène de rétro-donation.....	28
Figure 13: spectre XPS d'environ 15 monocouches de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbées sur une surface de $\text{TiO}_2$ refroidie à 140 K [53]. L'énergie des photons incidents est de 45 eV. Dans ces conditions expérimentales, il n'y a pas de contribution lié au substrat dans le spectre .....	29
Figure 14: spectre XPS du niveau de cœur C1s du carbone suite à une exposition d'environ 2 monocouches de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sur une surface de $\text{TiO}_2$ refroidie à 140 K. L'énergie des photons incidents est de 380 eV [53].....	29
Figure 15: distribution énergétique typique des électrons émis depuis une surface bombardée par un faisceau d'électrons monocinétiques d'énergie $E_0$ .....	30
Figure 16: simulation Monte Carlo de l'interaction d'un faisceau focalisé d'électrons avec un solide pour différentes valeurs de tension d'accélération.....	31
Figure 17: schéma des processus de désexcitation d'une molécule ayant capté un électron dans ses couches externes. Dans un cas une vibration de la molécule est induite par l'auto-détachement de l'électron (VE), tandis que dans l'autre cas la molécule est dissociée (DA) [9].....	33
Figure 18: sections efficaces d'ionisation et de dissociation du CO par bombardement électronique. En abscisse est tracée l'énergie des électrons utilisés pour dissocier et ioniser la molécule [63].....	34
Figure 19: à gauche, évolution de l'intensité du pic W4f (suivi par photoémission) en fonction de la quantité de $\text{W}(\text{CO})_6$ adsorbé à 150 K sur divers substrats. Au centre, image STM (24x24 nm) d'une	

monocouche de Mo(CO) <sub>6</sub> déposé sur une surface de cuivre (111) à 160 K et à droite une image de 6x6 nm de cette même surface [77].....	37
Figure 20: principe de la technique : (a) exposition au substrat refroidit avec des molécules précurseurs,(b) physisorption, croissance et auto-organisation du film moléculaire, (c) décomposition locale des molécules par le faisceau d'électron et (d) retour à température ambiante avec désorption des molécules non bombardées.....	39
Figure 21: vue d'ensemble du dispositif ultra-vide dédié à la réalisation des objets lithographiés....	43
Figure 22: influence de fortes perturbations électromagnétiques sur le balayage du faisceau d'électrons (cliché réalisé avec des électrons d'une énergie de 2 keV).....	45
Figure 23: système d'amortissement des vibrations venant du sol : dans la partie inférieure de l'image, on distingue l'un des quatre pied TMC supportant le marbre et dans la partie haute l'un des pieds Firestone supportant le bâti.....	46
Figure 24: cliché MEB mettant en évidence les vibrations mécaniques du dispositif de lithographie .....	47
Figure 25: photo de la rampe de gaz dédiée à la purge et l'introduction du précurseur dans la chambre principale.....	48
Figure 26: unités de pilotage du canon à électron et du spectromètre de masse: chaque instrument est piloté par un ordinateur et une électronique différentes. La baie située à gauche de l'image est dédiée à l'alimentation des éléments de la chambre principale (système de chauffage, pompes et jauge).....	50
Figure 27: interface graphique du logiciel Eclipse permettant le pilotage du canon à électrons. Encadré en rouge: la partie dédiée au contrôle des tensions appliquées aux condensateurs et à l'objectif; en bleu: les réglages dédiés au balayage. La fenêtre de droite permet de contrôler les paramètres d'émission et d'accélération des électrons.....	51
Figure 28: à gauche: vue d'ensemble du manipulateur. Au centre : une vue 3D de la pièce en macor qui se place dans la cavité en laiton du manipulateur. A droite : le dispositif assemblé au sein de la chambre principale.....	52
Figure 29: photo réalisée pendant l'étape de transfert de l'échantillon sur l'ancienne version (tout cuivre) du manipulateur.....	53
Figure 30: schéma électrique de l'élément chauffant.....	54
Figure 31: principe de fonctionnement du système de refroidissement: à gauche, le serpentin en cuivre immergé dans l'azote liquide connecté au circuit d'air comprimé; au centre : l'air refroidit circule dans les flexibles en inox et dans la pièce de cuivre moulée en U puis ressort en circuit ouvert (à droite).....	55
Figure 32: courbes de descente en température du porte échantillon. En vert est tracée la température du bloc de cuivre ou de molybdène et en rouge la température mesurée à la surface du porte-échantillon en inox. A gauche : la configuration bloc de cuivre / porte-échantillon (A) ; au centre : système porte-échantillon / tresse de cuivre / bloc de cuivre (B) ; à droite : système bloc de molybdène / porte-échantillon.....	56
Figure 33: représentation schématique du fonctionnement d'un AFM.....	59
Figure 34: spectre d'absorption brut de Mo(CO) <sub>6</sub> adsorbé sur une surface et sondé sur le seuil K du molybdène (20 keV).....	61
Figure 35: représentation schématique du principe de l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). .	63
Figure 36: évolution des rapports d'intensité des masses 44 (CO <sub>2</sub> ), 32 (O <sub>2</sub> ), 28 (CO ou N <sub>2</sub> ), 18 (H <sub>2</sub> O) par rapport à l'intensité du signal du molybdène isolé (98 amu) en fonction du temps de purge réalisé avec une pompe à palette.....	69
Figure 37: en traits pleins, la courbe de désorption de Mo(CO) <sub>6</sub> sur une surface de cuivre (111) adsorbé à 123 K : en rouge le signal de la molécule Mo(CO) <sub>3</sub> (182 amu) et en noir le signal de CO (28 amu). En pointillés noirs est présentée la courbe de désorption du CO adsorbé seul à la même température.....	71



Figure 38: en noir (masse 28) et rouge (masse 182), les profils de désorption de 10 L de Mo(CO) <sub>6</sub> adsorbé sur Cu(111) à 193 K. En pointillés noirs, la désorption de 10L de CO adsorbé à la même température, puis en bleu le signal du CO pour 10L de Mo(CO) <sub>6</sub> exposés à 248 K.....	72
Figure 39: spectres XPS de la région correspondant à la contribution Mo3d (3/2 et 5/2) du molybdène. En noir est tracé le cas de la surface de cuivre sans dépôt et en bleu et rouge des dépôts de 30L réalisés à 248 et 193K respectivement.....	73
Figure 40: spectres EXAFS de la poudre du précurseur analysée en transmission (A), d'un dépôt de 100L de W(CO) <sub>6</sub> déposé sur Si(111) à 100 K (B) et de la simulation numérique du signal EXAFS à partir de la structure connue de W(CO) <sub>6</sub> avec le programme FEFF8 (C).....	75
Figure 41: spectres EXAFS de Mo(CO) <sub>6</sub> sous forme de poudre mesuré en transmission (A), de 100L de Mo(CO) <sub>6</sub> adsorbé à 100K sur une surface de cuivre (111) (B) et de la simulation numérique du signal EXAFS établi à partir de la structure connue de Mo(CO) <sub>6</sub> (C).....	76
Figure 42: spectres d'absorption du seuil L3 du tungstène de W(CO) <sub>6</sub> sous forme de poudre mesuré en transmission (A), et signaux SEXAFS enregistrés à partir d'une exposition de 10L de W(CO) <sub>6</sub> sur Si(111) à 100K (B) puis irradiés 1 minute par des électrons de 200 (C), 400 (D) et 1000 eV (E) .....	79
Figure 43: signaux EXAFS de 10L de W(CO) <sub>6</sub> adsorbés à 100 K sur Si(111) (A) puis irradiés par des électrons de 1 keV pendant 1 minute (B).....	80
Figure 44: signaux EXAFS enregistrés à partir de 10L de Mo(CO) <sub>6</sub> déposés à 100 K sur Cu(111) (A) puis irradié par des électrons de 1 keV pendant 1 minute (B).....	81
Figure 45: transformées de Fourier des signaux EXAFS de 10 L de Mo(CO) <sub>6</sub> physisorbés sur une surface de cuivre (111) avant (en bas) et après (en haut) une irradiation électronique de 1 keV. En pointillés sont indiquées les simulations numériques réalisées avec le programme FEFF8.....	82
Figure 46: spectres d'absorption bruts de 100L de Mo(CO) <sub>6</sub> physisorbés à 100K sur Cu(111) (trait plein) puis bombardés pendant 1 minute avec des électrons de 1keV (pointillés).....	83
Figure 47: évolution du nombre de fragments Mo(CO) <sub>x</sub> (0<x<6) issus de la décomposition par les électrons de Mo(CO) <sub>6</sub> en fonction de leur énergie. Le signal du carbonyle (bleu foncé) a été divisé par 100.....	85
Figure 48: zoom (à partir de la figure 47) sur l'apparition des fragments issus de la décomposition de Mo(CO) <sub>6</sub> en fonction de l'énergie des électrons.....	87
Figure 49: cliché MEB du quadrillage en nickel sur substrat de silicium réalisé par lithographie électronique conventionnelle ( 5x5 carrés de 120x120 µm chacun).....	89
Figure 50: à gauche : la représentation schématique des dépôts lithographiés à température cryogénique. Le chiffre à gauche de chaque motif exprime le temps d'irradiation électronique en secondes. Les rectangles mesurent 28x2 µm et les lignes 28 µm de long avec une largeur théorique de la dimension du diamètre du spot électronique. A droite : le cliché MEB des dépôts obtenu après retour à température ambiante pour différentes énergies d'électrons incidents (2, 10 et 25 keV). Les ondulations observées sont dues à des perturbations électromagnétiques (cf. II.2.3 ).....	91
Figure 51: images AFM des dépôts de 1000 L(série du bas) et 2000 L (série du haut) réalisés à 2, 10 et 25 keV avec différentes doses d'électrons. Les motifs en forme de rectangle sont à droite sur les images et les lignes à gauche (on ne voit pas la dernière ligne correspondant à une irradiation de 0,1 seconde).....	93
Figure 52: images AFM de dépôts réalisés à partir d'une irradiation par des électrons de 2 keV (à gauche) et 10 keV (à droite) d'adsorbats relatifs à une exposition du substrat à 2000 L (partie haute des images) et 1000 L (partie basse).....	94
Figure 53: images AFM des séries de dépôts réalisés à partir de 100 L de Mo(CO) <sub>6</sub> physisorbés sur SiO <sub>2</sub> et irradiés avec différentes doses d'électrons. Les temps d'irradiation sont indiqués au dessus de chaque images pour les différent motifs réalisés : 3 rectangles à droite et 3 lignes à gauche ; la dernière ligne n'étant pas visible, elle n'est pas indiquée (0.1 seconde d'irradiation).....	97
Figure 54: en haut, les effets de bord sur le dépôt de 2000 L irradié 100 secondes à 10 keV. En bas,	

un zoom sur une fraction du dépôt de 2000 L irradié 0.1 s à 25 keV: les grains au centre constituent le dépôt.....	98
Figure 55: spectres XPS des signaux de Si2p, Mo3d, C1s et O1s acquis à partir de 2000 L de Mo(CO)6 adsorbé à température cryogénique sur Si (111) oxydé nativement puis irradié par des doses d'électrons de 0, 50, 150, 375 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (respectivement A, B, C et D).....	100
Figure 56: spectres XPS des dépôts correspondant à des expositions à 0, 100, 1000 et 2000 L de Mo(CO)6 (respectivement A, B, C et D) réalisés à température cryogénique sur Si(111) oxydé nativement et chacun irradiés avec une dose d'électrons constante de 250 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .....	102
Figure 57: Images AFM des bordures de 1000 (à gauche) et 2000 L (à droite) déposés sur Si(111) oxydé et bombardé 30 minutes à 2 keV pour une dose totale de 250 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .....	103
Figure 58: spectres XPS des signaux du silicium, carbone, molybdène et oxygène d'un dépôt obtenu à partir d'une exposition à 1000L de Mo(CO)6 irradié par des électrons de 2keV avec une dose de 250 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ puis analysé à température ambiante (A) et après des traitements thermiques ultérieurs à 520 (B) et 670 K (C).....	105
Figure 59: Spectres EXAFS de 10 L de Mo(CO)6 adsorbé à 80 K sur Cu(111) et irradié par des électrons de 1 keV (A). Les spectres suivants ont été acquis à température cryogénique et après une phase de recuit de 5 minutes à 300 (B), 520 (C) et 670 K (D).....	106
Figure 60: Parties imaginaires (Im) et modules (Mod) des transformées de Fourier des spectres EXAFS ( $k\cdot\chi(k)$ ) expérimentaux (traits pleins) et calculés avec FEFF8 (pointillés) obtenus à partir d'une exposition à 10 L de Mo(CO)6 adsorbés à température cryogénique puis bombardés par des électrons de 1 keV (A). Les spectres suivants ont été acquis à température cryogénique et après une phase de recuit de 5 minutes à 300 (B), 520 (C) et 670 K (D).....	107
Figure 61: spectres EXAFS du molybdène métallique (A) et des dépôts obtenus à partir d'exposition à 10 (B) et 50 L (C) de Mo(CO)6 irradiés à température cryogénique puis recuit à 670 K. La combinaison linéaire des spectres A (35%) et B (65%) est tracée en pointillés et superposée au spectre C, tandis qu'en D est tracée la différence entre le spectre expérimental (C) et la combinaison linéaire.....	109

# **Introduction**

La course à la miniaturisation reste aujourd'hui un fait incontestable. Les investissements réalisés dans ce but sont impressionnants et en constante augmentation notamment dans le domaine de la microélectronique mais aussi, plus récemment, dans celui des biotechnologies. La loi de Moore [1] réévaluée en 1975, prévoit le doublement de la complexité des structures sur les semi-conducteurs tous les 2 ans. Cette loi empirique s'est avérée étonnamment exacte pendant plus de quarante ans mais ses limites physiques et théoriques sont dorénavant extrêmement proches.

Ces dernières années, différentes méthodes d'élaboration alternatives ont cependant permis de produire des nano-systèmes toujours plus petits [2, 3]. Ainsi, l'utilisation d'un faisceau focalisé d'électrons s'est avérée être une voie efficace permettant de générer des lignes ou des plots de dimensions inférieures à 10 nanomètres par exemple par EBID (pour *Electron Beam Induced Deposition*) [4, 5]. Cependant ces techniques présentent deux désavantages majeurs en comparaison avec les techniques de photolithographie : leur coût élevé (pouvant dépasser les 3 millions d'euros pour un dispositif unique) et le temps d'écriture lorsqu'il s'agit de créer des motifs complexes sur de grandes surfaces. En effet, pour couvrir les 700 cm<sup>2</sup> de la surface d'un wafer de silicium avec ce type de technique, il faudrait compter plusieurs années. A titre de comparaison, la photolithographie est dix millions de fois plus rapide.

Ces points constituent une sérieuse limitation de l'application des méthodes de lithographie électronique à la production de masse. C'est pourquoi, le monde industriel de la microélectronique s'est résolument tourné vers des méthodes dites par « transmission » en privilégiant l'utilisation des photons comme initiateurs des réactions chimiques. Bien que la photolithographie EUV en immersion (*Extreme Ultra Violet*) ait permis en 2012 à INTEL d'atteindre le nœud des 22 nanomètres pour la dimension de ses transistors [6], un nombre de problèmes croissant apparaît au fur et à mesure que la dimension des objets diminue, du fait notamment de l'utilisation de rayonnements de longueur d'onde de plus en plus courte, c'est à dire les rayons X [7]. Par ailleurs, ces techniques nécessitent toujours des étapes d'attaques chimiques et de dépôts successifs rendant le procédé industriel assez lourd. L'utilisation de résines et de solvants génère, en outre, des déchets qu'il faut traiter. C'est pourquoi la probabilité qu'à l'avenir les industriels se tournent vers des procédés utilisant des sources d'électrons pour satisfaire à la demande de miniaturisation reste élevée.

Des méthodes innovantes comme la formation de nano-structures par des approches d'auto-assemblage ou d'auto-organisation (dites *bottom-up*) semblaient il y a dix ans très prometteuses [8]. Cependant, même si ces approches permettent de créer des structures d'une dimension de quelques dizaines d'atomes à des intervalles extrêmement réguliers, il apparaît

aujourd'hui des limitations rédhibitoires vis-à-vis de la diversité des motifs réalisables et des substrats utilisables.

Le travail présenté ici a pour but de tenter d'allier la versatilité de la lithographie électronique avec la précision et la rapidité de l'approche bottom-up afin de proposer une ou des méthodes originales permettant l'élaboration de nano-structures susceptibles de trouver diverses applications dans des domaines variés tels que l'électronique, la photonique, la catalyse, etc.

Cependant, afin d'atteindre, puis de surpasser les limites actuelles liées à la miniaturisation et à la production à grande échelle d'objets nano-structurés, il convient de bien comprendre l'ensemble des processus physico-chimiques mis en jeu dans les procédés de fabrication développés. Or, l'interaction d'un faisceau focalisé de particules chargées avec la matière met en jeu des processus de diffusion et d'absorption complexes. Ainsi, un faisceau d'électrons focalisé monocinétique en interaction avec un solide génère l'émission de photons mais aussi d'électrons secondaires et rétrodiffusés sur un large spectre énergétique, notamment dans le domaine des faibles énergies (< 50 eV). Lorsque ces particules sont utilisées pour l'induction de réactions chimiques locales (comme c'est le cas pour tous les types de lithographie par faisceau d'électrons), le processus de diffusion peut être un facteur qui limite de façon drastique la résolution du procédé de fabrication. A l'évidence, les mécanismes d'électro-décomposition des molécules « précurseurs » couramment utilisées dans ce domaine sont encore assez mal compris. Ce qui manque aujourd'hui à la communauté scientifique, ce sont donc, par exemple, des études systématiques sur l'influence de l'énergie des particules sur les processus de décomposition de ces molécules, le principal obstacle étant lié à la complexité des interactions particules/matière.

Dans le cas d'une technique comme l'EBID, aucun résultat expérimental n'établit clairement le rendement de la réaction de dissociation en fonction de l'énergie des électrons ne serait-ce que pour un précurseur simple à cœur métallique incluant un seul type de ligands. Bien que l'étude de l'interaction des électrons avec les molécules organiques ait déjà fait l'objet de nombreux travaux [9], un effort particulier doit être apporté à la compréhension des mécanismes de décomposition des molécules utilisées en nano-fabrication de façon à augmenter le rendement de la réaction de dissociation et la qualité des dépôts, par exemple en concevant des précurseurs mieux adaptés à cette utilisation ou en définissant mieux les conditions de réaction. Les verrous inhérents à ce type d'étude résident essentiellement dans la complexité des interactions électrons/solide mais aussi dans les difficultés liées au suivi de la chimie des espèces en cours de réaction.

Aussi, avons nous choisi d'aborder ce problème à travers une approche de type « science des surfaces » dans la mesure où elle offre la possibilité de dissocier les processus mis en jeu et donc de

sonder plus précisément les mécanismes réactionnels. Par exemple, le fait de pouvoir adsorber les molécules sur de larges surfaces ouvre la voie à diverses techniques d'analyse dont certaines sont sensibles à la chimie telles que la spectroscopie de photoémission, la spectrométrie de masse, la spectroscopie d'absorption des rayons X, la spectroscopie infrarouge, ... Ces techniques peuvent permettre, dans certaines conditions, d'analyser les processus physico-chimiques mis en jeu de manière directe plutôt que de les appréhender de manière indirecte, par exemple à travers l'interprétation de la morphologie d'un plot élaboré [10].

Le premier chapitre de ce manuscrit présente l'état de l'art des différentes techniques de dépôt basées sur le principe de la décomposition de molécules « précurseurs » par des électrons. L'influence des paramètres expérimentaux (température, énergie des électrons incidents, ...) sur les dépôts formés y est aussi détaillée, ainsi qu'une liste non-exhaustive des précurseurs les plus couramment utilisés dans ce domaine. Une attention particulière est apportée à la description des molécules  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et  $\text{W}(\text{CO})_6$  qui furent les deux précurseurs utilisés pour ce travail. Quelques éléments concernant l'interaction des électrons avec la matière sont aussi donnés.

Dans le deuxième chapitre, le principe et l'originalité de la technique mise en place sont présentés ainsi qu'une description détaillée du prototype expérimental qui a été conçu, assemblé et utilisé au cours de ce travail.

Les techniques d'analyse et de caractérisation qui furent les plus utiles à cette étude sont sommairement décrites dans le chapitre III.

La dernière partie concerne la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus pour chaque étape du procédé de fabrication, c'est à dire, pour les étapes de physisorption du précurseur à température cryogénique, de décomposition des molécules par les électrons et de traitements thermiques ultérieurs.

# **Chapitre I - État de l'art des techniques de dépôt par faisceau d'électrons**

## I.1 Les différentes méthodes et leurs utilisations

Outre la séparation traditionnelle entre les méthodes d'élaboration de nano-structures supportées top/down et bottom/up, les approches techniques permettant d'élaborer des objets supportés à l'échelle nanométrique peuvent se classer en deux catégories. La première consiste à dessiner l'objet à partir d'un point en mouvement à la manière d'un stylo sur une feuille: il s'agit de la méthode « d'exposition directe ». La seconde substitue le stylo par une source d'encre très large transmise au papier à travers un pochoir supportant le motif, d'où le nom « d'exposition par transmission ». Dans le premier cas, la résolution théorique ultime est fortement corrélée à la dimension de la sonde utilisée, c'est pourquoi l'utilisation de particules chargées semble être un choix judicieux étant donné leur grande aptitude à la focalisation (typiquement quelques nanomètres). La gestion du déplacement de ce point sur la surface du substrat offre la possibilité d'initier des réactions chimiques locales successives permettant de créer des motifs complexes sur une surface avec une bonne précision. En revanche cette méthode d'exposition directe point par point ne permet pas d'atteindre les vitesses d'écriture obtenues dans le cas d'une exposition par transmission, dans laquelle l'ensemble du motif est « imprimé » en même temps.

Ce chapitre est spécifiquement consacré à la présentation des différentes méthodes d'élaboration par nano-lithographie électronique.

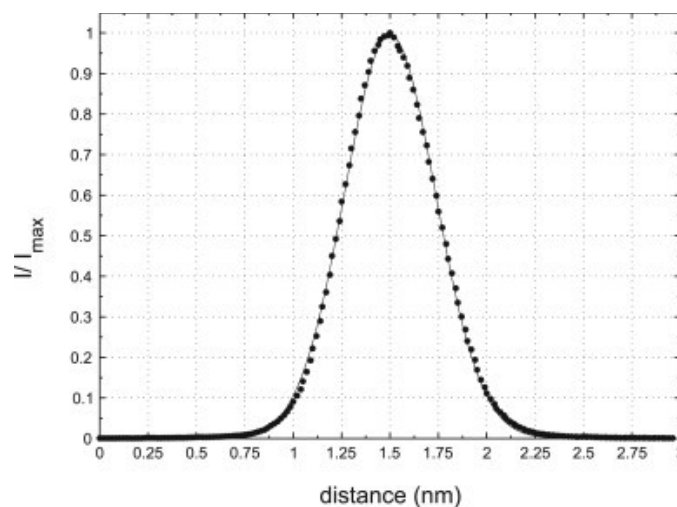
### I.1.1 De la microscopie électronique traditionnelle à l'EBID.

C'est dans les années 1950 que les premiers microscopes électroniques à balayage (MEB) apparaissent et avec eux le concept de décomposition induite par bombardement électronique (EBID pour l'acronyme anglais *Electron Beam Induced Decomposition*). En effet, la croissance d'un film carboné solide induite par un faisceau d'électrons focalisés est très rapidement observée dans différents microscopes [11, 12]. Il apparaît alors que c'est la décomposition de vapeurs organiques (telles que les huiles de pompe) en sous-espèces capables de réagir chimiquement avec le substrat qui sont responsables de la croissance de ce film. Même si la description de ce phénomène fût relaté dès 1934 par Lariviere [13], il faudra attendre les années 80 pour voir apparaître les premières structures exploitant ce phénomène.

Un faisceau d'électrons est dit gaussien lorsque la répartition spatiale de la densité de courant de celui-ci obéit à la loi de Gauss, comme illustré dans la figure 1. C'est ce type de « spot » que l'on



retrouve couramment dans les MEB ainsi que dans les Microscopes Electroniques en Transmission (MET). Les principales différences entre ces deux types de microscopes résident d'une part dans les tensions d'accélération appliquées aux particules, plus importantes en MET (généralement 200 keV) que pour le MEB (typiquement quelques dizaines de keV) et, d'autre part, dans les processus d'interaction électrons/matière recherchés (transmission pour le MET et émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés pour le MEB). La conséquence principale de ces différences est que ces deux techniques donnent, dans leur mode d'utilisation le plus courant, accès à des informations différentes : d'ordre cristallographique dans le cas du MET et morphologique pour le MEB (cf. Section I.3.1).



*Figure 1: profil Gaussien de la densité de courant projetée sur un axe passant par le centre du spot et perpendiculaire à la direction du faisceau électronique*

La plupart des dispositifs équipés pour la fabrication d'objet par EBID consistent en l'implémentation d'un MEB par une rampe à gaz (figure 2). Ce gaz peut être de nature diverse (cf. section I.2.1), du moment qu'il a la propriété d'induire la croissance d'un film solide sous l'effet d'un bombardement électronique. A l'exception notable des microscopes environnementaux, un vide au minimum secondaire ( $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  Pa) est nécessaire pour l'accélération et la propagation des électrons dans la chambre tout en limitant les contaminations de l'échantillon par l'oxygène, l'azote ou des poussières. Lorsqu'un objet est créé à partir d'un gaz et d'un faisceau électronique, le gaz est injecté localement, au plus proche de la collision du faisceau avec le substrat par l'intermédiaire d'un « nez » de quelques centaines de micromètres de diamètre (fig. 3) de façon à maximiser la concentration de molécules précurseurs sur le site de croissance tout en limitant la détérioration du vide dans la chambre principale et la colonne du microscope. Une vanne de fuite permet le contrôle de l'introduction du ou des précurseurs et un ordinateur pilote le déplacement du faisceau par

asservissement des bobines électro-magnétiques du microscope.

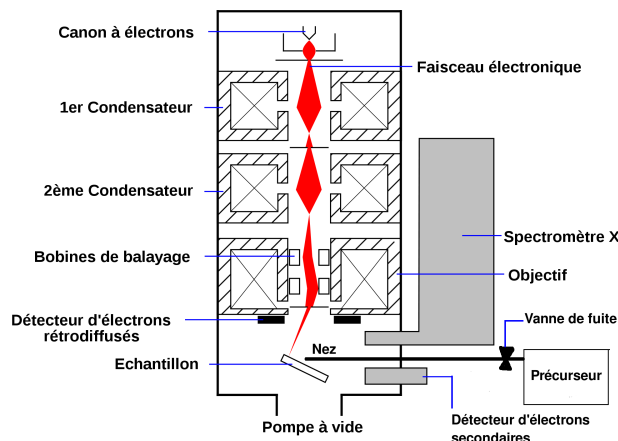


Figure 2: schéma d'un dispositif d'EBID implémenté pour un MEB

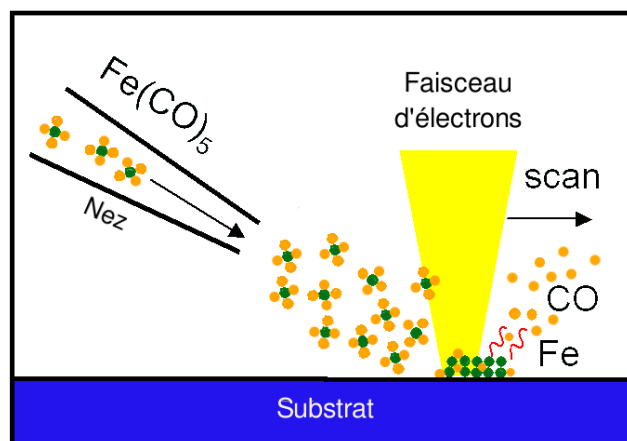
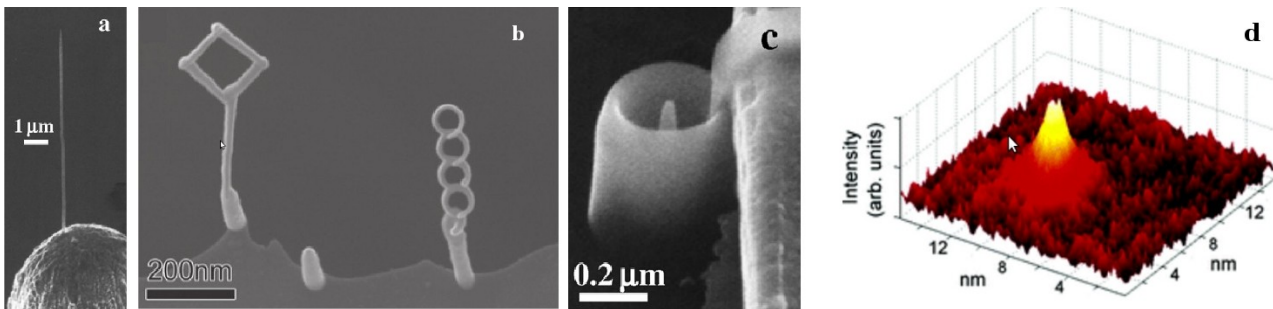


Figure 3: Principe de l'EBID. Exemple d'un dépôt de fer à partir du précurseur  $Fe(CO)_5$

La « simplicité » de mise en œuvre de la technique EBID sur un MEB ou un MET a permis l'élaboration de nombreuses nano-structures à 2 ou 3 dimensions avec un champ d'applications très large, notamment dans le milieu scientifique. Par exemple, des nano-aimants à base de fer [14] ou des nano-sources électroniques à base de platine (figure 4) [15] ont pu être obtenus par cette technique. L'ajout de matière à cette échelle permet aussi la réfection d'objets onéreux tels que des lentilles de Fresnel utilisées par les centres synchrotrons ou encore des masques pour la photo-lithographie. Il existe aussi des développements dans le domaine de la photonique ou de l'électronique pour la réalisation d'antennes, de capteurs ou de circuits. Dans le monde industriel, la

technique est exploitée pour la confection de pointes AFM ou STM de qualité supérieure [16] mais il faut toutefois noter que la majeure partie des applications se cantonne aujourd'hui au monde de la recherche.



*Figure 4: clichés MEB de divers objets fabriqués par EBID: une pointe STM à base de carbone [16] (a), un nano-aimants à base de fer [14] (b), ou encore de nano-source d'électrons à base de platine [15] (c). A droite, une image en ADF-STEM (Annular Dark-Field – Scanning Transmission Electron Microscopy) d'un plot en tungstène d'un diamètre à mi-hauteur de 0.7 nm déposé sur un feuillet de carbone : cet objet constitue aujourd'hui le record en terme de résolution [17]*

Lorsque l'EBID est implémenté sur un dispositif MET, l'utilisation de très hautes tensions permet une meilleure focalisation du faisceau dont le diamètre du spot peut être inférieur au nanomètre. Cependant, la densité d'énergie au point de focalisation est telle que l'impact peut s'avérer destructeur pour beaucoup d'échantillons massifs. Cependant, c'est à partir de ce type de dispositif qu'à été fabriqué le plus petit plot par EBID (fig. 4.d) [17].

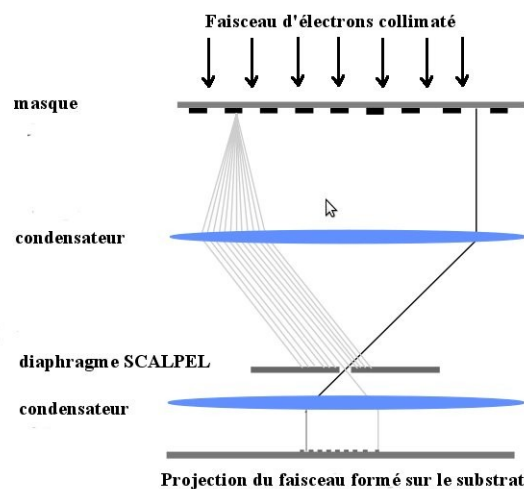
Quel que soit le type de microscope utilisé pour la fabrication des structures, il s'agit d'une méthode d'écriture directe, point par point. Cette méthode offre, de loin, la meilleure résolution théorique en terme de focalisation du faisceau et donc de dimension des objets. Elle génère peu de déchets en comparaison avec la lithographie sur résine et ne nécessite qu'une seule étape dans le procédé de fabrication. En revanche, il faut souligner que le temps d'écriture nécessaire n'est pas compatible avec les exigences d'une production industrielle à grande échelle.

### **I.1.2 Techniques par faisceau formé**

Pour tenter de remédier à la fois aux problèmes rencontrés en photolithographie et en EBID conventionnel, c'est à dire manque de résolution dans le premier cas et lenteur d'écriture pour le second, plusieurs approches ont été développées. L'une d'elle reproduit le principe du masque utilisé en photolithographie mais est appliquée cette fois à un faisceau d'électrons. Ces méthodes sont regroupées sous l'acronyme anglais EPL pour *Electron Projection Lithography* et consistent à donner au faisceau la même forme que celle du motif à lithographier. Le but de cette section n'est

pas de détailler l'ensemble des variantes existantes des techniques de lithographie par projection d'électrons mais plutôt de donner un aperçu de l'orientation des recherches actuelles destinées à l'augmentation des vitesses d'écriture pour l'EBID.

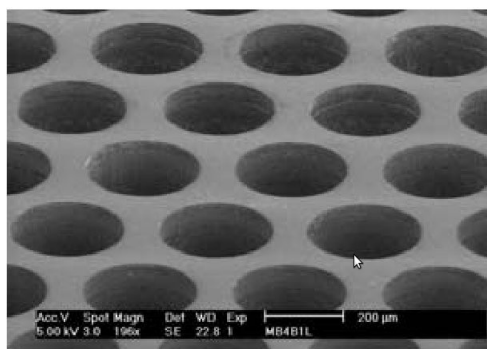
Par exemple, la méthode SCALPEL [18] (*SCattering Angular Limitation Projection Electron Lithography*) exploite les processus de diffusion des électrons dans la matière pour former le faisceau électronique. La base du masque est constituée d'un matériau de faible masse atomique et de faible épaisseur sur lequel on dépose un matériau au numéro atomique élevé qui constitue le motif. Un faisceau collimaté d'électrons d'une énergie de 100 keV irradie l'ensemble du masque sur plusieurs mm<sup>2</sup>. A cette énergie d'irradiation, le masque est quasiment transparent aux électrons mais les éléments lourds du masque diffusent fortement le faisceau collimaté incident (cf. fig. 5). Les parties du faisceau ayant traversé les éléments lourds et ayant diffusé ne peuvent alors pas passer à travers le diaphragme situé après le premier condensateur et seront donc éliminées créant ainsi un contraste lié au motif dessiné par l'élément lourd. Une dernière lentille projette le faisceau sur le substrat et le focalise d'un facteur 4 environ. Des objets de quelques dizaines de nanomètres ont pu être fabriqués avec cette technique et l'ajout de scanners permet de balayer des surfaces sur plusieurs dizaines de cm<sup>2</sup>.



*Figure 5: principe de la technique SCALPEL [18]*

Une autre approche récente consiste à générer plusieurs faisceaux d'électrons gaussien à partir d'une source d'électrons unique en intercalant des diaphragmes micro-structurés (fig. 6) entre la source et la colonne d'accélération des électrons [19]. Les auteurs de l'article ont ainsi pu créer un « multi-faisceau » de 100 spots d'un diamètre d'environ 1 nm et qui peuvent délivrer un courant de 25 pA chacun. Chaque spot peut être éteint individuellement par un « blanker » dans le but explicite d'établir une stratégie de balayage pour la lithographie. Des plots de platine de quelques dizaines de

nanomètres ont été fabriqués par cette méthode [20].



*Figure 6: cliché MEB d'un tableau de 100 ouvertures de 250 micromètres de diamètre chacune utilisé pour générer un faisceau multiple [19]*

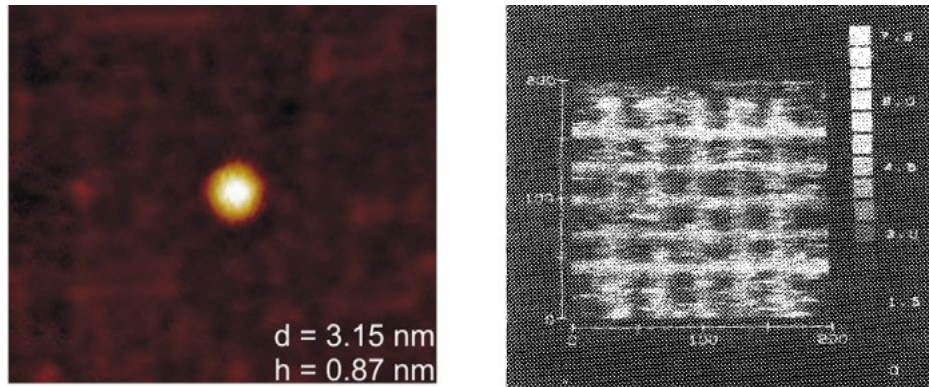
L'application de ces méthodes de lithographie par transmission au domaine de l'EBID est tout à fait envisageable dans la plupart des cas.

### **I.1.3 Techniques en champ proche**

Quelques publications relatent de l'utilisation d'un microscope à effet tunnel (STM) pour la croissance de dépôts nanométriques à partir de molécules précurseurs [2, 21, 22]. Ce type de microscope est basé sur l'établissement d'un courant par effet tunnel entre une pointe et la surface d'un échantillon, tous deux séparés par quelques centaines de picomètres seulement. Cet instrument est l'un des rares permettant de visualiser, à travers leur structure électronique, les atomes à la surface d'un échantillon dans l'espace direct. Le potentiel appliqué entre les deux éléments varie de quelques centaines de millivolts à plusieurs volts, ce qui donne aux électrons une très faible énergie cinétique ( $<10$  eV). Dans cette technique de microscopie, les électrons ne sont pas focalisés, mais la décroissance exponentielle de la densité de courant en fonction de la distance pointe/échantillon limite le passage du courant à une section très restreinte (de l'ordre de l'Å<sup>2</sup>).

Ces expériences mettent clairement en évidence la possibilité de décomposer des molécules organiques et « organo-métalliques » avec des électrons de basse énergie. Dans la plupart de ces travaux, une tension d'au moins 3 V semble être nécessaire à la formation des structures. En dessous de ce seuil aucun processus de décomposition n'est observé. Bien que cette technique de lithographie apporte une très bonne résolution en terme de taille d'objet (figure 7), elle comporte deux inconvénients majeurs en comparaison avec les techniques de lithographie par faisceau focalisé. En premier lieu, l'application de tensions sur un tube piézoélectrique génère le déplacement de l'échantillon, et donc le balayage de la surface. Ceci limite les possibilités de

déplacements à quelques centaines de nanomètres et réduit drastiquement la réactivité du dispositif. De plus, le substrat mais aussi le dépôt doivent être conducteurs afin de permettre l'établissement du courant par effet tunnel: un dépôt isolant ne pourra pas excéder quelques mono-couches d'épaisseur. Même si les applications de ce genre de technique semblent donc très limitées, ces expériences apportent, d'un point de vue fondamental, des indices importants pour la compréhension des mécanismes de décomposition des molécules utilisées en EBID conventionnel.



*Figure 7: à gauche: une image STM (20x20 nm) d'un plot réalisé à partir de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  avec une tension appliquée sur le substrat de +3,2V, un courant de 0,2 nA et une pression de  $10^{-5}$  Pa [21]; à droite : une image (200x200 nm) d'un quadrillage réalisé à base de carbone (contamination de la chambre), la largeur des lignes est d'environ 20 nm et la hauteur de 4 nm. La tension appliquée sur la pointe est de +4,5 V dans ce dernier cas [22]*

## I.2 Des molécules précurseurs à la chimie du dépôt

### I.2.1 Liste et comparatif des précurseurs couramment utilisés

Les molécules précurseurs utilisées dans le domaine de l'EBID (tableau 1) sont pour la plupart dérivées de leur utilisation habituelle en CVD (*Chemical Vapor Deposition*). A notre connaissance, aucune molécule n'a encore été synthétisée dans le but explicite de l'utiliser pour l'EBID. Cela s'explique en grande partie par le fait que les mécanismes de décomposition par les électrons de ces molécules sont encore mal compris.

Sans surprise, le nombre de publications sur les hydrocarbures est le plus élevé puisque c'est un phénomène observé depuis l'apparition des premiers microscopes électronique. Les précurseurs organo-métalliques les plus étudiés sont les molécules à base de carbonyles telles que  $W(CO)_6$  et  $Fe(CO)_5$ , ou encore  $Me_3PtCp$  ainsi que  $WF_6$  qui est privilégié en tant que précurseur inorganique. Notons que le choix du précurseur joue un rôle important dans la stœchiométrie finale du dépôt. En effet, les dépôts réalisés à base de  $WF_6$  par exemple contiennent aisément plus de 80% de métal tandis qu'il semble difficile de dépasser les 10% en choisissant du  $W(CO)_6$ . En contrepartie, le fluor est un gaz très corrosif qui est assez peu compatible avec les technologies traditionnelles. Un bon candidat se doit donc de respecter certains critères comme avoir une bonne volatilité à température ambiante. Le produit de sa décomposition doit être le plus pur possible sans générer de gaz corrosifs ou toxiques. Si possible, il doit être stable dans le temps, peu cher et inoffensif pour notre santé. En d'autre terme, le précurseur idéal est une vue de l'esprit, il n'en existe pas à l'heure actuelle. Cependant, avant d'essayer de le produire, il est impératif de comprendre les mécanismes de décomposition en les étudiant dans un premier temps à partir des molécules existantes.

Matériau déposé	Précurseurs
Al	$\text{Al}_2(\text{Me})_6$ (TMA)
Au	$\text{AuCl}(\text{PF}_3)_3$ / $\text{AuCl}_3$ / $\text{Me}_2\text{-Au-acac}$ / $\text{Me}_2\text{-Au-tfac}$ / $\text{Me}_2\text{-Au-hfac}$ / $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$
C	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ / $\text{CH}_2\text{CHCOOH}$ / $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ / $\text{HCOOH}$ / $\text{CH}_3\text{COOH}$ / $\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_8$ (plus généralement, tous les hydrocarbures)
Co	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ / $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ / $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$
Cu	$\text{Cu}(\text{hfac})_2$ / $\text{hfac-Cu-VTMS}$ / $\text{hfac-Cu-DMB}$ / $\text{hfac-Cu-MHY}$
Cr	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Cr}(\text{CO})_6$
Fe	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ / $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$
Ga	$\text{Me}_3\text{-Ga}$
Ir	$(\text{IrCl}(\text{PF}_3)_2)_2$
Mo	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ / $\text{MoF}_6$ / $\text{MoCl}_6$
Ni	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
Os	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$
Pt	$\text{CpPtMe}_3$ / $\text{MeCpPtMe}_3$ / $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$
Re	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
Rh	$(\text{RhCl}(\text{PF}_3)_2)_2$ / $(\text{RhCl}(\text{CO})_2)_2$
Ru	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$
Si	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
SiOx	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
W	$\text{W}(\text{CO})_6$ / $\text{WF}_6$ / $\text{WCl}_6$

*Tableau 1: liste des précurseurs utilisés pour l'EBID*

Outre l'importance du choix du précurseur pour la pureté du dépôt, il peut être intéressant de mélanger celui-ci avec un gaz réactif tel que le dioxygène, le dihydrogène ou de l'eau additionnée directement dans le système d'injection. Un certain nombre de travaux montrent une amélioration significative de la pureté des dépôts grâce à cette méthode [23, 24]. Folch *et al.* parvinrent ainsi à augmenter la concentration en or de 3 à 50 % en ajoutant à  $\text{Me}_2\text{-Au-hfac}$  une pression partielle de dioxygène et d'argon de 2 et 8 mbar respectivement [25]. Il convient donc d'apporter un soin particulier à l'environnement de croissance du dépôt et donc à la qualité du vide dans l'enceinte. Dans la plupart des cas, la pression résiduelle d'eau dans un vide de base de  $10^{-6}$  mbar pourrait être suffisante pour influencer sur la chimie et la morphologie du dépôt.

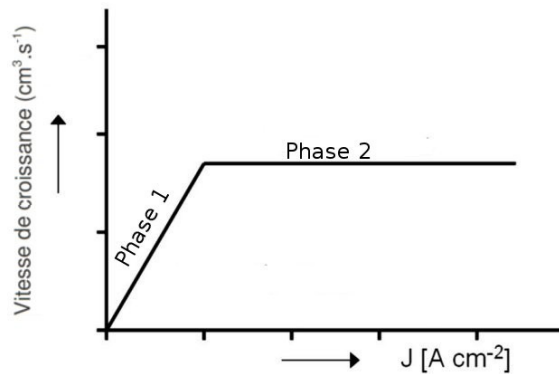


## I.2.2 Influence des conditions expérimentales sur le dépôt

### I.2.2.1 Pendant la phase de croissance.

Dans le domaine de l'EBID conventionnel, des études systématiques sur l'influence des paramètres physiques pendant la phase de croissance ont été réalisées. Dans la plupart des expériences, c'est à partir de l'étude de la morphologie et de la composition de plots ou de lignes que l'on tente d'interpréter les résultats. Pour la fabrication de plots, la stratégie consiste à laisser agir le faisceau sur un seul point pendant une durée déterminée tout en maintenant un flux de précurseur constant. En faisant varier cette durée de manière systématique et en observant *a posteriori* la hauteur de ces plots, on peut remonter par exemple aux différentes phases des mécanismes de croissance. A l'inverse il est possible de laisser le temps d'irradiation constant et de faire varier le flux de molécules précurseur. Pour fabriquer des lignes, il suffit de déplacer le faisceau le long d'un axe sur la surface. Cette méthode permet d'étudier l'influence de la vitesse de déplacement du faisceau, d'observer les effets de bords, de mesurer la conductivité mais aussi de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces dans le but de faciliter et diversifier les analyses (conductivité, activité catalytique, photoémission, ...).

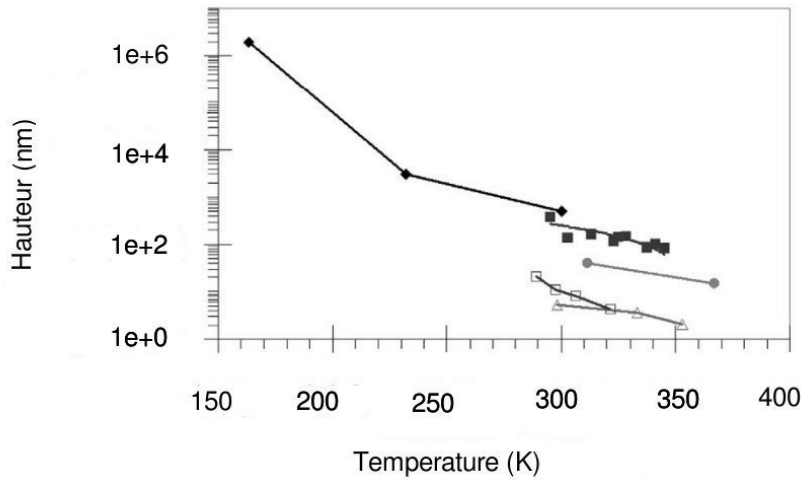
En ce qui concerne la vitesse de croissance, elle est intuitivement limitée par deux facteurs dominants : d'une part le nombre de molécules disponibles à proximité du site de croissance, et d'autre part le nombre d'électrons susceptibles d'induire leur décomposition. Plusieurs études [23, 26, 27] montrent que la vitesse de croissance n'est pas directement proportionnelle à la densité de courant du faisceau, mais plutôt que son évolution peut se décomposer en deux phases. La première suit un régime de croissance linéaire au fur et à mesure que le courant augmente : c'est un régime dans lequel le nombre d'électrons est le facteur limitant de la croissance. Dans un second temps, augmenter la valeur du courant au delà d'une valeur limite n'a plus aucun effet (fig. 8) : le facteur limitant devient l'apport de molécules sur le site de croissance.



*Figure 8: représentation de l'évolution de la quantité de matière déposée par unité de temps en fonction de la densité de courant du faisceau à focalisation constante*

Il est cependant très important de souligner que le nombre d'électrons disponibles pour la décomposition des molécules ne correspond pas simplement à la valeur du courant du faisceau. L'interaction des électrons avec le substrat génère en effet l'émission d'électrons secondaires sur un large spectre d'énergies (cf. section I.3.1). Une partie au moins de ces électrons peuvent être efficaces pour décomposer les molécules. Par ailleurs, en plus du flux de molécules précurseurs à la sortie du nez, la diffusion de molécules sur la surface peut jouer un rôle important dans l'apport de matière sur le site de croissance [28]. D'une manière générale, la pureté des dépôts réalisés avec  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{CpPtMe}_3$  [29],  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  [30] et  $\text{Me}_2\text{-Au-tcac}$  [31] tend à augmenter avec la densité de courant utilisée.

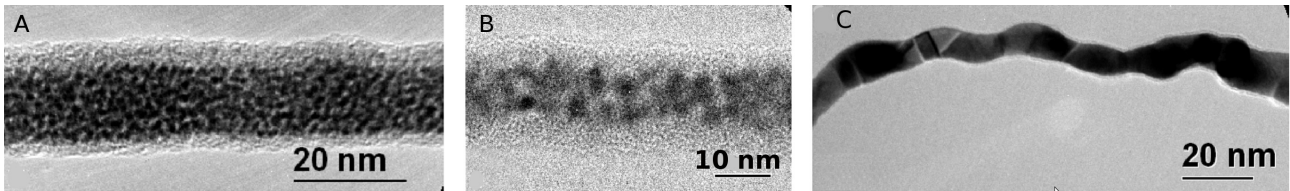
Pour une large gamme de précurseurs, la température de l'échantillon semble jouer un rôle important sur la vitesse de croissance de plots ainsi que sur leur pureté [24, 32, 33, 34]. Une synthèse de ces études est présentée figure 9. Pour un temps d'irradiation et un courant de faisceau équivalent, la hauteur d'un plot peut varier d'un facteur 5000 (cas du  $\text{WF}_6$ ). Dans leur modèle, van Dorp et Hagen expliquent ce phénomène par la diminution de la mobilité des espèces sur le site de croissance lorsque la température diminue [5]. Il en résulte un temps d'adsorption des molécules supérieur à basse température et donc une plus grande probabilité qu'elles se décomposent sous le faisceau. Ceci améliore donc significativement la vitesse de croissance, en particulier pour de fortes densités de courant, c'est à dire lorsque l'apport de molécules est le facteur limitant. La pureté du dépôt est aussi affectée par la température mais ce phénomène semble fortement corrélé à la nature du précurseur et à sa température de décomposition. En règle générale, la fraction métallique du dépôt augmente avec la température de dépôt. C'est notamment le cas pour  $\text{WF}_6$  [24],  $\text{Me}_2\text{-Au-tfac}$  [29, 35],  $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$  [36], TMG et  $\text{AsH}_3$  [37]. La volatilité des produits issus de la décomposition augmentant avec la température, ceci justifierait leur moindre proportion dans le dépôt final.



*Figure 9: évolution de la hauteur d'un plot en fonction de la température du substrat pour une dose d'électrons constante: dépôts réalisés à partir de  $WF_6$  (losanges et carrés noirs), TMA pour les cercles gris,  $CH_3C_{10}H_8$  (carrés blancs), produits de contamination (triangles blancs) [5]*

### **1.2.2.2 Traitements post-déposition.**

Afin d'augmenter la conductivité et la pureté des dépôts, les traitements thermiques post-déposition sont monnaie courante. Dans la plupart des cas, effectuer un recuit à une température supérieure de quelques centaines de K à la température de dépôt finalise la décomposition du précurseur et facilite la désorption des espèces issues de la décomposition (souvent à base de carbone et d'oxygène). Plusieurs études reportent ce phénomène à travers la mesure indirecte de la conductivité des objets créés qui est souvent intimement liée à leur pureté, qu'ils soient en platine [38, 39], en fer [40] ou en carbone [41]. La tendance à l'agrégation des espèces métalliques sous l'influence de la température a aussi été démontrée dans un certain nombre de travaux (fig. 10 a,b). A partir du recuit d'un matériau qui semble homogène et amorphe à température ambiante, il est possible d'observer l'apparition de nano-cristaux sous diverses phases (oxyde, carbure ou métal) dont la formation dépend à la fois du précurseur et de la température [42]. Pour des températures élevées ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ), le carbone amorphe résiduel peut, en parallèle, se transformer en graphite [43].

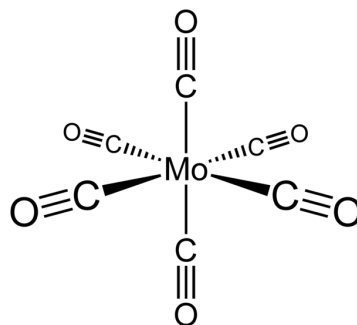


*Figure 10: images TEM d'un nanofil de platine fabriqué par EBID à partir de  $\text{MeCpPtMe}_3$  : image à température ambiante (A), suite à un traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes sous vide (B), puis chauffé à cette même température sous  $\text{O}_2$  (C) [44]*

L'utilisation de gaz tels que  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$  a aussi montré son efficacité lors de traitements « post-déposition » réalisés dans le but d'augmenter la fraction métallique des dépôts [44, 45]. Ces gaz réagissent en effet avec les résidus de carbone et d'oxygène du dépôt pour former des espèces volatiles ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , ...). Cependant, ces méthodes s'avèrent parfois destructives et ce d'autant plus que la dimension des objets est faible. Une tendance au démouillage du dépôt lié à un processus d'aggrégation est en effet fréquemment observé [46, 47].

### I.2.3 Structure électronique de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$

Les principaux précurseurs utilisés pour réaliser nos dépôts sont des composés organo-métalliques structurés autour d'un atome métallique central coordonné suivant une symétrie octaédrique à six carbonyles (cf. fig. 11). La majorité des travaux présentés dans ce manuscrit portent sur des dépôts à base d'hexacarbonyle de molybdène ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) et, dans une moindre mesure, d'hexacarbonyle de tungstène ( $\text{W}(\text{CO})_6$ ). Pour  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et  $\text{W}(\text{CO})_6$ , les distances qui séparent l'atome métallique du carbone (M-C) sont respectivement de 206 et 207 Å, tandis que la distance C-O est de 116 pm dans les deux cas.

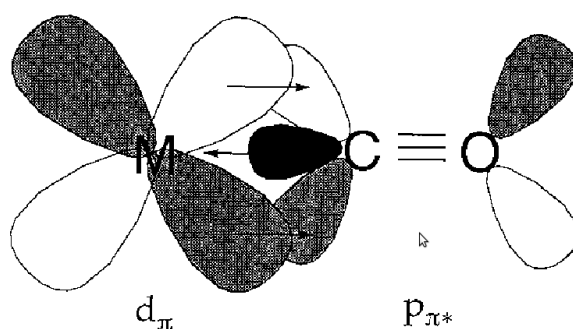


*Figure 11: structure schématique de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$*

La synthèse de ces composés est généralement obtenue par réduction du chlorure de

molybdène(VI)  $\text{MoCl}_6$  à l'aide de triéthylaluminium  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  dans une atmosphère de monoxyde de carbone sous pression. La configuration électronique du molybdène dans cette molécule est  $[\text{Kr}]5s^1 4d^5$  mais est fortement perturbée par la présence des carbonyles. En effet, conformément à la théorie des champs cristallins [48], les orbitales électroniques du molybdène et de son ligand subissent une levée de dégénérescence et forment une configuration électronique beaucoup plus complexe [49].

La liaison du carbonyle avec l'atome de molybdène est principalement attribuée au partage de l'orbitale  $5\sigma$  du CO pointant à l'opposé de l'oxygène (en noir sur la figure 12) avec les orbitales s, p et d (respectivement  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$  et  $e_g$ ) du molybdène conjugué à un phénomène de rétro-donation [50] d'un électron  $3d \pi$  ( $t_{2g}$ ) vers  $\text{CO } \pi^*$  (non-liante, en gris et blanc sur le figure 12). Ce transfert d'électron de l'atome métallique vers CO diminue la densité électronique sur la bande de valence du métal et renforce ainsi la liaison  $\sigma$  qui est la principale contribution de cette liaison.

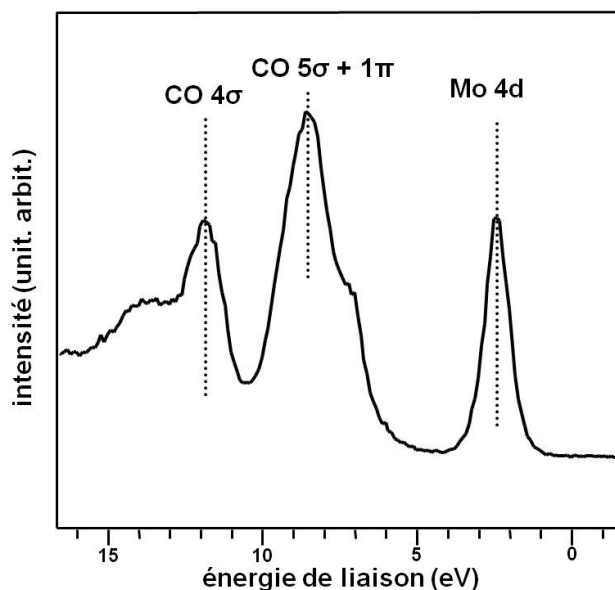


*Figure 12: représentation des orbitales électronique mise en jeu dans la liaison du molybdène avec une molécule carbonyle. Les flèches indiquent le sens des échanges d'électrons pour le phénomène de rétro-donation*

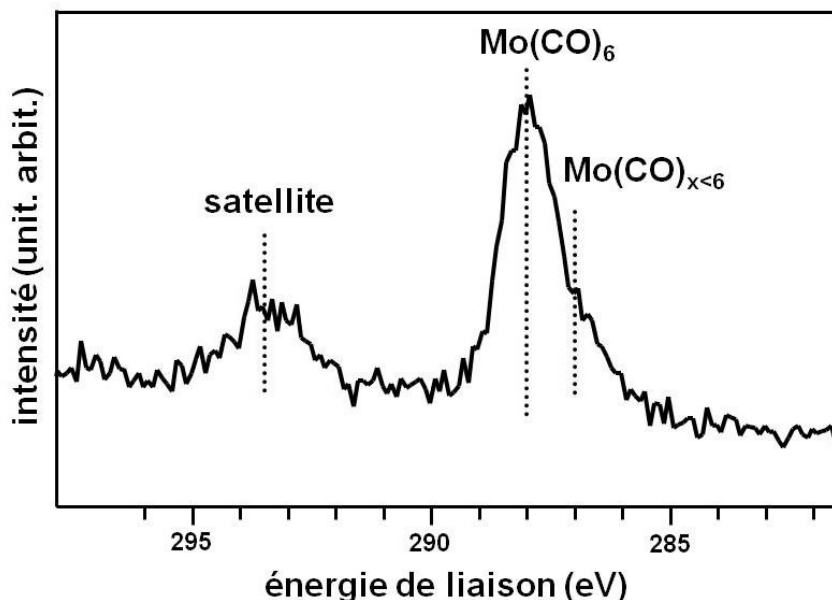
Différentes méthodes existent afin de définir les énergies de transition électronique possibles au sein de la molécule. Dans la plupart des cas, le diagramme des orbitales moléculaires est obtenu par des méthodes de calcul ab-initio [51], mais il peut aussi être appréhendé expérimentalement par des techniques de photo-absorption [52, 53], de EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) [54] ou encore par photoémission [55]. Ainsi, les énergies de liaison des électrons de la bande de valence de la molécule ont pu être mesurés à 2, 8 et 12 eV respectivement pour les liaisons  $\text{Mo}4d$ ,  $\text{CO } 5\sigma + 1\pi$  et  $\text{CO } 4\sigma$  (cf. figure 13). La présence de la molécule est caractérisée en photoémission par une énergie de liaison à 228,2 eV pour l'orbitale  $\text{Mo}3d$  et par la présence d'un pic satellite caractéristique sur l'orbitale 1s du carbone observé à environ 293 eV (cf. figure 14).

Différents domaines d'absorption sont supposés être associés à des modes de vibration du CO

(entre 10 et 11 eV) ou à des transitions électronique des orbitales du CO ( $5\sigma+1\pi \rightarrow 2\pi(\pi^*)$ ) sur l'intervalle allant de 10 à 15 eV, ou encore à une transition  $2t_{2g} \rightarrow 6\sigma(\sigma^*)$  aux alentours de 20 eV impliquant une liaison 3d métallique [56].



*Figure 13: spectre XPS d'environ 15 monocouches de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbées sur une surface de  $\text{TiO}_2$  refroidie à 140 K [53]. L'énergie des photons incidents est de 45 eV. Dans ces conditions expérimentales, il n'y a pas de contribution lié au substrat dans le spectre*



*Figure 14: spectre XPS du niveau de cœur  $\text{C}1s$  du carbone suite à une exposition d'environ 2 monocouches de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur une surface de  $\text{TiO}_2$  refroidie à 140 K. L'énergie des photons incidents est de 380 eV [53]*

## I.3 Les interactions électrons / matière

### I.3.1 Les interactions électrons / substrat

Lorsqu'un faisceau d'électrons focalisés interagit avec la surface d'un solide, un nombre important de processus de diffusion et d'absorption apparaissent. Il est d'usage de dissocier les processus de diffusion des électrons en deux catégories : les processus de diffusion élastiques et les processus inélastiques. Dans le premier cas, il n'y a pas (ou peu) de transfert d'énergie entre les particules chargées et le solide. Les électrons conservent leur énergie cinétique mais sont déviés de leur trajectoire jusqu'à, parfois, ressortir de l'échantillon. Les électrons soumis à un tel processus sont dits « rétro-diffusés » (BSE pour *Back-Scattered Electrons*) : ils sont alors caractérisés par une énergie cinétique proche de celle du faisceau incident (figure 15). Dans le second cas, les électrons incidents interagissent avec les atomes du substrat en échangeant de l'énergie : un électron de grande énergie est ainsi capable de générer un grand nombre d'électrons de faible énergie cinétique ( $< 50$  eV) par une succession de collisions en cascade initiant des ionisations et des désexcitations (notamment non radiatives). Ces électrons résultants sont dits « électrons secondaires » (SE pour *Secondary Electrons*).

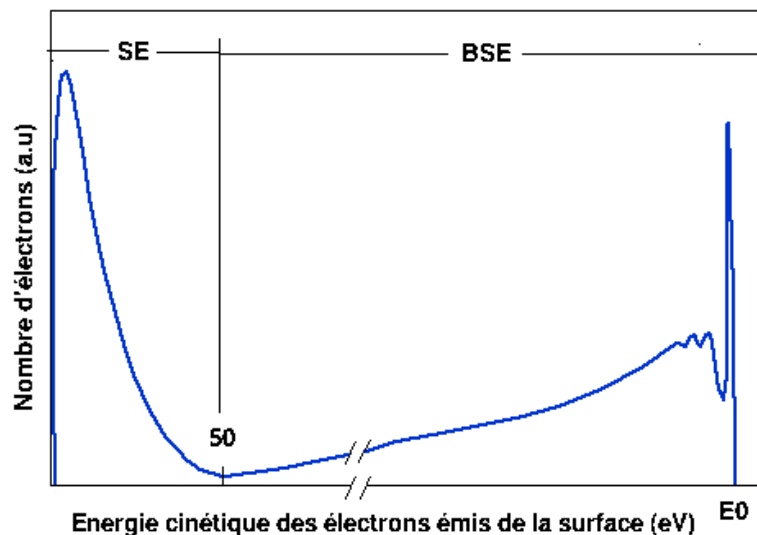
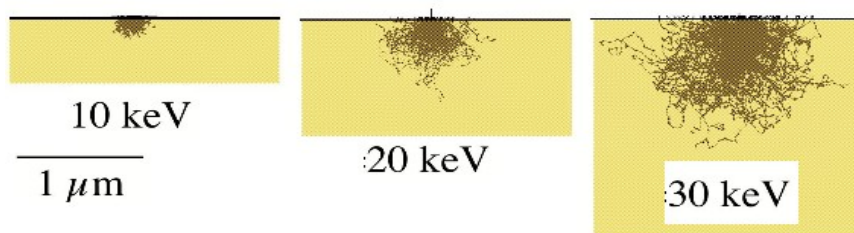


Figure 15: distribution énergétique typique des électrons émis depuis une surface bombardée par un faisceau d'électrons monocinétiques d'énergie  $E_0$

Le volume dans lequel les électrons interagissent avec le substrat correspond à une « poire

d'interaction ». En augmentant l'énergie des électrons incidents, on augmente le libre parcours moyen des électrons dans le substrat ce qui augmente la taille de la poire d'interaction (figure 16). De ce fait, la surface d'émission potentielle des électrons secondaires mais aussi rétrodiffusés augmente. Cette dernière peut être beaucoup plus grande que le diamètre du faisceau au point de focalisation (plusieurs centaines de nanomètre), ce qui, dans le cas d'une croissance EBID peut mener à la formation d'un dépôt bien au-delà de la zone d'impact du faisceau.



*Figure 16: simulation Monte Carlo de l'interaction d'un faisceau focalisé d'électrons avec un solide pour différentes valeurs de tension d'accélération*

Aussi est-il étonnant de constater que les meilleures résolutions obtenues en EBID aient été atteintes à très haute énergie. Pour tenter d'expliquer cette observation, il faut faire intervenir l'idée d'angle de diffusion des électrons dans les solides, c'est à dire l'angle avec lequel un électron peut être dévié de sa trajectoire suite à une collision. Cet angle augmente d'autant plus que l'énergie de l'électron incident est faible. En d'autres termes, un électron est plus facilement dévié de sa trajectoire à basse énergie qu'à haute énergie. Ce phénomène est observé aussi bien dans les gaz que dans les solides et permet d'expliquer que le diamètre des plots puisse être inférieur pour des dépôts réalisés à haute énergie [10, 57, 58]. La meilleure résolution est atteinte lorsque l'on parvient à diminuer d'une part les processus de diffusion des électrons aux grands angles par l'utilisation d'un faisceau à haute énergie et d'autre part à limiter l'émission des électrons secondaires et rétrodiffusés par l'emploi d'un substrat de très faible épaisseur.

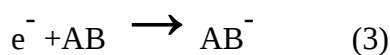
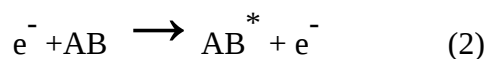
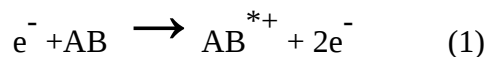
En outre, l'utilisation d'un faisceau ayant une forte densité de courant peut induire un échauffement local qui participe à la décomposition des molécules précurseurs, augmentant ainsi la fraction métallique des dépôts. Bien que ce phénomène ne soit pas facile à dissocier du processus d'électro-décomposition, quelques travaux ont malgré tout pu le mettre en évidence [59, 60, 61].

## **I.3.2 Les interactions électrons / molécules précurseurs**

### ***I.3.2.1 Les processus de dissociation moléculaire par les électrons en général***



Les électrons secondaires et donc de basse énergie, sont souvent considérés comme étant les responsables des processus de dissociation de la matière dans des domaines scientifiques très variés (astrochimie, biologie, science des matériaux, ...). *Arumainayagam et al* ont compilé un grand nombre d'études traitant de ce sujet [9]. Dans cet article les auteurs décrivent trois processus par lesquels les électrons de basse énergie interagissent avec les molécules :

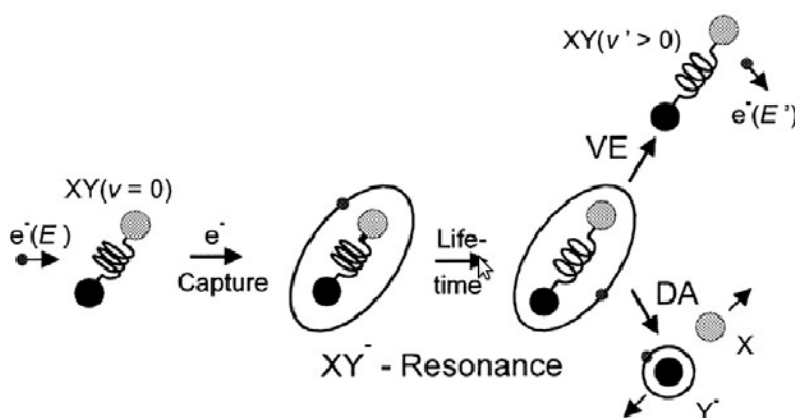


Le processus (1) résulte d'une collision inélastique entre l'électron libre incident et l'un des électrons de la bande de valence de la molécule. L'extraction de cet électron mène à la formation d'un cation dans un état excité et à une paire d'électrons libres. L'énergie nécessaire à ce processus d'ionisation est typiquement de l'ordre d'une dizaine d'eV et un rendement maximal est observé aux environs de 100 eV. Un processus de désexcitation peut ensuite mener à la fragmentation de la molécule et à la formation d'un radical A● et d'un cation B\*+ excité.

Pour le processus (2), le transfert d'énergie n'est pas suffisant pour extraire un électron de la bande de valence et initier l'ionisation de la molécule. En revanche, l'énergie est suffisante (environ 6 eV dans le cas de petites molécules organiques) pour placer l'un des électrons dans l'une des couches électroniques supérieures inoccupées. Plusieurs processus de désexcitation sont alors possibles, comme l'émission d'un photon ou bien par le transfert de l'énergie aux molécules voisines. L'électron incident peut aussi déplacer l'orbitale liante de la molécule vers un état non liant. Dans cette configuration la molécule se fragmente en deux radicaux dont l'un se retrouve dans un état excité (●A\* et B●). La dernière possibilité de dissociation est la *dissociation dipolaire* (DD) de la molécule en une paire d'ions (A+ et B-).

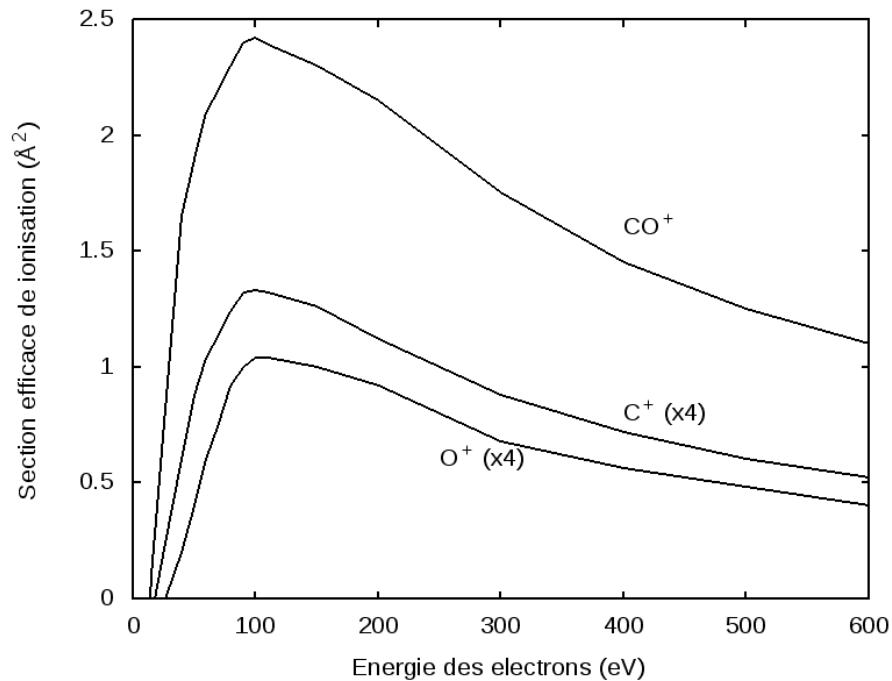
Enfin, l'électron peut être « capté » dans une orbitale moléculaire inoccupée telle que la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) qui correspond dans la majorité des cas à une orbitale anti-liante. Ce processus d'ionisation moléculaire (3) est un phénomène résonant dans la mesure où l'énergie de l'électron doit correspondre aux transitions discrètes définies par Franck-Condon [62].

Du fait de ce phénomène de résonance, le rendement de ce processus peut donc être particulièrement élevé lorsque l'énergie des électrons correspond aux transitions de Franck-Condon. De plus, la durée de vie de la molécule dans cet état peut aller jusqu'à la dizaine de milliseconde, tandis que pour les processus (1) et (2), elles sont plutôt de l'ordre de la femtoseconde. Cette durée de vie importante déstabilise en profondeur l'ensemble de la configuration électronique de la molécule. Deux processus de désexcitation sont possibles dans cette configuration. Dans le premier cas, l'électron se détache de lui-même de la molécule (auto-détachement) et celle-ci se met alors à vibrer fortement (figure 17 : VE). Dans le second cas, si les forces de répulsion inter-atomiques sont suffisantes, la molécule peut se fragmenter en un anion et un radical (figure 17 : DA). Ce phénomène a été baptisé en anglais *Dissociative Attachment* (DA).



*Figure 17: schéma des processus de désexcitation d'une molécule ayant capté un électron dans ses couches externes. Dans un cas une vibration de la molécule est induite par l'auto-détachement de l'électron (VE), tandis que dans l'autre cas la molécule est dissociée (DA) [9]*

La figure 18 décrit l'allure typique des courbes d'ionisation par des électrons de petites molécules organiques. Dans cette expérience [63] on fait varier l'énergie des électrons qui servent à ioniser du CO et un spectromètre de masse à temps de vol enregistre les signaux correspondant aux cations relatifs à la molécule entière et à ses fragments. Les signaux du carbone et de l'oxygène apparaissent à partir d'une vingtaine d'eV, c'est à dire légèrement au-delà de l'énergie d'ionisation du CO (14,1 eV), mettant ainsi en évidence la dissociation de la molécule par des collisions avec des électrons de basse énergie. La nature des ions détectés (positifs) permet d'affirmer qu'il s'agit du cas (1), c'est à dire une dissociation induite par l'arrachement d'un électron, ou du cas (2), c'est à dire une dissociation dipolaire.



*Figure 18: sections efficaces d'ionisation et de dissociation du CO par bombardement électronique. En abscisse est tracée l'énergie des électrons utilisés pour dissocier et ioniser la molécule [63]*

La détection des ions négatifs dans d'autres travaux montre très bien le caractère résonant de la réaction de DA [64], mais à notre connaissance, aucun travaux ne permet aujourd'hui de mettre en évidence le processus dominant parmi les trois possibles pour la réaction de dissociation du CO.

### ***1.3.2.2 Les interactions spécifiques à l'EBID.***

Dans le cas d'une croissance EBID, la collision du faisceau incident avec le « nuage » de molécules présent à proximité du substrat diffuse les électrons et entraîne une défocalisation du spot ce qui peut être un facteur limitant pour la résolution. Cela se vérifie d'autant plus que l'énergie du faisceau incident est faible [65]. En effet, à faible énergie, la probabilité de diffusion d'un électron aux grands angles est plus importante qu'à haute énergie (cf. section I.3.1).

D'une manière générale, c'est par l'étude indirecte de la forme des structures fabriquées que l'on tente d'appréhender les processus de dissociation des molécules. En effet, dans la mesure où les interactions électrons / solide sont assez bien comprises, il est tentant d'interpréter la forme des structures comme étant le résultat de l'ensemble des processus de dissociation induits à la fois par le faisceau primaire mais aussi par l'émission des électrons secondaires et rétro-diffusés. Cette démarche permet d'apporter quelques éléments de réponse sur une question primordiale dans le domaine de l'EBID : « à quelle énergie la dissociation des molécules est optimale ? ». Quelques expériences ont été réalisées en ce sens, comme le fait de diminuer l'angle d'incidence du faisceau

d'électrons. Dans la plupart des cas, la direction du faisceau est perpendiculaire à la surface du substrat. Réduire cet angle d'incidence à 30° permet d'augmenter l'émission d'électrons secondaires d'un facteur 2. La vitesse de croissance semble elle aussi augmenter de ce même facteur, ce qui valide l'hypothèse du rôle joué par les électrons secondaires et retrodiffusés dans les processus de décomposition [66, 67]. Le diamètre des plots, en général beaucoup plus grand que la dimension du faisceau s'explique aussi par le rôle des électrons secondaires et rétro-diffusés pendant la phase de croissance des structures. Les électrons de basse énergie semblent donc être efficaces pour la dissociation des molécules précurseurs.

Des études systématiques sur la variation de l'énergie du faisceau incident vont aussi dans ce sens. Une énergie incidente plus faible permettrait d'augmenter le rendement de dissociation [67, 68, 69, 70]. Malgré tout, un flou subsiste sur cette question puisque d'autres travaux concluent au phénomène inverse, parfois à partir des mêmes molécules [32, 27, 71, 72]. Quelques explications mettant en jeu la pression résiduelle, la forme des structures ou encore l'échauffement induit par le faisceau ont été tentées mais, à ce jour, aucun consensus n'émerge réellement de la communauté scientifique pour expliquer ces différences. Malgré tout, dans la plupart des simulations Monte Carlo tentant d'appréhender les mécanismes de croissance, une contribution importante est accordée aux électrons de basse énergie pour la dissociation des molécules afin de justifier la forme des structures [10, 73, 74]. Dans ces modèles, le rendement de dissociation présente un maximum à basse énergie (environ 100 eV) puis décroît de manière constante au fur et à mesure que l'énergie d'accélération des particules augmente.

La confrontation des approches empiriques et théoriques souligne bien la difficulté à comprendre les interactions électrons / molécules. En effet, on pourrait s'attendre à ce que les fragments volatiles issus de la décomposition correspondent au résultat de la scission de la liaison chimique la plus faible, c'est à dire énergétiquement plus favorable. Par exemple, pour la molécule  $(\text{RhCl}(\text{PF}_3)_2)_2$ , les calculs DFT de *Seuret et al* montrent une énergie de dissociation plus faible pour l'ensemble du fragment  $\text{PF}_3$  plutôt que pour la scission des liaisons P-F [75]. Or, la détermination de la composition élémentaire d'un dépôt réalisé avec cette molécule révèle la présence de 19% de phosphore et l'absence de fluor. Pour des mécanismes aussi complexes que le processus d'électro-décomposition, il ne faut donc pas toujours prendre au premier degré les approches théoriques qui risquent de conduire à des conclusions trop simplistes.

En tout état de cause, les processus mis en jeu lors de procédés de dépôts basés sur l'électro-déposition sont très différents des méthodes de croissance chimiques classiques. Ainsi, le phosphore n'est pas détecté dans les dépôts réalisés en CVD à partir de  $(\text{RhCl}(\text{PF}_3)_2)_2$ !

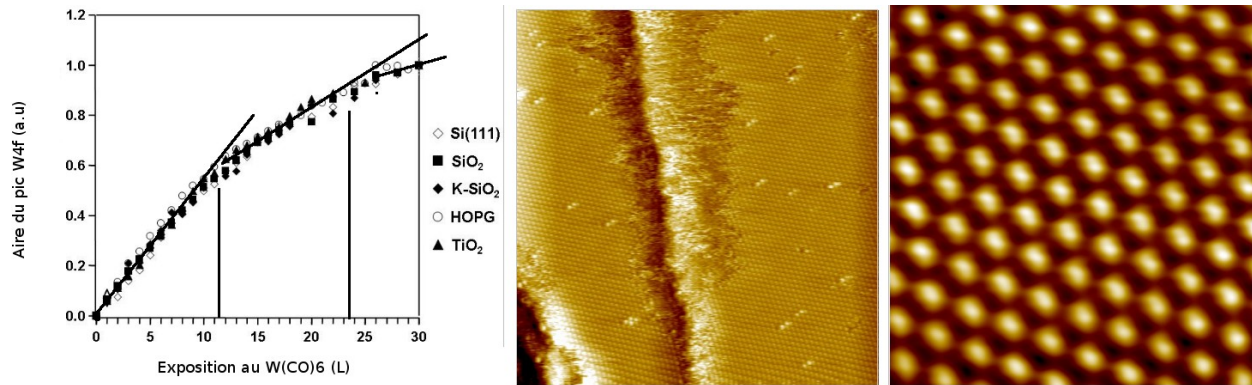
### I.3.3 Les interactions molécules / substrat

Dans certains cas, il semblerait que le relief du substrat soit un obstacle à l'obtention d'un flux de molécules homogène sur la surface de l'échantillon. Lors de la réalisation de structures 3D, *Bret et al* ont montré qu'il pouvait exister un phénomène d'ombrage lié à l'interaction du flux de molécules avec les structures. Leur expérience a consisté à réaliser un plot d'un micromètre de haut puis à déplacer le faisceau à partir de ce plot dans des directions opposées. Dans le premier cas, le faisceau est déplacé en direction de la source de précurseur (vers le nez), tandis que dans le second cas le faisceau s'en éloigne. Les auteurs constatent alors que l'apport de molécules devient un facteur limitant de la croissance dans la seconde configuration. Ils concluent que la concentration de molécules est moins importante derrière le plot que devant celui-ci du fait d'un phénomène d'ombrage induit par le plot [76].

La température du substrat joue un rôle important dans la vitesse de croissance des dépôts (cf. section I.2.2.1) : plus la température est faible et plus le rendement de la réaction de dissociation est élevé. La probabilité qu'une molécule s'adsorbe à proximité du site de croissance et donc qu'elle y reste suffisamment longtemps pour y être décomposée est effectivement plus importante à basse température. Notre équipe de recherche fût la première à étudier le phénomène d'adsorption de manière systématique en suivant par photoémission le processus d'adsorption d'une même molécule sur divers substrats refroidis à température cryogénique.

Les études préliminaires au projet réalisées au sein de notre équipe révèlent systématiquement un mode de croissance couche par couche de type Frank-van der Merwe en ce qui concerne l'adsorption des premières couches moléculaires à température cryogénique (cf. figure 19). En photoémission, ce type de croissance est caractérisé par l'évolution linéaire du signal sur des intervalles successifs identiques correspondant chacun à la complétion d'une couche moléculaire. Contrairement à l'injection très localisée utilisée en EBID via un « nez », l'injection du précurseur se fait ici dans l'ensemble de la chambre par l'intermédiaire d'une vanne de fuite. L'épaisseur du film adsorbé peut donc être simplement contrôlée par le temps d'exposition au substrat des molécules : 1 Langmuir (L) correspond à 1 seconde d'exposition à 1 Torr (soit  $1,32 \cdot 10^{-4}$  Pa). Ce procédé d'adsorption à basse température, observé sur divers substrats, semble être totalement renversable puisqu'aucune trace de tungstène ni de carbone n'est détectée après retour à température ambiante. Cette observation suggère que l'interaction entre les molécules et le substrat est faible et qu'aucune réaction chimique n'intervient dans les conditions de l'expérience. Ce phénomène qui met donc en jeu des interactions de type van der Waals est une forme simple de physisorption. La visualisation par STM d'une mono-couche adsorbée confirme les résultats obtenus en photoémission (cf. figure

19) [77]. La structure adsorbée peut être auto-organisée, notamment sur une surface de cuivre monocristallin ((111) ou (100)) où elle est parfaitement ordonnée.



*Figure 19: à gauche, évolution de l'intensité du pic W4f (suivi par photoémission) en fonction de la quantité de  $W(CO)_6$  adsorbé à 150 K sur divers substrats. Au centre, image STM (24x24 nm) d'une monocouche de  $Mo(CO)_6$  déposé sur une surface de cuivre (111) à 160 K et à droite une image de 6x6 nm de cette même surface [77]*

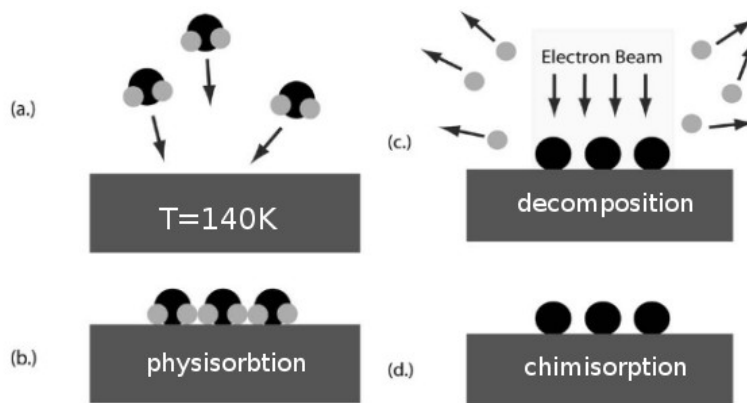
## **Chapitre II - Principe de la technique et dispositif expérimental**

## II.1 Principe de la technique et cahier des charges

### II.1.1 Principe de la technique

Le projet a pour but de parvenir à créer des motifs de taille nanométrique à la surface de divers substrats par une approche bottom-up afin d'atteindre puis de dépasser les limites inférieures de résolution atteintes par les méthodes actuelles de gravure ou de lithographie. Le principe et l'originalité du procédé, en comparaison avec d'autres techniques telle que l'EBID, repose avant tout sur une séparation des mécanismes mis en jeu pour mieux les contrôler.

Ainsi, un mécanisme d'adsorption moléculaire à basse température constitue la première étape de la croissance (figure 20.b). Le dépôt du précurseur sur le substrat est une étape nécessaire puisque ce sont les résidus de la fragmentation par les électrons de ce film moléculaire qui constitueront plus tard le motif de la lithographie. L'utilisation de composés carbonylés à cœur métallique (cf. I.2.1) en tant que précurseurs gazeux semble être une voie efficace du fait des interactions possibles entre ces molécules et des surfaces refroidies à basse température (cf. section I.3.3).



*Figure 20: principe de la technique : (a) exposition au substrat refroidit avec des molécules précurseurs, (b) physisorption, croissance et auto-organisation du film moléculaire, (c) décomposition locale des molécules par le faisceau d'électron et (d) retour à température ambiante avec désorption des molécules non bombardées*

Dans le cas d'une physisorption à température cryogénique, il est possible d'imaginer que la quantité de matière adsorbée à la surface sera proportionnelle au temps d'exposition ainsi qu'à la pression du gaz environnant. En maîtrisant ces deux paramètres il serait donc possible d'influer sur l'épaisseur future d'un dépôt avec une bonne précision, depuis la monocouche à plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur.



La deuxième étape consiste à modifier la nature du dépôt dans le but d'induire une réaction chimique entre le substrat et la fraction non volatile issue de la décomposition du précurseur. Par exemple dans le cas des hexa-carbonyles de tungstène et de molybdène ( $W(CO)_6$  et  $Mo(CO)_6$ ) la perte des groupements carbonyles permet au tungstène ou au molybdène de partager leurs électrons de valence avec les atomes du substrat plutôt qu'avec les ligands CO. Ainsi, lors du retour à température ambiante, la liaison chimique qui lie le tungstène à la surface pourra empêcher sa désorption (figure 20.d). Des expériences antérieures [78, 53] ont permis l'étude des mécanismes d'adsorption des hexa-carbonyles de tungstène et de molybdène à la surface de  $TiO_2$  (110) suite, respectivement, à une irradiation ionique et photonique. Parallèlement, l'étude des liaisons électroniques par photoémission des différents atomes (C, Mo, W, Ti) a montré que la décomposition des molécules sous l'effet de l'irradiation induit une liaison entre le précurseur et le substrat à des températures assez élevées (environ 600 K) sous forme d'oxydes métalliques. Le principe consistera donc ici à remplacer l'irradiation ionique ou photonique par un faisceau d'électrons focalisé dont la maîtrise du déplacement pourra permettre la création de divers motifs à l'échelle nanométrique.

La résolution liée à l'écriture sera donc principalement influencée par deux paramètres : le diamètre du faisceau électronique au point de focalisation et l'énergie des électrons incidents capables de produire des électrons secondaires et rétrodiffusés. Ainsi, pour éviter que les électrons rétrodiffusés n'entrent en collisions avec les molécules adsorbées en surface, il conviendra de diminuer au maximum la poire d'interaction du faisceau et donc l'énergie des électrons incidents. Or, plus cette énergie est faible et plus le faisceau est difficile à focaliser : les aberrations géométriques augmentent du fait, entre autres, de la répulsion coulombienne entre les particules dont les effets augmentent lorsque l'énergie diminue. Cependant, la taille de la poire d'interaction étant bien plus grande que celle du spot du faisceau, il est préférable de privilégier des électrons de faible énergie tout en minimisant au maximum le diamètre du faisceau au point de focalisation.

Les avantages supposés de cette approche originale sont multiples. Tout d'abord, l'absence d'étape de révélation par attaque chimique, comme c'est le cas en photolithographie conventionnelle, diminue de façon importante la quantité de déchets à traiter et simplifie le procédé de fabrication. De plus, les électrons semblent disposer d'un bon rendement pour la réaction de dissociation des molécules en comparaison avec les photons [56, 79]. Cela se vérifie d'autant plus à basse température où les vitesses de croissance des dépôts réalisés par EBID sont les plus élevées (figure 9). Avec cette technique, il n'y a plus de limitation liée à l'apport de molécules sur le site de croissance puisque l'ensemble des molécules nécessaire au dépôt sont présentes avant l'irradiation.

On s'affranchit aussi de la diffusion des électrons dans le nuage de molécules entraînant la défocalisation du faisceau. Par ailleurs, le dépôt de molécules doit être homogène sur de grandes surfaces, ce qui est impossible avec un système d'injection local utilisé en EBID.

En revanche, cette technique impose des contraintes techniques liées au domaine de l'ultra-haut-vide mais la méthode d'irradiation point par point imposée par les caractéristiques du canon permet théoriquement d'atteindre la meilleure résolution. En contrepartie, le temps d'irradiation augmentera significativement par rapport aux méthodes d'exposition par transmission. Dans notre contexte de recherche fondamentale, nous avons privilégié la diminution de la taille des objets plutôt que l'augmentation de la vitesse d'écriture.

## II.1.2 Cahier des charges

A l'échelle nanométrique, les objets créés sont particulièrement réactifs et sensibles à la pollution atmosphérique. L'eau, des espèces carbonées mais aussi l'oxygène, par exemple, sont présents en abondance dans notre atmosphère et s'accumulent rapidement à la surface des objets (particulièrement celle des métaux), ce qui devient problématique lorsqu'il s'agit de créer et d'observer des objets à l'échelle atomique. Afin de remédier à ce problème il est nécessaire d'utiliser des chambres capables de créer et maintenir les conditions de l'ultra haut vide (UHV, c'est à dire dans des gammes de pression de  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$  Pa). Ainsi, la pollution de l'échantillon restera limitée et le contrôle de l'environnement et de la pureté du précurseur durant la phase de dépôt seront optimales. De plus, travailler en UHV permet d'utiliser sans difficultés des électrons pour l'élaboration mais aussi pour l'analyse des nano-structures. Par conséquent l'assemblage d'une chambre de lithographie spécialement dédiée au développement de cette technique a été nécessaire.

La technique peut être sommairement décrite en trois étapes chronologiquement distinctes qui, chacune, entraîne leurs contraintes sur le cahier des charges :

**(i) le dépôt du précurseur** à la surface du substrat qui fait appel au phénomène de physisorption des espèces gazeuses sur une surface refroidie à température cryogénique et qui constitue la première étape de la technique. Le support de l'échantillon doit donc être équipé d'un système de refroidissement permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 130-150 K pouvant être contrôlées. En outre, la nature et l'épaisseur du dépôt sont deux paramètres qui doivent eux aussi être ajustables,

**(ii) le bombardement électronique** qui permet de modifier la chimie du précurseur préalablement adsorbé afin d'initier une forme de chimisorption d'une partie de ce dernier

à la surface du substrat. Dans le but de générer des motifs inférieurs à 10 nanomètres il convient d'utiliser un faisceau d'électrons de basse énergie (quelques centaines d'électrons-volts) et focalisé au mieux. Le canon à électrons doit aussi permettre la gestion du déplacement du faisceau à la manière d'un stylo sur une feuille de papier : c'est la maîtrise de ces déplacements qui permettra d'imprimer l'échantillon. Pour atteindre une telle résolution il est aussi nécessaire d'isoler le dispositif expérimental de toute source de vibrations mécaniques et interférences électromagnétiques,

**(iii) le traitement thermique** du substrat à des températures généralement supérieures à 400 K qui permet de finaliser la décomposition du précurseur tout en réorganisant les atomes déposés en surface afin de stabiliser les structures créées. Le porte échantillon doit être en mesure d'atteindre ces températures et de transférer la chaleur vers l'échantillon.

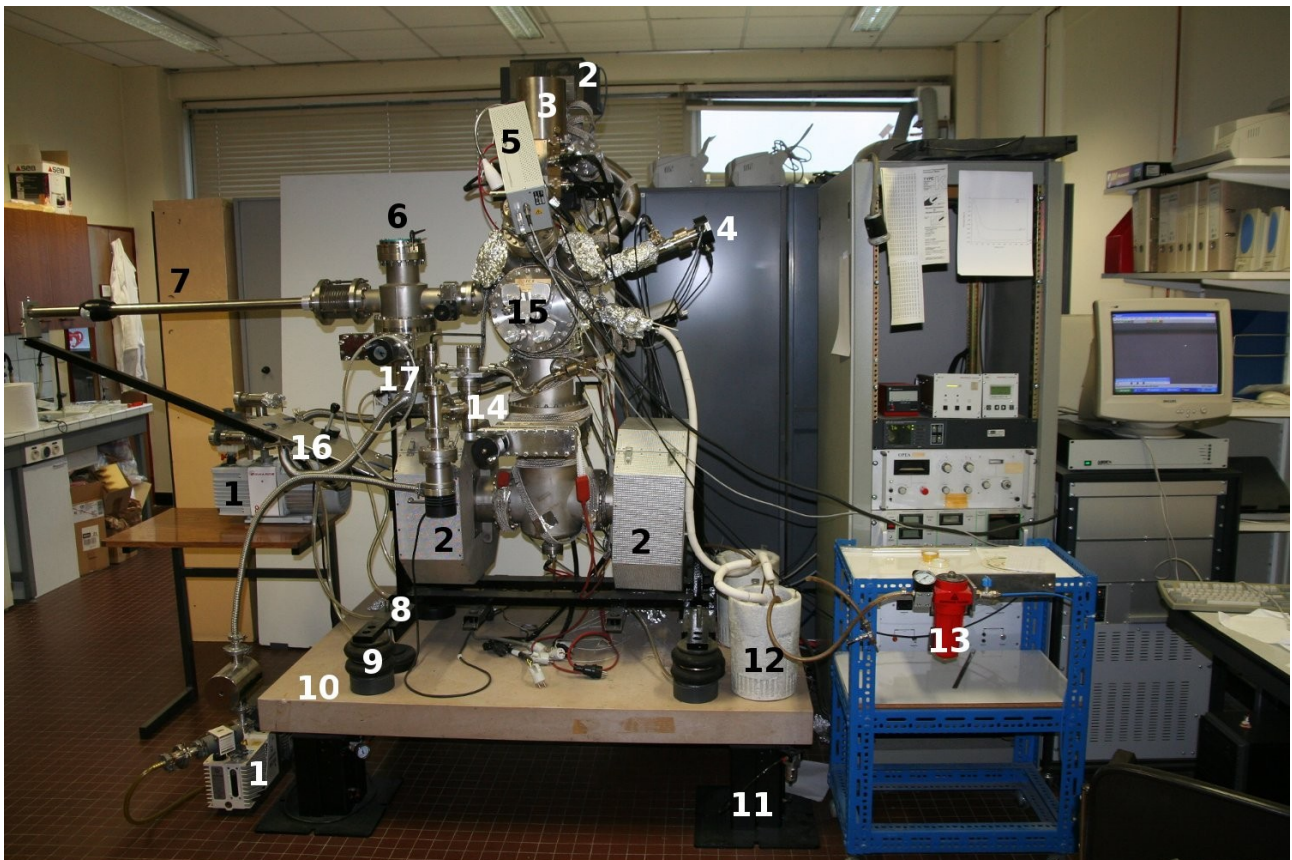
Enfin, un système de transfert permettant d'insérer les échantillons depuis l'extérieur vers l'intérieur de la chambre sous vide est indispensable. La compatibilité entre le système de transfert, le bombardement électronique, ainsi que les systèmes de chauffage et de refroidissement impose des contraintes spatiales importantes au montage. De plus, la zone accessible pour l'irradiation de l'échantillon devra être maximale ce qui rend nécessaire la possibilité de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace.

## II.2 Instrumentation

Le projet a été initié en 2010 avec pour ambition le développement d'un prototype dédié à la lithographie des nano-objets avec, en parallèle, tout un volet de thématiques de recherches fondamentales impliquées directement dans la compréhension des mécanismes physico-chimiques liés à la technique.

### II.2.1 Vue d'ensemble du dispositif expérimental

Le canon à électron qui est l'élément central du dispositif expérimental a été réceptionné durant l'hiver 2011. Après son installation, des modifications importantes liées à la mise au point d'un système d'amortissement des vibrations mécaniques ont été apportées. Le dispositif expérimental dans sa version finale est présenté sur la figure 21.



*Figure 21: vue d'ensemble du dispositif ultra-vide dédié à la réalisation des objets lithographiés*

Sur celle-ci, les parties importantes sont numérotées. Il s'agit notamment :

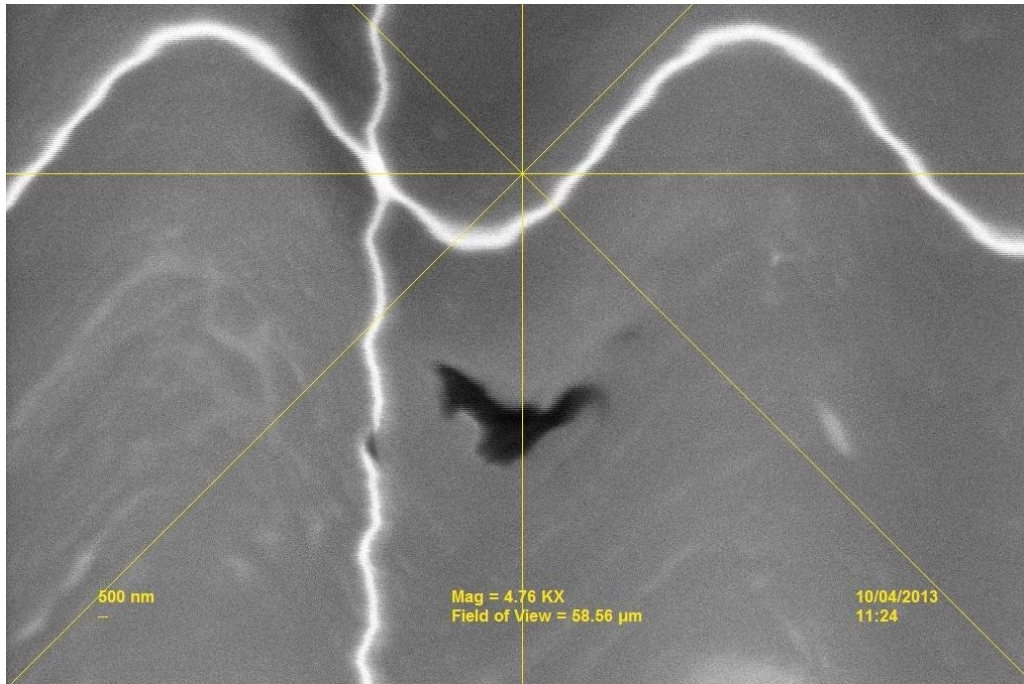
1. de pompes à palettes. La pompe en haut à gauche est raccordée à la chambre principale et au sas d'introduction (un jeu de vanne permet de séparer chaque partie) tandis que celle qui est située en bas à gauche est dédiée au pompage du précurseur
2. des pompes ioniques pour la chambre principale et le canon à électrons.
3. Le canon à électrons,
4. le détecteur d'électrons secondaires,
5. le spectromètre de masse quadrupolaire,
6. le sas d'introduction,
7. la canne de transfert,
8. le bâti supportant les chambres,
9. des vérins pneumatiques,
10. un marbre,
11. des pieds anti-vibration,
12. un vase Dewar pour le système de refroidissement,
13. un débitmètre et un filtre à air connectés au réseau d'air comprimé de l'université,
14. une rampe à gaz,
15. un manipulateur quatre mouvements,
16. un répartiteur de pression pour l'alimentation des vérins pneumatiques,
17. de pompes turbo-moléculaires pour le sas d'introduction et pour le pompage de la chambre principale.

## **II.2.2 L'amortissement des perturbations et le contrôle de la pression**

### ***II.2.2.1 L'amortissement des vibrations***

Lorsque l'on travaille à l'échelle du nanomètre, toutes sortes de perturbations extérieures peuvent venir dégrader la résolution. Par exemple, les perturbations électromagnétiques engendrées par les réseaux électriques peuvent déformer et faire vibrer le faisceau d'électrons. Pour les absorber, une enceinte avec des parois en mu-métal est utilisée. Ce blindage est très efficace pour absorber les

ondes électromagnétiques environnantes provenant de l'extérieur de la chambre. En revanche, cette protection n'est pas efficace pour filtrer les éventuelles perturbations liées à l'alimentation des dispositifs électroniques (fréquences parasites du réseau autres que le 50 Hz). Ces perturbations apparaissent de manière sporadique sur le réseau et perturbent parfois les dispositifs électroniques durant l'acquisition d'images, ce qui se répercute par la formation d'oscillations périodiques caractéristiques (cf. figure 22).



*Figure 22: influence de fortes perturbations électromagnétiques sur le balayage du faisceau d'électrons (cliché réalisé avec des électrons d'une énergie de 2 keV)*

En outre, beaucoup de vibrations mécaniques existent dans le bâtiment où est situé le dispositif : les ascenseurs, les voitures qui passent à proximité, le tramway et les machines outils des ateliers sont autant de sources de vibrations qui perturbent l'utilisation d'un microscope électronique. Il suffit d'imager avec le microscope pour avoir une idée de l'importance de ces perturbations. En règle générale, il est conseillé de placer ce type de dispositif au rez-de-jardin et, dans l'idéal, sur des fondations spécialement conçues pour absorber les vibrations extérieures (dalle flottante).

L'amortissement de ces perturbations a d'abord été supporté par quatre vérins pneumatiques de marque *Firestone* placés sous le bâti et supportant l'ensemble du montage ultra-vide. Chaque vérin est raccordé au réseau d'air comprimé de l'université à travers un répartiteur de pression (constitué de quatre vannes et d'un manomètre) qui permet d'ajuster la pression des vérins de manière individuelle afin d'ajuster le niveau du bâti parallèlement à celui du sol. La pose de ces vérins a nécessité l'ajout, par soudure, de quatre fers plats au bâti afin de leur créer une zone d'appui.

Malheureusement cette configuration à un seul étage s'est rapidement avérée insuffisante.



*Figure 23: système d'amortissement des vibrations venant du sol : dans la partie inférieure de l'image, on distingue l'un des quatre pied TMC supportant le marbre et dans la partie haute l'un des pieds Firestone supportant le bâti*

Un système plus complexe de type masse/ressort/masse a alors été conçu en ajoutant un marbre d'une épaisseur de quinze centimètres et un deuxième étage de coussins d'air isolant de marque TMC. Cet ajout a apporté des améliorations significatives à l'isolation du dispositif avec le sol, les déplacements ou les sauts d'un individu à proximité du microscope ne perturbent plus le faisceau ce qui signifie que ce type de vibrations n'est plus le facteur limitant. Malgré cela, des oscillations d'une amplitude d'environ 50 nanomètres persistent encore actuellement même en éteignant les pompes turbo-moléculaires et à palettes qui génèrent une partie des vibrations (cf. figure 24). Ces oscillations semblent être dues à l'environnement acoustique (particulièrement bruyant) de la salle d'expérimentation dans laquelle cohabitent plusieurs machines. Ces vibrations acoustiques pourraient être captées par les parties les moins rigides du dispositif comme la canne de transfert, ou encore les flexibles du système cryogénique qui sont en contact direct avec le porte-échantillon (cf. figure 31).

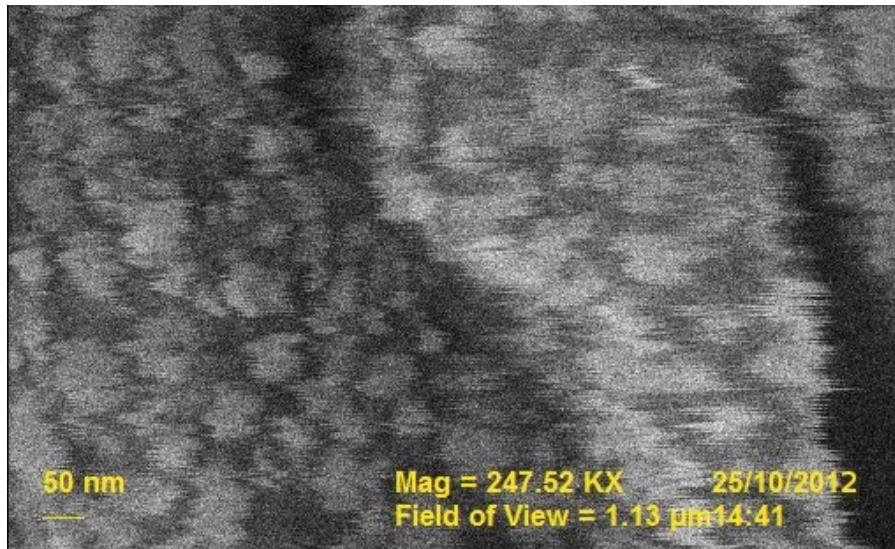


Figure 24: cliché MEB mettant en évidence les vibrations mécaniques du dispositif de lithographie

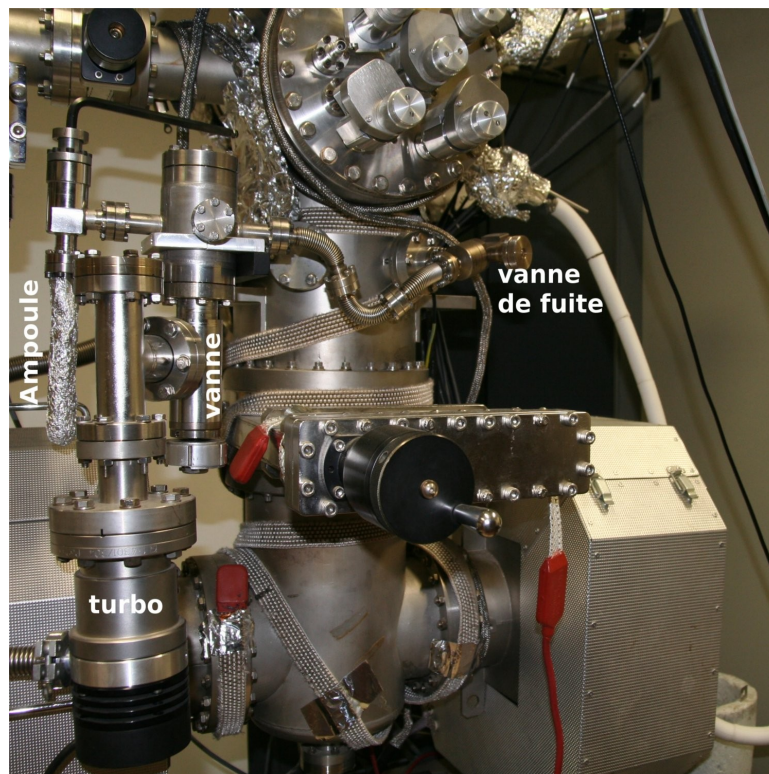
### **II.2.2.2 Le contrôle de la pression**

Le système de pompage est constitué de l'ensemble des pompes permettant d'atteindre l'ultra-haut-vide dans la chambre principale. Il peut être segmenté en trois étages permettant chacun d'atteindre des pressions de plus en plus faibles : les pompes à palettes ( $\sim 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) font le vide primaire ( $10^{-1} \text{ Pa}$ ), suivi des pompes turbo-moléculaires permettant d'atteindre  $10^{-6} \text{ Pa}$  et enfin les pompes ioniques pour l'obtention de l'ultra haut vide ( $10^{-8} \text{ Pa}$ ). La chambre principale et le sas d'introduction sont tous deux connectés à leur propre pompe turbomoléculaire reliée à la même pompe à palette (*Edwards RV8*). Un jeu de vannes manuelles connectées à la sortie de cette pompe isole chacune des parties au besoin (par exemple pour l'introduction d'un échantillon qui nécessite une remise sous air du SAS). La chambre principale dispose donc d'une pompe turbo-moléculaire de type *Pfeiffer TMU 260* mais aussi de deux pompes ioniques *Riber*  $200 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ . Une jauge de type Bayard-Alpert de marque *Granville-Phillips* mesure la pression dans l'enceinte tandis qu'un spectromètre de masse quadropolaire *HAL 301/3F (Hiden Analytical)* permet d'identifier les espèces gazeuses dans l'enceinte. L'ensemble de la chambre peut être étuvé à l'aide de cordons chauffants, ce qui permet d'établir un vide de base à  $5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$  après deux jours d'étuvage à  $150^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, les espèces dominantes composant l'atmosphère résiduelle sont majoritairement l'hydrogène mais aussi le CO.

L'introduction du gaz précurseur à l'intérieur de la chambre principale se fait par l'intermédiaire



d'une rampe de gaz séparée de la chambre principale par une vanne micro-fuite permettant un contrôle très précis de la pression pendant les phases d'exposition (cf. figure 25). Cette rampe est équipée de trois vannes connectées chacune à une ampoule contenant un précurseur sous forme de poudre ainsi que d'un système de pompage constitué d'une pompe à palette (Varian DS202, 11 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) et d'une pompe turbo-moléculaire de type *Leybold turbovac50* qui permet d'atteindre un vide secondaire (10<sup>-4</sup> Pa) dans les ampoules et la rampe à gaz. A basse pression, le précurseur se sublime et sature son environnement en espèces gazeuses pour trouver un équilibre à sa pression de vapeur saturante. La détection et l'identification des molécules dans l'enceinte est contrôlée par la jauge et le spectromètre de masse.



*Figure 25: photo de la rampe de gaz dédiée à la purge et l'introduction du précurseur dans la chambre principale*

## **II.2.3 Le canon à électron et son détecteur d'électrons secondaires.**

### ***II.2.3.1 Caractéristiques techniques du canon et du détecteur***

Le canon à électron est un élément central du dispositif de lithographie, puisqu'il peut en limiter la résolution. Bien que la focalisation du faisceau pour des électrons de basse énergie s'avère

particulièrement difficile (notamment à fort courant), elle est néanmoins un facteur déterminant pour le développement de la technique, ce qui impose le choix d'un canon à la pointe des technologies actuelles. C'est pourquoi, l'acquisition de cet instrument a constitué une part très importante du budget alloué à ce projet. La société française *Orsay Physics* a su répondre à notre appel d'offre en proposant sa colonne *Eclipse plus* dont les caractéristiques de focalisation du faisceau à 25keV sont résumées dans le tableau 2.

Courant de sonde	30 pA	100 pA	500 pA	1 nA	10 nA
Diamètre du spot	4 nm	8 nm	12 nm	20 nm	50 nm

**Tableau 2:** données constructeur du diamètre du faisceau d'électrons au point de focalisation à 25 keV en fonction du courant

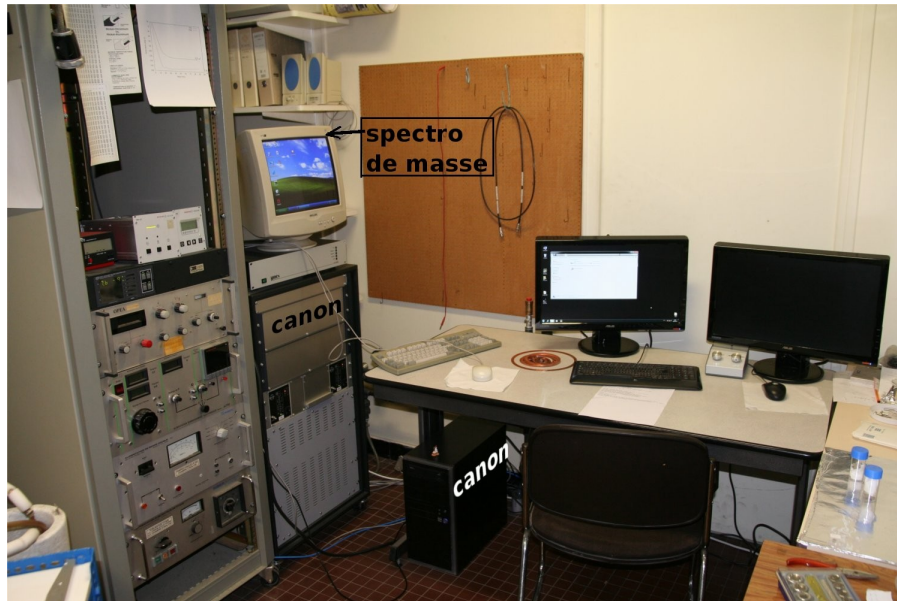
Ce canon est constitué de deux étages séparés l'un de l'autre par une vanne pneumatique. L'étage supérieur est équipé d'une pompe ionique spécifique de  $55 \text{ l.s}^{-1}$  et accueille une source d'électrons de type Schottky TFE (*Thermal Field Emission*) nécessitant un vide de base inférieur à  $5.10^{-7} \text{ Pa}$ . Cette source combine deux types de technologies d'émission électronique : l'émission par effet de champ et l'émission thermoionique. L'avantage de cette source est qu'elle dispose de caractéristiques similaires aux sources à cathode froide, c'est à dire une forte brillance et une faible dispersion énergétique, tandis que sa durée de vie est beaucoup plus longue (5000 heures contre 2000) et son entretien beaucoup moins exigeant. L'étage inférieur est dédié à la collimation, l'accélération et la focalisation du faisceau et intègre une pompe ionique Varian d'une capacité de  $20 \text{ l.s}^{-1}$  pour le pompage différentiel. L'accélération des électrons peut être ajustée de 200 eV à 30 keV de manière continue et le courant faisceau de quelques picoampères à plus de 100 nanoampères. Le diamètre du collimateur est choisi parmi les douze ouvertures réalisées sur une plaque motorisée allant de 800 à 20  $\mu\text{m}$ . Un double octopole permet le réglage de l'astigmatisme et de la déflexion du faisceau avant sa focalisation par l'objectif.

Le détecteur d'électrons secondaire est de type Everhart-Thornley. Il est constitué d'un scintillateur qui sert à convertir les électrons en photons, d'un guide de lumière ainsi que d'un photomultiplicateur pour l'amplification du signal.

### **II.2.3.2 Unité de pilotage du canon à électron**

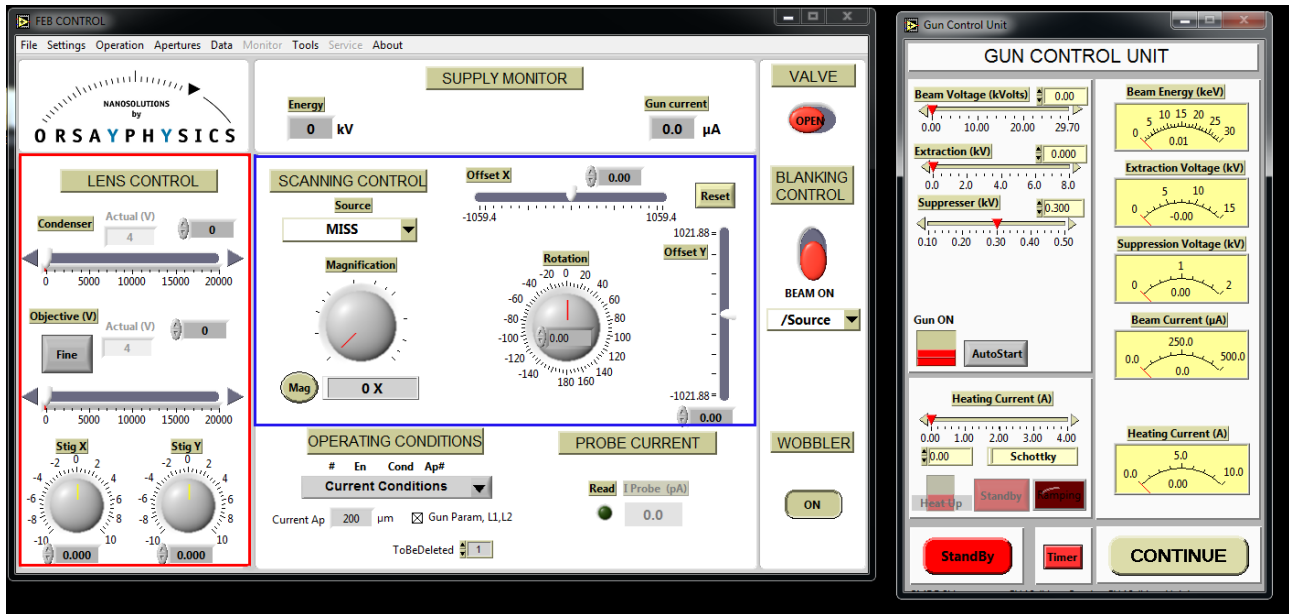
L'unité de pilotage du canon à électrons (cf. figure 26) est presque entièrement informatisée : seuls les réglages du contraste et de la brillance du détecteur d'électrons secondaires sont ajustables manuellement à l'aide de deux potentiomètres. Tous les autres réglages du microscope se font à travers l'interface graphique du logiciel Eclipse programmé en Labview et livré avec la colonne (tension d'accélération des électrons, tensions appliquées aux condenseurs et à la lentille objectif,

gestion du balayage, paramètres de source d'électrons, ...).



*Figure 26: unités de pilotage du canon à électron et du spectromètre de masse: chaque instrument est piloté par un ordinateur et une électronique différentes. La baie située à gauche de l'image est dédiée à l'alimentation des éléments de la chambre principale (système de chauffage, pompes et jauge)*

La figure 27 montre l'ensemble des paramètres réglables. Le logiciel permet aussi d'enregistrer des configurations de l'ensemble des paramètres afin de retrouver rapidement des réglages correspondant, par exemple, à une énergie d'accélération donnée. En outre, la fenêtre dédiée à l'imagerie (non visible sur la capture d'écran) permet de paramétrer la vitesse de balayage et d'appliquer un filtre pour les perturbations d'une fréquence de 50 Hz engendrées par le réseau. Ce logiciel est également implémenté pour la lithographie, puisqu'il est possible de générer des formes basiques comme des rectangles, des lignes ou des disques avec la possibilité de régler le temps de l'irradiation électronique et les conditions du faisceau pour chacun des motifs.



*Figure 27: interface graphique du logiciel Eclipse permettant le pilotage du canon à électrons. Encadré en rouge: la partie dédiée au contrôle des tensions appliquées aux condenseurs et à l'objectif; en bleu: les réglages dédiés au balayage. La fenêtre de droite permet de contrôler les paramètres d'émission et d'accélération des électrons*

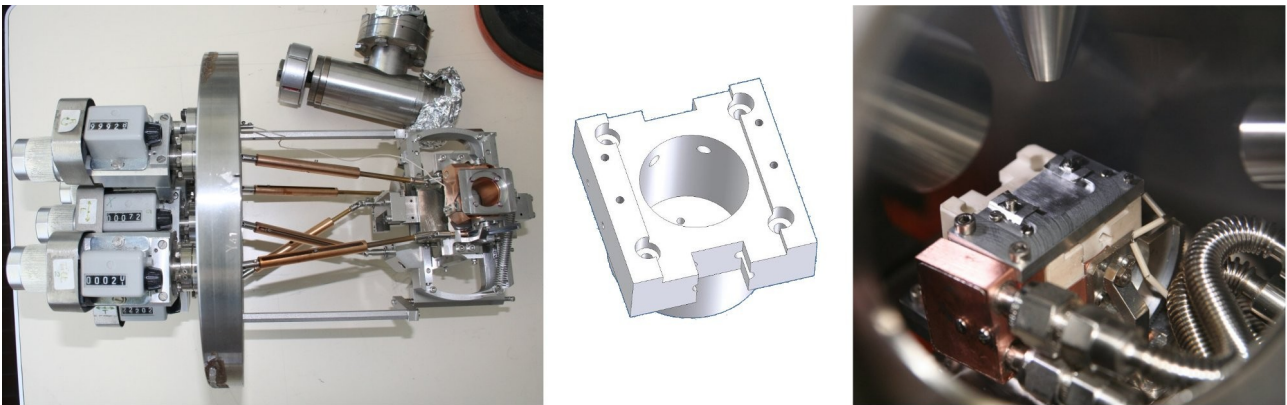
Théoriquement, il est aussi possible de créer des images en niveau de gris comme fichier de configuration pour la création des motifs (le niveau de gris influant sur le temps d'irradiation). Malheureusement, de nombreux dysfonctionnements ont été constatés avec ce logiciel de lithographie récemment implémenté par la société *OrsayPhysics*, notamment de très fréquents « black-out » des systèmes électroniques, nécessitant un redémarrage du système. Or, il n'y a que très peu d'utilisateurs pour cette partie du logiciel dédiée à la lithographie, et l'interface Labview est en train d'être abandonnée par la société au profit de langages plus « robustes ». A l'heure actuelle, le problème reste sans solution de la part de la société.

## II.2.4 Le support d'échantillon et le système de transfert

### II.2.4.1 Le manipulateur et le porte échantillon

Le manipulateur (figure 28) est un élément important du dispositif expérimental ; c'est sur lui que repose l'échantillon. Il permet des déplacements dans les trois directions de l'espace pour satisfaire aux contraintes spatiales imposées par le système de transfert, la position du faisceau et du détecteur d'électrons. Il intègre aussi tous les éléments liés au contrôle de la température. Pour ces raisons, la conception et l'usinage de pièces spécifiques ont été réalisées dans nos ateliers afin d'optimiser les caractéristiques du manipulateur.

Une des pièces est en cuivre et permet de faire la jonction entre le support de l'échantillon et le système de refroidissement. Le choix du cuivre est justifié par son excellente conductivité thermique et électrique ; ce qui permettait d'optimiser les transferts thermiques jusqu'à l'échantillon tout en autorisant la conduction des électrons à la masse lors du bombardement électronique. Mais ce matériau très ductile n'est pas adapté à la conjonction de contraintes thermiques et mécaniques, particulièrement lorsqu'il s'agit d'une pièce de 6 millimètres d'épaisseur. Par la suite, nous avons donc opté pour le molybdène, beaucoup plus dur, et disposant lui aussi d'une bonne conductivité thermique et électrique (pièce grise dans l'image de droite sur la figure 28). Une seconde pièce est en macor (composition:  $\text{SiO}_2$  [46%],  $\text{MgO}$  [17%],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [16%],  $\text{K}_2\text{O}$  [10%],  $\text{B}_2\text{O}_3$  [7%]), qui est un matériau isolant à la fois thermiquement et électriquement. Cette pièce isole la pièce en molybdène du reste du manipulateur afin de diminuer les pertes thermiques et sert de support aux connexions hautes tensions pour l'élément chauffant (alimentation du filament de tungstène).



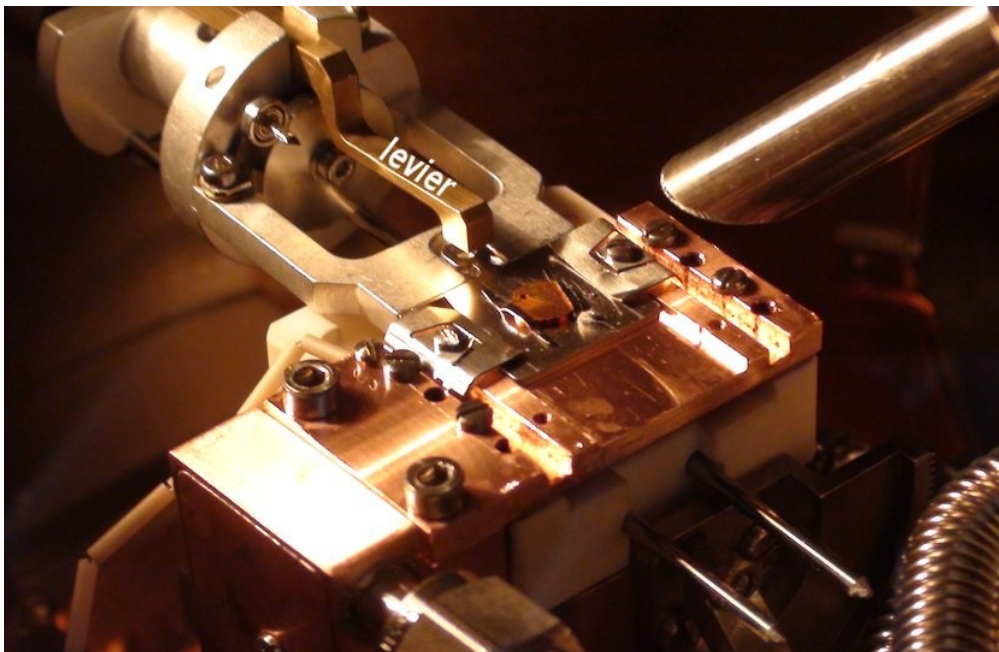
*Figure 28: à gauche: vue d'ensemble du manipulateur. Au centre : une vue 3D de la pièce en macor qui se place dans la cavité en laiton du manipulateur. A droite : le dispositif assemblé au sein de la chambre principale*

#### **II.2.4.2 Le système de transfert**

Un SAS d'introduction est nécessaire pour transférer les échantillons depuis l'extérieur vers l'intérieur de la chambre principale sans détériorer le vide en son sein. En effet, certaines espèces présentes dans notre atmosphère, l'eau par exemple, s'adsorbent sur les parois métalliques de l'enceinte et sont particulièrement difficiles à pomper. Leur élimination passe par une période de plusieurs jours d'étuvage de l'ensemble de la chambre

Le SAS d'introduction est un compartiment isolé de l'enceinte principale par une vanne et équipé

d'un système de pompage secondaire dédié : une pompe à palette (commune avec la chambre principale) et une pompe turbo-moléculaire. Il permet d'éviter la remise sous air de la chambre en jouant un rôle d'intermédiaire lors du passage l'échantillon de la pression atmosphérique à l'ultra-haut-vide. Il est équipé d'une bride d'introduction à ouverture rapide, et d'une canne de transfert pour déplacer le porte échantillon vers le manipulateur. Au bout de cette canne, est fixée une tête de transfert commercialisée par *Omicron* dont les tiges viennent s'emboîter dans la partie en macor du manipulateur spécialement conçu pour intégrer ce dispositif. Lorsque la tête est calée dans le manipulateur, le porte-échantillon se trouve sur son support en molybdène et y est maintenu par un jeu de « ressorts » en molybdène. Une simple rotation de la canne de transfert active un levier (cf. figure 29) et libère le porte-échantillon sur le manipulateur. La manipulation inverse permet de replacer l'échantillon sur la canne.



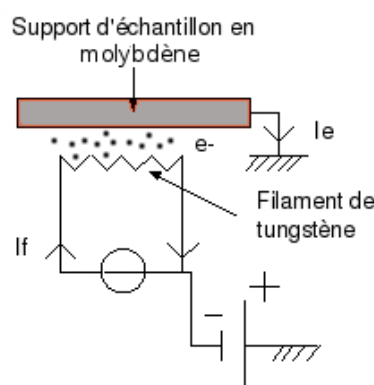
*Figure 29: photo réalisée pendant l'étape de transfert de l'échantillon sur l'ancienne version (tout cuivre) du manipulateur*

## **II.2.5 Le contrôle de la température**

### ***II.2.5.1 Le système de chauffage***

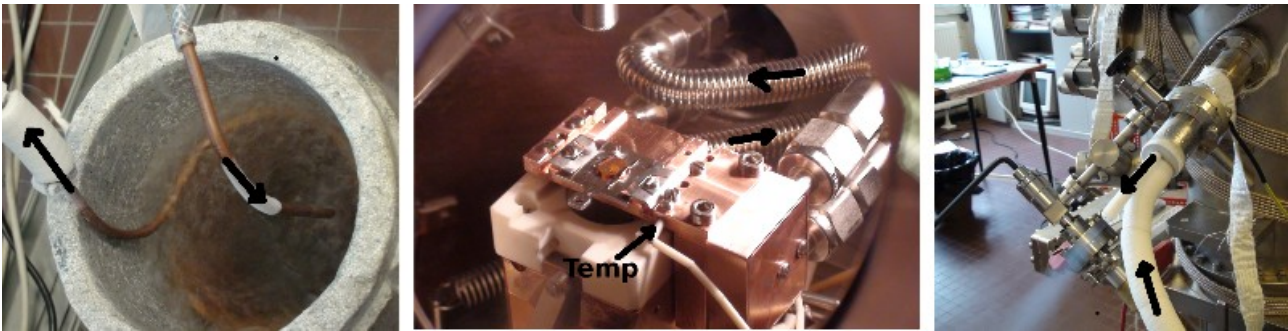
Le système de chauffage est basé sur le principe de bombardement d'une cible par des électrons. Le schéma du montage électrique est présenté sur la figure 30. L'alimentation utilisée est celle d'un

évaporateur (*MECA 2000 type ACTBE*). Le courant imposé au filament de tungstène ( $I_f \sim 4,5 \text{ A}$ ) permet d'élever sa température à plusieurs milliers de degrés, ce qui engendre l'émission d'électrons par effet thermoélectronique. Le potentiel négatif de plusieurs centaines de volts placé sur ce filament ainsi que sur une rondelle métallique jouant un rôle de wehnelt accélère les électrons jusqu'au support de l'échantillon en molybdène qui est relié à la masse. Le filament est placé au dessus de la cavité isolante en macor dans laquelle il est confiné. Un courant d'émission ( $I_e$ ) s'établit alors entre le filament et la masse via le support d'échantillon en molybdène qui s'échauffe sous l'effet du bombardement. La régulation de la température se fait en ajustant manuellement le courant et les tensions.



### **II.2.5.2 Le système de refroidissement**

Le système de refroidissement utilise le circuit d'air comprimé de l'université comme gaz vecteur pour alimenter un serpentin en cuivre immergé dans un bain d'azote liquide (figure 31). Le gaz ainsi refroidi est ensuite envoyé à l'intérieur de l'enceinte ultra-vide dans un circuit hermétique et circule dans un canal moulé en U dans une pièce de cuivre qui est en contact direct avec la partie située sous le porte échantillon. Le gaz vecteur absorbe ainsi la chaleur du porte échantillon avant d'être rejeté à l'extérieur de la chambre en circuit ouvert. Un thermocouple de type K vissé à proximité du porte-échantillon permet de contrôler la température (figure 31 noté Temp). Les premiers essais de descente en température ont permis d'atteindre des températures proches de 100K démontrant l'efficacité de ce dispositif (figure 32).

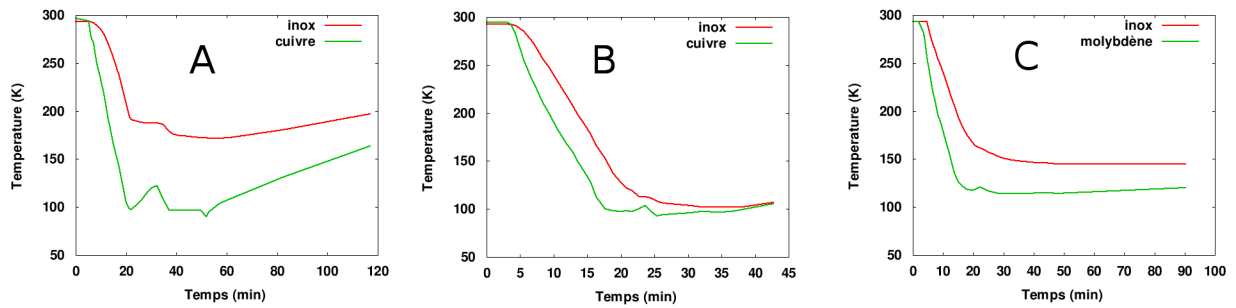


*Figure 31: principe de fonctionnement du système de refroidissement: à gauche, le serpentin en cuivre immergé dans l'azote liquide connecté au circuit d'air comprimé; au centre : l'air refroidit circule dans les flexibles en inox et dans la pièce de cuivre moulée en U puis ressort en circuit ouvert (à droite)*

Cependant, après plusieurs essais, il est apparu que ce dispositif ne permettait pas l'adsorption des molécules sur la surface du substrat. Supposant un problème de température sur la surface de l'échantillon, nous avons décidé de mesurer celle-ci à l'aide d'un thermocouple soudé directement sur le porte échantillon en inox qui permet le transfert des échantillons. Il a alors été constaté que la température de cette surface était beaucoup plus haute que celle mesurée sur le bloc de cuivre, la différence étant d'environ 80 K (figure 32.A), ce qui ne permettait pas l'adsorption de molécules sur la surface.

L'addition d'une tresse en cuivre reliant le bloc de cuivre et le porte-échantillon a permis de réduire drastiquement cette différence (figure B), prouvant que la surface de contact entre le cuivre et l'inox n'était pas suffisante. Les contraintes mécaniques générées par la raideur des flexibles en inox ont pu déformer la pièce de cuivre pendant les phases de montée et/ou descente en température, ce qui a réduit fortement le contact entre le cuivre et le porte-échantillon. En remplaçant cette partie en cuivre par du molybdène, métal beaucoup plus dur, nous avons réussi à ramener la différence de température entre le bloc du manipulateur et la surface de l'échantillon à environ 30 K (figure 32 C). En revanche, la température minimale atteinte sur le bloc en molybdène est supérieur de 20 K par rapport à celle du bloc de cuivre. Néanmoins, le gain global sur la surface est de 30 K après 30 minutes de refroidissement, ce qui est suffisant pour réaliser l'étape de physisorption du précurseur.





*Figure 32: courbes de descente en température du porte échantillon. En vert est tracée la température du bloc de cuivre ou de molybdène et en rouge la température mesurée à la surface du porte-échantillon en inox. A gauche : la configuration bloc de cuivre / porte-échantillon (A) ; au centre : système porte-échantillon / tresse de cuivre / bloc de cuivre (B) ; à droite : système bloc de molybdène / porte-échantillon*

## **Chapitre III - Les techniques d'analyse et de caractérisation**

## **III.1 Les techniques de microscopie**

### **III.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage exploite l'interaction des électrons avec la matière pour obtenir des informations morphologiques ou élémentaire de la surface d'un échantillon. En particulier, les électrons secondaires générés sont utilisés pour réaliser des analyses morphologiques de l'échantillon en exploitant le principe des effets d'ombrage par rapport au détecteur et de pointe. Ainsi, en balayant la surface avec le faisceau d'électrons primaires il est possible de réaliser une image, avec une excellente profondeur de champ, du relief de l'échantillon avec une résolution de quelques nanomètres seulement.

Le processus de rétrodiffusion des électrons dans les solides est quant à lui influencé par le numéro atomique moyen du milieu traversé : plus le numéro atomique est élevé, et plus l'émission de ces électrons (caractérisés par une énergie proche de celle du faisceau primaire) est importante, permettant de réaliser une forme d'imagerie élémentaire. Du fait de leur énergie importante, ces électrons proviennent d'une profondeur de plusieurs dizaines de nanomètres. Par conséquent, la résolution atteinte par ce type d'analyse est du même ordre de grandeur.

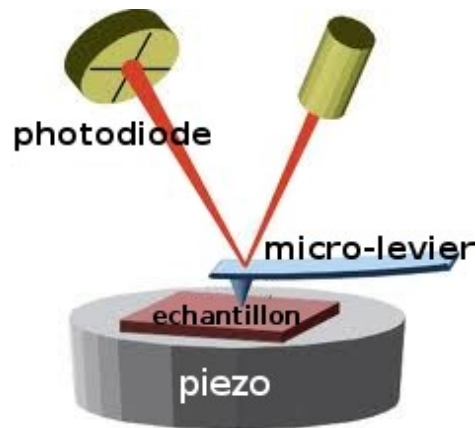
Les deux processus d'émission d'électrons sont exploités dans la plupart des microscopes électroniques en proposant deux modes dits « électrons secondaires » et « électrons rétrodiffusés ». Techniquement, le choix du mode se traduit par le choix du potentiel appliqué sur la grille de sélection des électrons qui est placée à l'entrée du scintillateur.

Dans le cadre du travail présenté dans ce manuscrit, nous dérivons l'utilisation première du microscope électronique pour le transformer en dispositif de lithographie. Aussi, aucune analyse MEB n'est-elle permise lorsque le précurseur est adsorbé sur la surface sous peine de générer un dépôt non souhaité.

### **III.1.2 Microscopie à force atomique**

Le microscope à force atomique est un type de microscopie en champ proche qui permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon avec une excellente résolution selon l'axe z (inférieure à l'angström). La technique exploite les interactions inter-atomiques à longue portée

entre la surface d'un échantillon et l'apex d'une pointe nano-structurée et placée au bout d'un micro-levier. Elle permet d'analyser des zones de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres de large à l'aide de déplacements contrôlés induits par un dispositif piézo-électrique.



*Figure 33: représentation schématique du fonctionnement d'un AFM*

L'établissement de la topographie de la surface de l'échantillon se fait par la mesure indirecte point par point de la déviation d'un laser induite par la flexion du micro-levier sur lequel le laser est réfléchi. Cette déviation est détectée à l'aide d'une photodiode quatre cadrans (cf. figure 33). Le dispositif piézo-électrique permet de gérer les déplacements dans le plan xy, et maintient le faisceau laser au milieu de la photodiode grâce à une boucle de rétro-action.

En fonctionnalisant les pointes, on peut modifier la nature de leur interaction avec l'échantillon, ce qui permet de cartographier diverses propriétés physiques telles que le magnétisme ou encore les forces électrostatiques. En outre, il existe différentes manières d'asservir le déplacement du piézoélectrique en fonction de la position du laser sur la photo-diode, ce qui mène à des modes de fonctionnement du microscope différents. Citons par exemple le mode contact (le laser et donc le levier ne bouge pas), le mode sans contact basé sur l'analyse de la fréquence de vibration du levier en réponse à une excitation mécanique, et le mode « tapping » qui est en quelque sorte un mélange de ces deux modes.

Étant donné la très faible épaisseur des dépôts réalisés dans le cadre de ce travail de thèse (de l'ordre de la dizaine de nanomètres), l'AFM (Veeco Multimode 8) s'est avéré être un instrument très bien adapté pour observer la morphologie des dépôts lithographiés. Le mode « assisté » du microscope (principalement sans contact) nous a permis d'observer les échantillons de manière non intrusive avec une très bonne résolution et sans nécessiter de réglages complexes.

## III.2 Spectroscopie par absorption de Rayons X

### III.2.1 EXAFS

La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une technique d'analyse de spectroscopie d'absorption des rayons X utilisant généralement le rayonnement synchrotron. Elle apporte des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné. Contrairement à des méthodes telles que la diffraction de rayons X (XRD) qui nécessitent une structure régulière du matériau, la spectroscopie EXAFS est applicable dans tout type de milieu : solide, liquide, gaz et interfaces. Elle est généralement couplée avec la technique XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure).

En pratique, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X dont on fait varier l'énergie autour d'un seuil d'absorption d'un ou plusieurs éléments présents dans le matériau. Lorsque le rayonnement X correspond à l'énergie de transition d'un électron depuis un niveau du cœur de l'atome vers un niveau du continuum, on observe un seuil d'absorption correspondant à l'éjection d'un électron (cf. figure 34). La région proche du maximum d'absorption est celle du XANES et est caractéristique de la structure électronique de l'élément. S'étendant sur plusieurs centaines d'électron-volts après le seuil, des oscillations sont observées, correspondant à la région de l'EXAFS. Ces oscillations contiennent des informations sur la distance entre l'atome excité et ses premiers voisins dans l'échantillon, ainsi que sur la nature de ces premiers voisins.

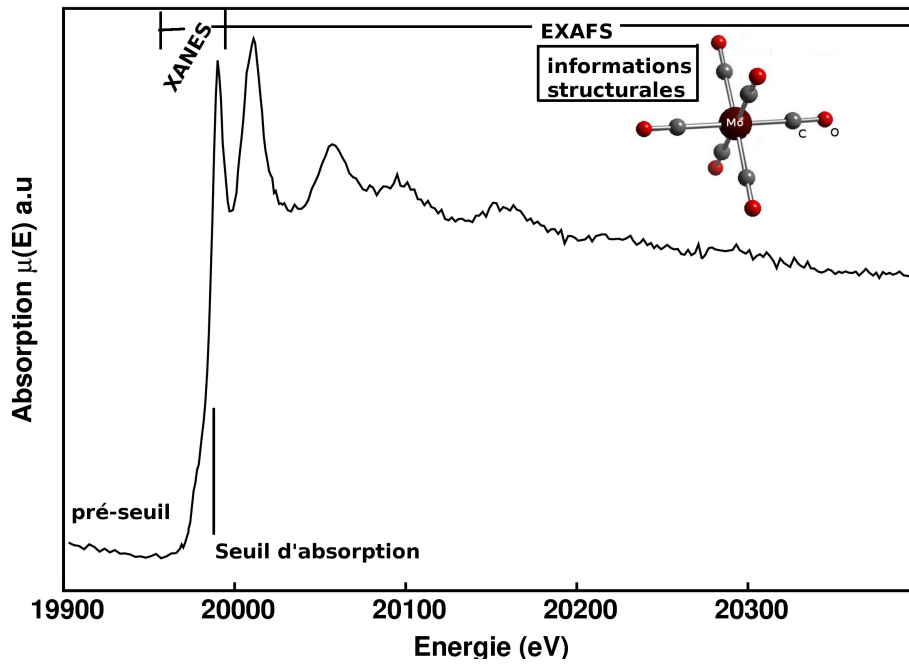


Figure 34: spectre d'absorption brut de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé sur une surface et sondé sur le seuil K du molybdène (20 keV)

Les oscillations observées dans le domaine de l'EXAFS résultent d'interférences. En effet, du fait de la dualité onde-particule, le photo-électron sortant de l'atome excité peut être vu comme une onde sphérique. Cette onde est diffractée par les atomes environnant, qui, d'après le principe de Huygens-Fresnel, vont émettre chacun une onde sphérique qui interfère avec l'onde incidente. En conséquence, on observe des variations de l'absorption, variations dont la longueur d'onde dépend de la nature des atomes voisins, de leur distance et, dans certains cas, de leur nombre et des angles qu'ils forment entre eux.

Le signal EXAFS correspond à l'état final d'interférence mettant en jeu la diffraction du photo-électron émis sous forme d'une onde sphérique de longueur d'onde  $\lambda$  telle que :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (1)$$

avec

$$k = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(E - E_0)} \quad (2)$$

ou  $E$  est l'énergie du photon incident et  $E_0$  la valeur d'énergie du seuil étudié. La théorie de l'EXAFS a été formulée en une théorie de *courte portée, monoélectronique et monodiffraction*. Pour une énergie relativement élevée (60 eV) et pour un désordre thermique et statistique modéré, la modulation du taux d'absorption en EXAFS, normalisée par rapport à l'absorption due au "bruit de

fond" est donnée par :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3)$$

Afin de relier  $\chi$  aux paramètres structuraux, il est nécessaire de convertir l'énergie  $E$  en vecteur d'onde du photo-électron  $k$  (Eq. 2). Cette transformation donne  $\chi(k)$  tel que :

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin(2kr_j + \phi_j(k))}{kr_j^2}$$

avec :

- $F_j(k)$  l'amplitude de diffraction provenant de chacun des  $N_j$  atomes voisins de type  $j$  placés à une distance  $r_j$  de l'atome absorbeur et possédant un facteur de Debye-Waller  $\sigma_j$  (afin de tenir compte des vibrations liées à la température et du désordre statistique).
- $\phi_j(k)$  le déphasage total subit par le photo-électron.
- $e^{-2r_j/\lambda}$  lié aux pertes d'énergies inélastiques avec  $\lambda$  le libre parcours moyen du photo-électron.
- $S_i(k)$  le facteur de réduction d'amplitude dû aux effets d'interaction à plusieurs corps.

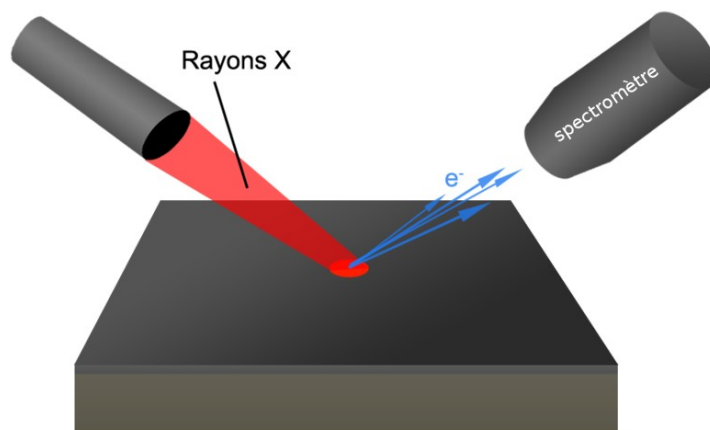
L'extraction du signal EXAFS à partir des spectres bruts expérimentaux consiste dans un premier temps à établir  $\mu_0(E)$  (cf. fig. 34) et  $E_0$  pour pouvoir calculer  $\chi(E)$  et en déduire  $\chi(k)$ . Ensuite, le signal EXAFS subit une transformée de Fourier sur laquelle apparaissent les différentes contributions des atomes environnant l'atome absorbeur. Celles-ci sont analysées après une transformée de Fourier inverse, l'analyse revenant en fait à leur simulation à l'aide de valeurs théoriques et de modèles. Elle permet de déduire la distance de l'atome rétrodiffuseur et le nombre de ces atomes rétrodiffuseurs pour un atome absorbeur, équivalent à un nombre moyen de coordination. Ces opérations sont largement facilitées par le paquet de logiciels Horae (Athena, Artemis, Hephaestus) [80, 81].

Il existe plusieurs manières de mesurer l'absorption des rayons X. Parmi les plus courantes on peut citer les méthodes par mesure directe de la transmission (et donc de l'absorption) ainsi que les méthodes mettant en jeu la mesure de l'émission de fluorescence X liée au processus d'absorption (pour de plus amples informations sur les techniques d'absorption de rayons X, consulter le livre de Koningsberger et Prins *X-ray Absorption – Principles, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, 1988). Ce sont ces deux méthodes que nous avons utilisées sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL. La première pour la mesure des échantillons solides telles que les poudres de

Mo(CO)<sub>6</sub> et W(CO)<sub>6</sub> ou encore les références métalliques, et la seconde pour l'analyse des surfaces sous UHV.

### III.2.2 Spectroscopie de photoélectron X

La spectroscopie de photoémission, ou spectroscopie de photoélectrons, sert à mesurer l'énergie de liaison des électrons dans la matière, c'est-à-dire à sonder les états occupés. Son principe consiste à mesurer l'énergie des électrons émis par effet photoélectrique [82] en ionisant les atomes d'un solide, un gaz ou un liquide avec un rayonnement X monochromatique. L'énergie cinétique ( $E_C$ ) de ces électrons est dépendante à la fois de l'énergie des rayons X incidents ( $h\nu$ ), de l'énergie de liaison de l'électron ( $E_L$ ), ainsi que du travail de sortie  $W$  de l'électron selon la relation  $E_C = h\nu - E_L - W$ .



Cette énergie de liaison apparente dépend à la fois de l'élément mais aussi indirectement de la chimie de l'atome auquel l'électron est lié, notamment de son degré d'oxydation qui influe sur les processus d'écrantage mis en jeu lors de l'émission. Ce type d'analyse donne donc des informations élémentaire et chimique de la surface de l'échantillon sur une épaisseur inférieure à 10 nm avec une source de rayons X classique (la majeure partie du signal provenant de quelques nanomètres seulement). Il s'agit donc d'un instrument idéal pour étudier la chimie des dépôts d'épaisseur nanométrique réalisés durant ce travail de thèse. Pour plus de détails concernant cette technique de spectroscopie, il est conseillé de consulter le livre de Cardona et Ley (*Photoemission in solids*, 1978), ou encore paru plus récemment, celui de Briggs et Grant (*Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2003).



### III.3 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse en phase gazeuse permettant de détecter et d'identifier des molécules par la mesure de leur masse. Son principe réside dans la séparation des espèces en fonction de leur rapport  $m/z$ ,  $m$  étant la masse de l'entité et  $z$  sa charge électrique. Différents types d'analyseurs permettent d'effectuer cette séparation comme le TOF (pour *Time of Flight*), l'analyseur à secteur magnétique ou encore l'analyseur quadrupolaire (le plus couramment utilisé). Quel que soit le type de spectromètre utilisé, l'ionisation de la molécule est nécessaire afin de la rendre « réceptive » aux champs électromagnétiques dans le but de la détecter. Une chambre d'ionisation est donc placée à l'entrée de l'analyseur. Là encore plusieurs options existent pour ioniser une molécule ou un atome, mais dans la majorité des cas, cette étape se fera par bombardement électronique dans une gamme d'énergie parfois paramétrable allant de quelques eV à plusieurs centaines d'eV. La détection de la molécule se fait généralement par amplification du signal électrique produit par la collision à l'aide d'un channeltron.

Dans le contexte de notre étude, cette technique a été utilisée pour connaître les espèces qui composent le précurseur ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ) en phase gaz par exemple mais elle est peut aussi être couplée à des dispositifs de traitement thermique contrôlés afin d'étudier les phénomènes de désorption induits par un recuit. Le principe de cette technique baptisée TPD (pour *Temperature Programmed Desorption*) consiste à placer un spectromètre de masse au plus près de la surface de l'échantillon. Cet échantillon est alors soumis à un traitement thermique (une montée en température à vitesse constante), tandis que le spectromètre suit en temps réel l'évolution des signaux d'intérêt.

Ce type de dispositif a été mis à notre disposition dans son laboratoire par le professeur Gian Andrea Rizzi du département de chimie à l'université de Padoue. Dans cet appareillage, l'échantillon est maintenu dans l'ultra haut vide par deux filaments de tungstène qui assurent le transfert thermique pour les phases de refroidissement à température cryogénique, mais aussi la conduction des électrons permettant de chauffer l'échantillon par effet Joule. Ce dispositif a l'avantage de réduire les surfaces sujettes au dégazage à proximité de l'échantillon pendant les phases de traitement thermique. Le nez du spectromètre peut ainsi approcher à moins d'un millimètre de la surface étudiée ce qui confère à l'ensemble une excellente sensibilité. Le système de chauffage est contrôlé par un système de régulation PID (*Proportionnel Intégral Dérivé*), ce qui permet de paramétrer à volonté la vitesse de la rampe de température. La prise de température s'effectue directement sur l'échantillon pour une précision optimale. De plus, le dispositif est équipé d'une

source de rayons X et d'un spectromètre à électrons afin de pouvoir contrôler l'état des surfaces par photoémission.

## **Chapitre IV - Compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu**

## IV.1 L'étape de physisorption

Dans l'ensemble du chapitre qui va suivre, le Langmuir (L) a été utilisé comme unité de base pour quantifier l'exposition aux molécules des substrats et donc tenter de quantifier les adsorbats réalisés à température cryogénique. En toute rigueur, cette mesure est tout à fait valable pour comparer des quantités adsorbées obtenues dans des conditions expérimentales similaires, c'est à dire sur un dispositif unique en utilisant toujours les mêmes instruments de mesure. Or, ce travail ayant donné lieu à diverses collaborations, il faut prendre cette mesure avec précautions, particulièrement lorsqu'il s'agit de comparer des résultats acquis sur des dispositifs expérimentaux différents. Les mesures sont donc à prendre en tant qu'ordre de grandeur. Une remarque similaire peut s'appliquer à la mesure de la température.

### IV.1.1 Purge du précurseur

Les précurseurs utilisés pour la réalisation des dépôts sont généralement stockés dans un flacon à pression atmosphérique et température ambiante sous la forme d'une poudre. Au sein même du flacon coexiste la phase gazeuse et solide du précurseur. La pression partielle du précurseur au sein du flacon est définie par la pression de vapeur saturante de ce dernier (dans le cas de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , elle vaut environ 10 Pa à température ambiante [83]). Le précurseur n'est donc pas utilisable en l'état, puisqu'il est mélangé aux molécules de l'air ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , ...), avec la possibilité pour ces espèces indésirables de s'adsorber à température cryogénique pendant la phase d'exposition. Il est donc nécessaire de supprimer (ou du moins de réduire) la quantité de ces espèces afin de maximiser la pureté du précurseur en phase gazeuse au moment de l'exposition.

Le précurseur est donc introduit dans une ampoule qui supporte l'ultra-vide que l'on connecte à la rampe de gaz du dispositif expérimental (cf. section II.2.2.2). Le système de pompage de la rampe permet de purger l'ampoule à travers une vanne qui est ouverte pendant les phases de purge et fermée pendant les phases d'exposition. L'une des premières études réalisées fût donc l'analyse par spectrométrie de masse des espèces gazeuses introduites dans la chambre principale en fonction de la procédure de purge utilisée.

Deux types de procédures de purge ont été testées, l'une utilisant un pompage primaire et l'autre un pompage secondaire. Les espèces constituant la « pollution » du précurseur ont été sélectionnées à partir d'un spectre de masse sur l'intervalle [0-60] u.m.a, à partir d'un précurseur non purgé.

L'intensité de chaque pic a été mesurée en soustrayant les signaux correspondant au vide résiduel de la chambre principale de ceux mesurés pendant l'exposition au gaz. Ainsi, il a été établi que les masses 44 (CO<sub>2</sub>), 32 (O<sub>2</sub>), 28 (CO et N<sub>2</sub>) et 18 (H<sub>2</sub>O) sont les principales contributions qui apparaissent lorsque le précurseur n'est pas purgé. La signature de la présence d'hexacarbonyle de molybdène a été choisie à 98 uma, qui correspond au signal de l'atome de molybdène isolé. C'est le signal le plus intense parmi l'ensemble des contributions liées à la présence de cette molécule (voir section IV.2.1.2 pour de plus amples explications).

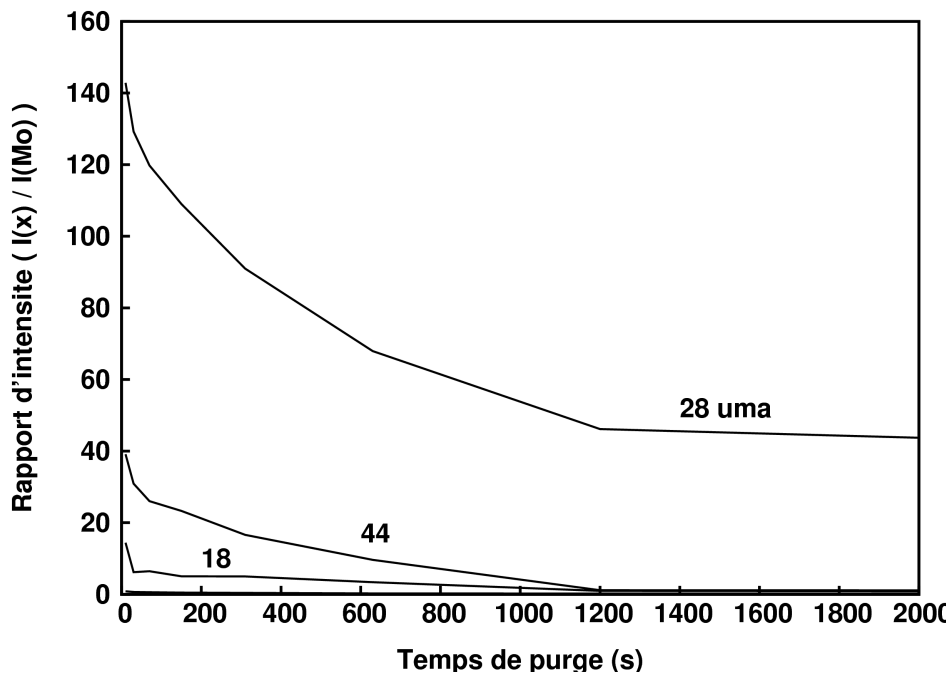
Différents temps de purge ont ensuite été réalisés (10, 20, 40, 80, ..., 640, 1280 secondes), tout d'abord avec une pompe à palette. Entre chaque phase de purge, une exposition a été réalisée à 1.10<sup>-5</sup> Pa dans la chambre principale et les signaux des différentes espèces associées à la « pollution » ont été enregistrés. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 36 en traçant le rapport d'intensité entre les signaux des espèces polluantes et celle du signal de molybdène et en considérant que chaque nouveau temps de purge s'additionne aux précédents.

Pour 10 s de purge les signaux liés aux espèces « polluantes » dominent largement le spectre (sauf pour le signal du dioxygène déjà très bas) mais elles diminuent de manière logarithmique au fur et à mesure que le temps de purge augmente. Pour un temps de purge total supérieur à 20 minutes, leur contribution tend vers 1 pour les masses 18 et 44, vers 0 pour la masse 32 et vers 45 pour la masse 28. Cette contribution importante de la masse 28 est attribuée à la décomposition de Mo(CO)<sub>6</sub> dans la chambre de ionisation du spectromètre qui génère la production de molécules carbonyles selon la réaction :



la détection du molybdène est donc nécessairement accompagnée de la détection de la molécule carbonyle dans un rapport d'intensité ici établi.

L'utilisation d'une pompe turbo-moléculaire pour le pompage du précurseur n'apporte pas de diminution significative des concentrations limites liées à la présence des espèces constituant la « pollution ». Cependant, ces taux limites sont atteints après des temps de purge nettement plus courts, de l'ordre de 10 secondes.



*Figure 36: évolution des rapports d'intensité des masses 44 ( $CO_2$ ), 32 ( $O_2$ ), 28 ( $CO$  ou  $N_2$ ), 18 ( $H_2O$ ) par rapport à l'intensité du signal du molybdène isolé (98 amu) en fonction du temps de purge réalisé avec une pompe à palette*

Cette expérience montre clairement que le temps de purge nécessaire à l'obtention d'un précurseur à l'état gazeux de bonne pureté est dépendant du système de pompage utilisé. Elle ne permet pas d'établir les pressions partielles des différentes espèces en présence mais simplement de donner un seuil au delà duquel le pompage du précurseur devient inutile. Dans l'ensemble des expériences qui sont présentées plus avant, la procédure de purge du précurseur a été réalisée avec une pompe turbo-moléculaire pendant au moins une minute et a été suivie d'une exposition rapide du substrat au précurseur.

### **IV.1.2 Température d'adsorption et réversibilité de la réaction**

Parmi les questions préliminaires qui se posent avant de tenter d'élaborer des structures, deux sont particulièrement importantes :

- quelle est la température limite d'adsorption du précurseur sur le substrat?
- la réaction d'adsorption est-elle parfaitement renversable ; en d'autres termes, la désorption des molécules adsorbées est-elle totale lors d'une remontée en température ?

#### **IV.1.2.1 Cas ou la réversibilité est observée**

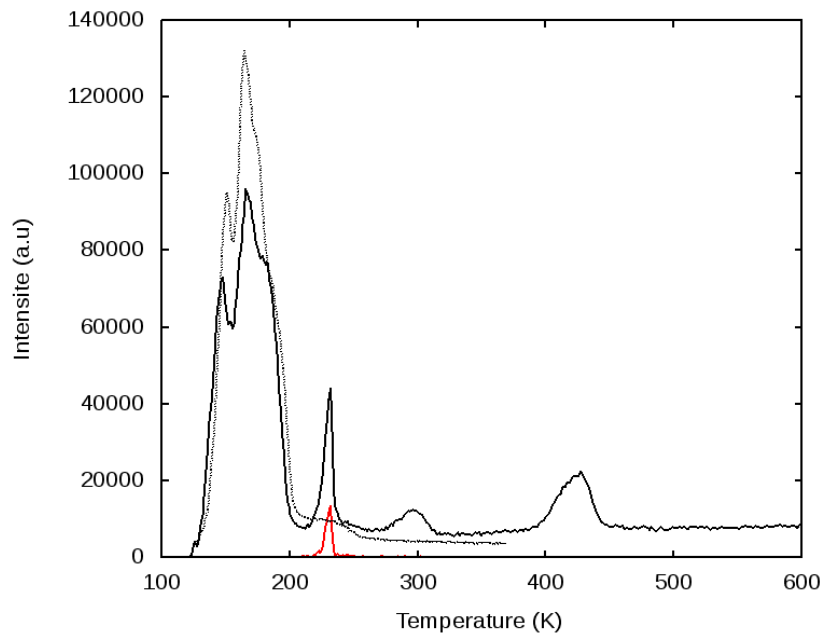
Dans le cas de  $W(CO)_6$  et  $Mo(CO)_6$ , des expériences d'adsorption ont été réalisées sur différents

substrats et suivies par photoémission. Parmi les surfaces testées, citons une surface de silicium (111), du SiO<sub>2</sub> natif, du SiO<sub>2</sub> dopé avec du potassium, du graphite pyrolytique (HOPG) et des surfaces de TiO<sub>2</sub> monocristalline (rutile), en couches minces (anatase, rutile ou amorphe). Dans tous les cas de figures, le suivi par photoémission de la croissance du dépôt a montré un mode de croissance de type Frank-van der Merwe (2D), au moins pour la complétion des deux premières couches moléculaires (cf figure 19). Après retour à température ambiante, aucune trace de tungstène ou de molybdène n'a pu être détectée par photoémission et les quantités d'oxygène et de carbone sont revenues aux valeurs mesurées avant l'adsorption des molécules, ce qui suggère une renversabilité totale de la réaction de physisorption.

#### ***IV.1.2.2 Le cas spécifique de Mo(CO)<sub>6</sub> adsorbé sur Cu(111)***

Les expériences présentées dans cette section ont été réalisées à l'université de Padoue. Elles portent essentiellement sur la désorption programmée en température de Mo(CO)<sub>6</sub> sur une surface de cuivre (111). Les détails du dispositif expérimental sont fournis dans la section III.3.

Le profil de désorption de la molécule Mo(CO)<sub>6</sub> adsorbée à une température de 123 K sur une surface de cuivre (111) préalablement nettoyée par plusieurs cycles de bombardement ionique à l'argon (1 keV, 30 min) et recuite à 820 K pendant 1h a ainsi été établi. La détection des espèces pré-sélectionnées (CO et Mo(CO)<sub>6</sub>) est réalisée pendant la montée programmée en température qui suit une rampe de 2 K.s<sup>-1</sup>. Pour la détection de Mo(CO)<sub>6</sub>, une étude préalable par spectrométrie de masse de la phase gaz du précurseur a permis d'établir que le signal le plus intense parmi l'ensemble des fragments détectés de la molécule, hormis celui du molybdène isolé, était celui correspondant à Mo(CO)<sub>3</sub> (182 amu). Pour la suite des expériences et afin d'optimiser la sensibilité de l'analyse pour ce dispositif expérimental, cette masse a été choisie comme marqueur de la présence de la molécule non décomposée en phase gazeuse. Le suivi du CO est relatif aux résidus volatiles issus de la décomposition du précurseur. Ces premiers résultats sont présentés dans la figure 37.



*Figure 37: en traits pleins, la courbe de désorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur une surface de cuivre (111) adsorbé à 123 K : en rouge le signal de la molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  (182 amu) et en noir le signal de CO (28 amu). En pointillés noirs est présentée la courbe de désorption du CO adsorbé seul à la même température*

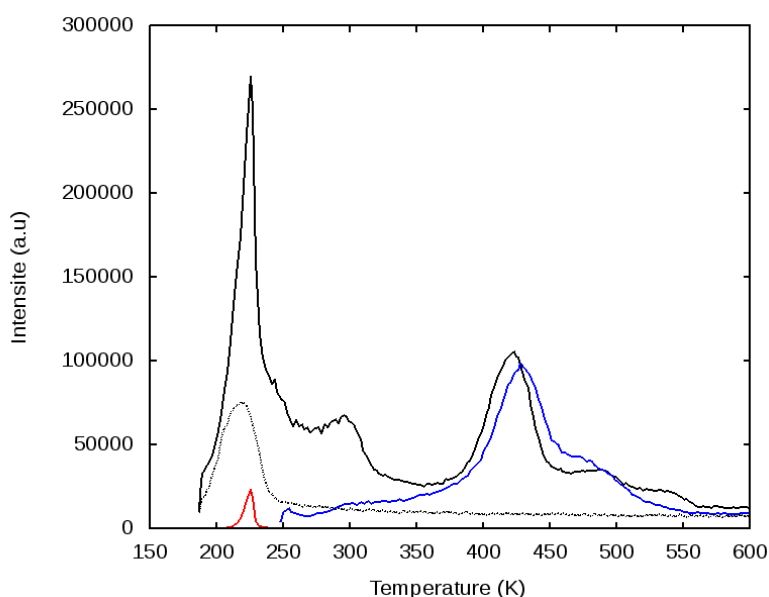
En ce qui concerne le signal de  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ , un seul pic de désorption est observé à 232 K (en rouge sur la figure 37). Il correspond à la température de désorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  de la surface, ce qui signifie que l'adsorption est en partie renversable. Le profil de désorption du CO (en noir) apparaît plus complexe, présentant différents pics de désorption dans une large gamme de température : entre 123 et 200 K une désorption importante de CO est caractérisée par un profil très spécifique formé de trois pics successifs à 149, 167 et 186 K. Ce profil est très similaire à celui correspondant à la désorption de CO adsorbé sur la surface de cuivre (cf. fig. 37), ce qui semble mettre en évidence la co-adsorption de CO et de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur la surface dans les conditions de l'expérience. La présence des carbonyles adsorbés pourrait provenir en partie du gaz résiduel de la chambre principale qui viendrait s'adsorber sur la surface pendant la phase de descente en température (la pression résiduelle est faible, mais le temps d'exposition assez long). Néanmoins, l'hypothèse la plus probable est une contamination au CO de la rampe d'injection du gaz précurseur du fait d'une décomposition partielle de celui-ci dans l'ampoule de stockage.

Pour de plus hautes températures, le signal du CO présente un pic à 232 K qui accompagne la désorption du précurseur, puis deux pics à environ 300 et 430 K. Dans la mesure où les molécules non décomposées désorbent à plus basse température, ces deux signaux peuvent être associés à la décomposition thermique de sous-espèces chimisorbées. Cette hypothèse suggère que la réaction de



physisorption n'est pas totalement renversable et qu'il existe donc des résidus de molybdène sur la surface après le traitement thermique, ce qui a été vérifié par photoémission (cf. fig. 39).

Afin de supprimer la co-adsorption de CO sur la surface, des expositions ont été réalisées à 193 K, c'est à dire à une température légèrement inférieure à celle de la température de désorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , mais au dessus de la température de désorption du CO (cf. figure 37). Les résultats présentés sur la figure 38 montrent une diminution importante de la quantité de groupes CO adsorbés à cette température mais une co-adsorption persiste toujours même à des températures juste inférieures à la température d'adsorption/désorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . En ce qui concerne la courbe relative à la décomposition de la molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbée à 193 K, les pics de désorption à 300 et 430 K sont toujours présents et deux nouvelles contributions sont détectées à 490 et 540 K pouvant correspondre à la décomposition de fragments qui n'apparaissent pas pour une température d'adsorption de 123 K. Pour une exposition de molécules à 248 K, c'est à dire à une température supérieure à la température de désorption du précurseur (en bleu sur la figure 38), il est intéressant de remarquer que les pics de CO liés à la décomposition de sous-espèces subsistent, ce qui suggère que des espèces s'adsorbent sur la surface même au delà de la température de physisorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

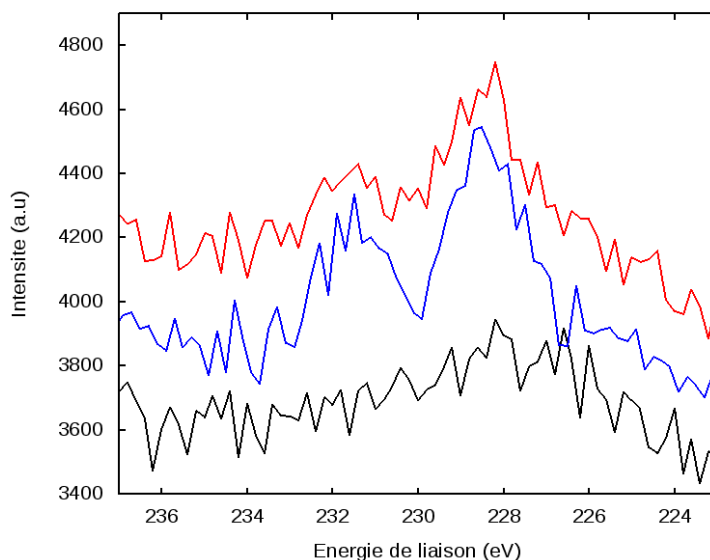


*Figure 38: en noir (masse 28) et rouge (masse 182), les profils de désorption de 10 L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé sur  $\text{Cu}(111)$  à 193 K. En pointillés noirs, la désorption de 10L de CO adsorbé à la même température, puis en bleu le signal du CO pour 10L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  exposés à 248 K*

La présence du molybdène sur la surface de l'échantillon résultant d'adsorptions réalisées à 193 et 248 K est clairement démontrée par photoémission (pics à 228,5 et 231,6 eV) mais en moindre quantité pour le dépôt réalisé à 248K (cf. figure 39). Comme aucun signal lié au molybdène n'est

détecté en TPD lors de la montée en température pour le dépôt réalisé à 248K (figure 38), il est possible d'en déduire que les espèces adsorbées à cette température sont toutes chimisorbées sur la surface, annihilant l'aspect renversable de l'adsorption. Cette observation, très spécifique à la surface de cuivre, pourrait s'expliquer par une activité catalytique importante de ce métal sur la réaction de dissociation de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , et ce, à des températures à peine supérieures à la température de physisorption des molécules. Au vu des quantités déposées à 248K (plus faibles que pour une adsorption à 193K), il est possible de supposer que la décomposition et donc l'adsorption du précurseur ne se fait pas sur la totalité de la surface, mais plutôt sur des sites d'adsorption privilégiés tels que les marches vicinales par exemple.

En conclusion, l'adsorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur une surface de cuivre Cu(111) met manifestement en jeu des processus complexes. La désorption de molécules à base de molybdène observée à 232 K est dépendante de la température d'adsorption et peut être associée à un processus renversable de physisorption du  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur cette surface. Malgré tout, après retour à température ambiante, une faible quantité de molybdène est détectable en photoémission ce qui indique que le processus est partiellement irréversible, probablement lié à un phénomène de chimisorption de certaines espèces à base de molybdène. La désorption de CO dans l'intervalle de température allant de 250 à 600 K est associée à la décomposition de ces espèces chimisorbées.



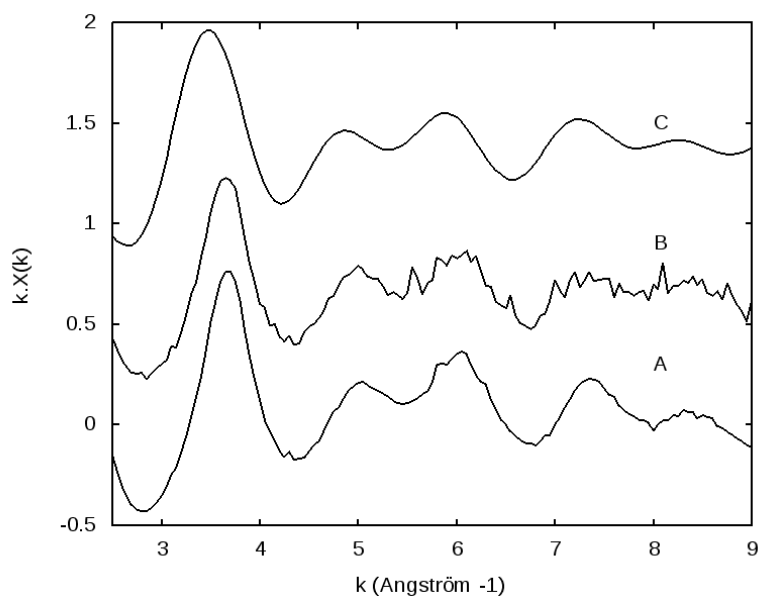
*Figure 39: spectres XPS de la région correspondant à la contribution Mo3d (3/2 et 5/2) du molybdène. En noir est tracé le cas de la surface de cuivre sans dépôt et en bleu et rouge des dépôts de 30L réalisés à 193 et 248K respectivement*

### **IV.1.3 Impact du processus de physisorption sur la structure moléculaire du précurseur.**

L'EXAFS est une technique d'analyse par absorption de rayons X très bien adaptée pour explorer l'environnement atomique d'un élément spécifique (cf section III.2.1). Le phénomène de physisorption des molécules précurseurs a été appréhendé à l'aide de cette technique afin de mieux comprendre les processus à l'échelle moléculaire durant cette étape précédant l'écriture lithographique. Deux systèmes ont été étudiés :  $W(CO)_6/Si(111)$  au seuil  $L_3$  du tungstène (10207 eV), puis  $Mo(CO)_6/Cu(111)$  au seuil K du molybdène (20000 eV) suite à l'étude TPD démontrant le caractère spécifique de ce système.

#### ***IV.1.3.1 Cas de $W(CO)_6/Si(111)$***

Les détails du dispositif expérimental sont donnés dans la section III.2.1. En ce qui concerne la préparation du substrat, la surface de silicium (111) a été décapée par bombardement ionique à l'argon (2 keV, 10 mA) pendant 30 minutes afin d'enlever la majeure partie de la couche d'oxyde natif ainsi que les autres contaminants de surface. Pour finaliser le nettoyage et réorganiser la surface, un flash thermique de quelques minutes à 1170K a été réalisé. Après ces traitements, l'espèce carbone n'est plus détectable par spectroscopie Auger et de l'oxygène subsiste à l'état de traces. La procédure d'adsorption suit les étapes habituelles de purge du précurseur détaillées dans la section IV.1.1 après avoir vérifié leur validité pour cette molécule. Un dépôt de 100 L a été réalisé à une température d'adsorption de 100K puis analysé par EXAFS à cette même température. Parallèlement, une pastille de poudre du précurseur (d'environ un millimètre d'épaisseur) a été préparée en compressant la poudre entre deux feuilles de kapton dans le but de réaliser une mesure en transmission. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure 40.



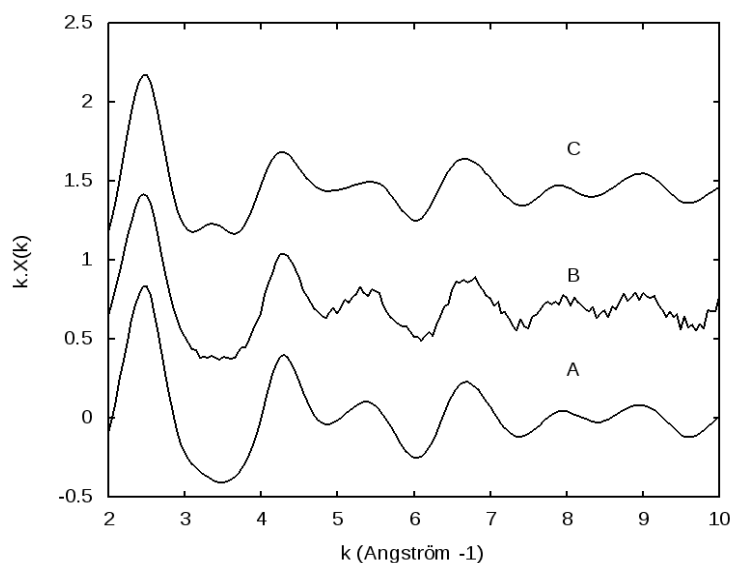
*Figure 40: spectres EXAFS de la poudre du précurseur analysée en transmission (A), d'un dépôt de 100L de  $W(CO)_6$  déposé sur Si(111) à 100 K (B) et de la simulation numérique du signal EXAFS à partir de la structure connue de  $W(CO)_6$  avec le programme FEFF8 (C)*

Sur cette figure, la similitude des oscillations pour chaque expérience est flagrante, ce qui prouve que l'environnement local de l'atome de tungstène au sein de la molécule adsorbée sur une surface de silicium est identique à celui que l'on trouve pour la poudre de ce composé. Cette observation va dans le sens d'interactions faibles entre les molécules et le substrat puisque ce dernier ne semble induire aucune modification de la structure moléculaire de  $W(CO)_6$ . De plus, les similarités entre la simulation numérique et les expériences confirment que la molécule n'est pas sensiblement modifiée par l'impact des rayons X durs utilisés pour l'analyse ( $\sim 10$  keV). Après retour à température ambiante par une rampe d'environ  $1 \text{ K.min}^{-1}$ , aucune trace de tungstène n'est détectée sur la surface de silicium. Il est donc possible d'affirmer que les molécules sont simplement physisorbées sur la surface (111) de silicium sans aucune modification de leur structure et que la réaction semble totalement renversible (dans la limite de la sensibilité du dispositif expérimental).

#### **IV.1.3.2 Cas de $Mo(CO)_6/Cu(111)$**

La surface de cuivre Cu(111) a été décapée par bombardement ionique à l'argon (0,8 keV, 10 mA) pendant 20 minutes afin d'éliminer la couche de contamination de la surface. Un traitement thermique est ensuite réalisé à 670K pendant 10 minutes. La propreté et la cristallinité de la surface a été vérifiée à travers l'obtention d'un cliché LEED (Low Energy Electron Diffraction) caractéristique de la surface (111) du cuivre très bien résolu et sans fond continu. La procédure pour la mesure en transmission de la poudre est identique à celle de  $W(CO)_6$ . Les résultats sont présentés

sur la figure 41.



*Figure 41: spectres EXAFS de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sous forme de poudre mesuré en transmission (A), de 100L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé à 100K sur une surface de cuivre (111) (B) et de la simulation numérique du signal EXAFS établi à partir de la structure connue de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (C).*

Comme pour le système  $\text{W}(\text{CO})_6/\text{Si}(111)$ , aucune modification de la structure moléculaire de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  n'est observée pendant la phase d'adsorption à 100K sur une surface de cuivre  $\text{Cu}(111)$  et l'exposition à des rayons X durs (20 keV) n'induit pas de décomposition de la molécule. Par ailleurs, après retour à température ambiante, aucune trace de molybdène n'est détectable sur la surface de cuivre par EXAFS.

L'adsorption de la molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  a été tentée à 240 K afin de reproduire l'expérience de TPD présentée dans la section IV.1.2.2 mais, là encore aucun signal lié à la présence du molybdène n'a pu être détecté. Il est, cependant, tout à fait envisageable que, dans ces deux cas, le taux de recouvrement en molybdène de la surface soit si faible que la sensibilité de la détection ne soit pas suffisante pour détecter les espèces adsorbées.

Comme pour  $\text{W}(\text{CO})_6/\text{Si}(111)$ , dans le cas du système  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Cu}(111)$ , l'essentiel du signal correspondant à un dépôt de 100 L est relatif à des molécules dont la structure est parfaitement similaire à celle de la poudre. Bien que l'on ne puisse pas totalement exclure qu'une partie des espèces réagissent chimiquement avec le substrat pour laisser des traces (indétectable en EXAFS) à température ambiante, il est possible d'affirmer que les interactions entre les molécules et le substrat sont, pour la plupart, de très faible intensité. Le processus d'adsorption à température cryogénique est donc largement dominé par un processus réversible de physisorption.

Ce qui peut apparaître surprenant dans les résultats discutés ci-dessus, c'est que l'exposition

prolongée aux rayons X durs ne conduit pas, ou très peu, à la décomposition des molécules alors que cette analyse génère l'émission de photo-électrons de basse et moyenne énergie (de 0 à 500 eV) dont l'efficacité dans le processus de décomposition de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sera démontrée plus avant dans ce manuscrit (cf. section IV.2.1.2). L'explication tient au fait que le nombre de photo-électrons émis de la surface n'est pas suffisant pour induire la décomposition des molécules dans l'intervalle de temps imparti à l'analyse.

## IV.2 Décomposition et chimisorption

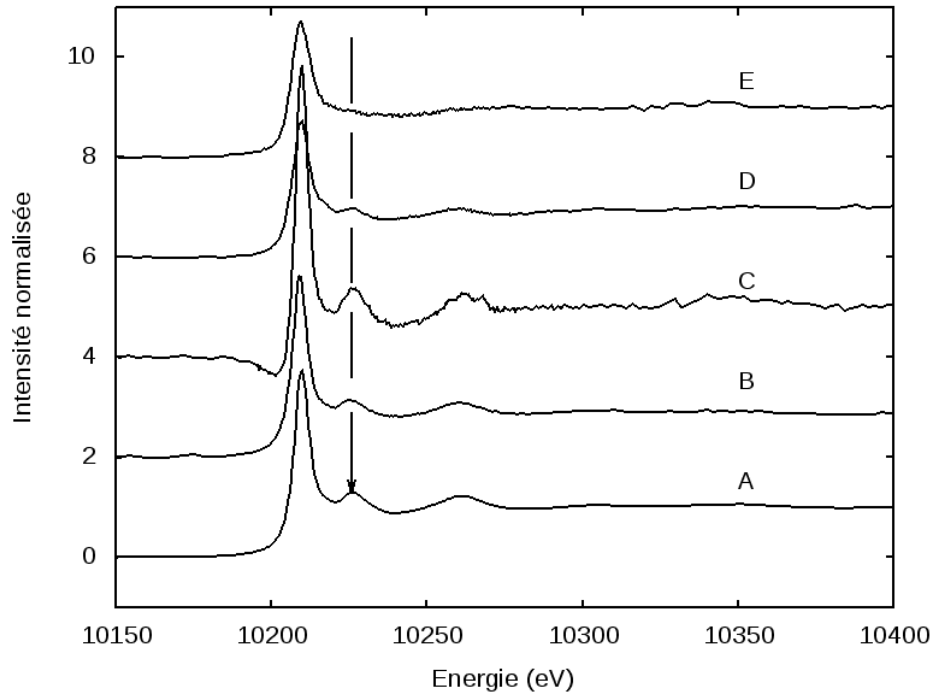
### IV.2.1 Le processus d'électro-décomposition

#### IV.2.1.1 Décomposition pour des énergies de quelques centaines d'eV.

L'absorption X (XANES/EXAFS) a aussi été utilisée pour explorer les effets du bombardement électronique sur les films moléculaires adsorbés sur les surfaces (111) du cuivre et du silicium. Le canon monté sur le dispositif Auger OMICRON, placé au centre de l'analyseur CMA, a ainsi été utilisé comme source d'électrons pour irradier les molécules. Placé à une distance de 6 centimètre de la surface de l'échantillon, il génère, sur celui-ci, un spot estimé à environ 3 millimètres de diamètre. Ce canon permet de faire varier la tension d'accélération des électrons d'une centaine d'eV à 3 keV. Différentes énergies d'accélération (0,2, 0,4 et 1 keV) ont ainsi pu être sélectionnées pour étudier la décomposition des molécules adsorbées résultant d'une exposition à 10L de  $W(CO)_6$  ou  $Mo(CO)_6$  à 100 K. Afin de maximiser la dose d'électrons pour l'irradiation des molécules, nous avons choisi de fixer le courant du filament dans sa limite supérieure pour chacune des tensions d'accélération utilisées (2,35 A). Cependant, comme la tension d'extraction des électrons est dépendante de la tension d'accélération, il en résulte un courant d'émission qui n'est pas indépendant de l'énergie des électrons : la dose d'électrons primaires n'est donc pas identique pour chacune des expériences de décomposition. Cependant, il est possible d'estimer très grossièrement les différentes doses d'électrons primaires reçues par le substrat à partir du courant d'émission et de la taille du spot maintenue constante. Celles-ci sont respectivement estimées à 3, 1,5 et 1  $mC.cm^{-2}$  pour les tensions d'accélération de 1, 0,4 et 0,2 keV.

##### IV.2.1.1.1 Système $W(CO)_6/Si(111)$

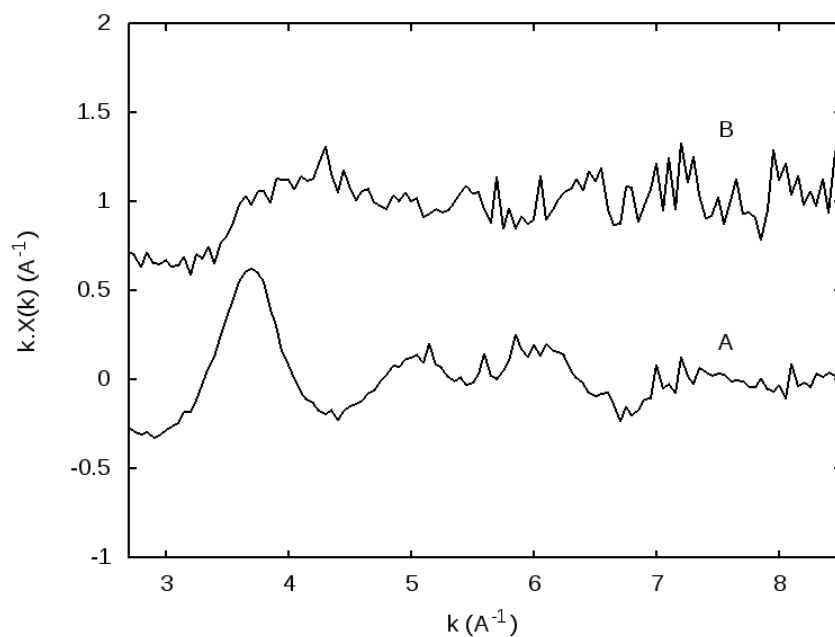
La figure 42 présente les modifications engendrées par l'irradiation électronique sur le résultat d'une exposition de 10L de  $W(CO)_6$  à 100K sur Si(111). La modification la plus évidente est la disparition de la première oscillation située juste après le seuil d'absorption (pointée par la flèche) ; cette disparition est totale pour un bombardement réalisé à 1 keV. Cependant, la dose d'électrons primaires est plus importante à 1 keV que pour les autres configurations, et génère, en outre, l'émission d'un plus grand nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés que pour des électrons de plus basse énergie. La somme des électrons reçus et émis par la surface est donc plus importante à 1 keV, ce qui influe certainement sur les processus de décomposition de  $W(CO)_6$ .



*Figure 42: spectres d'absorption du seuil  $L_3$  du tungstène de  $W(CO)_6$  sous forme de poudre mesuré en transmission (A), et signaux SEXAFS enregistrés à partir d'une exposition de 10L de  $W(CO)_6$  sur Si(111) à 100K (B) puis irradiés 1 minute par des électrons de 200 (C), 400 (D) et 1000 eV (E)*

L'extraction du signal EXAFS du spectre E de la figure 42 permet d'obtenir le signal B de la figure 43. La comparaison de ce signal sur l'intervalle  $k \in [3-8]$  avec celui des molécules simplement physisorbées sur le silicium (fig. 43 A) montre une perte quasi totale des oscillations liées à la structure moléculaire du  $W(CO)_6$ . Globalement ces signaux sont très bruités, notamment dans le cas des molécules irradiées. Cela s'explique par la combinaison de plusieurs facteurs : la faible quantité de molécules sur la surface (10L); le fait que le signal soit partiellement brouillé par des pics de diffraction liés à la cristallinité du silicium, ce qui exige un traitement post-acquisition et donc la perte d'une partie du signal ; une très faible amplitude des oscillations. En ce qui concerne le  $W(CO)_6$ , la qualité du signal ne permet d'extraire aucune information fiable sur l'environnement atomique du tungstène après irradiation électronique, si ce n'est que la structure de départ est perdue.

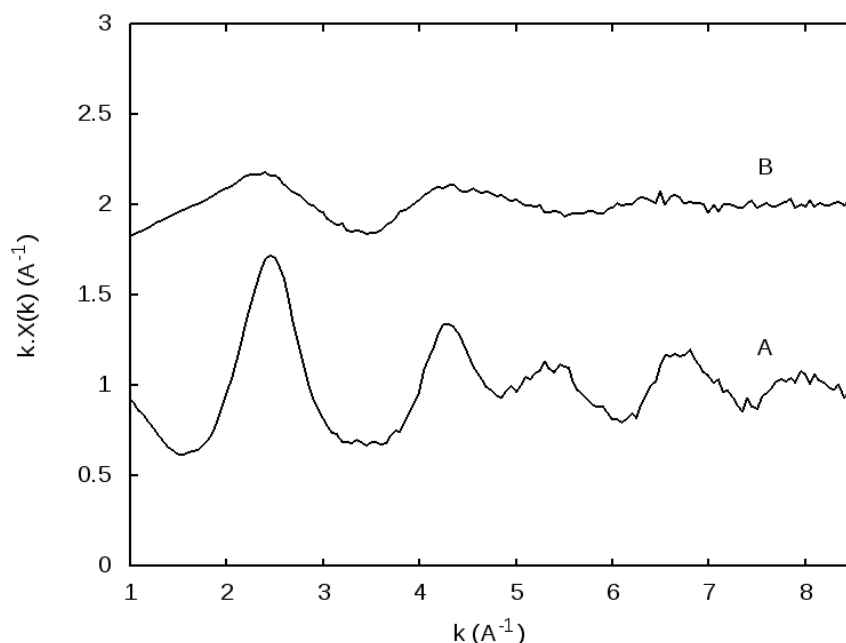




*Figure 43: signaux EXAFS de 10L de  $W(CO)_6$  adsorbés à 100 K sur Si(111) (A) puis irradiés par des électrons de 1 keV pendant 1 minute (B)*

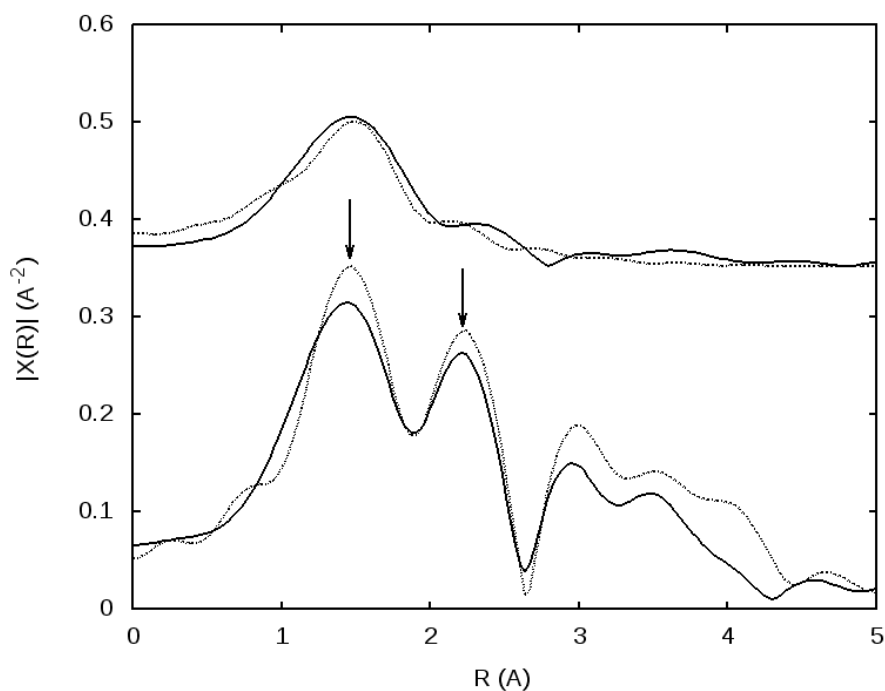
#### **IV.2.1.1.2 Système $Mo(CO)_6/Cu(111)$**

Une expérience de décomposition de molécules adsorbées a été entreprise pour le système  $Mo(CO)_6/Cu(111)$ . Un des intérêts de cette étude réside dans le fait que  $Mo(CO)_6$  présente des oscillations assez marquées. De plus, pour ce système, il est possible de s'affranchir des pics de diffraction en travaillant sur le seuil K du molybdène (20 keV).



*Figure 44: signaux EXAFS enregistrés à partir de 10L de Mo(CO)<sub>6</sub> déposés à 100 K sur Cu(111) (A) puis irradié par des électrons de 1 keV pendant 1 minute (B)*

Le signal EXAFS obtenu à partir d'exposition de 10L de Mo(CO)<sub>6</sub> sur une surface Cu(111) refroidie à 100K est présenté sur la figure 44 (A). Sur cette figure, le signal obtenu après une irradiation d'une minute par des électrons de 1 keV est également présenté (B). Les oscillations sont assez amples et assez peu bruitées permettant d'extraire des oscillations dans les deux cas. Les modifications engendrées par l'irradiation électronique sont assez nettes et il est évident que la structure initiale de la molécule est perdue. Afin de remonter à une structure, la méthodologie en EXAFS consiste à émettre des hypothèses structurales sur l'environnement atomique du molybdène en s'appuyant sur la transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS qui donne une idée du nombre de premiers voisins et de leur distance par rapport à l'atome absorbeur. Les TFs des signaux de la figure 44 sont présentées figure 45.



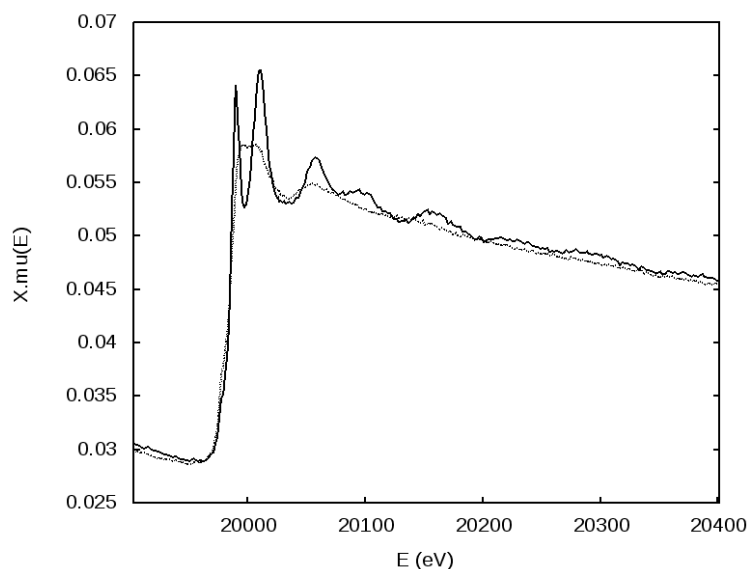
*Figure 45: transformées de Fourier des signaux EXAFS de 10 L de Mo(CO)<sub>6</sub> physisorbés sur une surface de cuivre (111) avant (en bas) et après (en haut) une irradiation électronique de 1 keV. En pointillés sont indiquées les simulations numériques réalisées avec le programme FEFF8*

Sur cette figure, deux flèches pointent les deux contributions principales obtenues pour Mo(CO)<sub>6</sub> physisorbé sur le cuivre. La première correspond aux premiers voisins, c'est à dire aux six atomes de carbone coordonnés au molybdène ; la seconde correspond aux six atomes d'oxygène linéairement coordonnés aux atomes de carbone. Cette dernière contribution est marquée par l'exaltation du phénomène de diffraction lié à la structure linéaire de l'enchaînement Mo-C-O ; ce phénomène est dénommé en anglais « focusing effect » [84]. D'autres contributions apparaissent et peuvent correspondre à des parcours de diffusions multiples du photo-électron (par exemple : Mo-C-O-C, Mo-C-O-Mo...). La lecture des distances ne correspond pas à la réalité ( $1.47 \pm 0.02$  Å pour le carbone et  $2.21 \pm 0.03$  Å pour l'oxygène), puisque les déphasages induits par la nature de l'élément lors du phénomène de diffraction ne sont pas intégrés. La prise en compte de ces déphasages à l'aide du programme de simulation FEFF8 ramène aux distances connues de la littérature, c'est à dire 2.06 Å pour la distance Mo-C et 3.22 Å pour la distance Mo-O.

La TF correspondant au signal acquis après irradiation électronique ne montre plus qu'une seule contribution à environ  $1.46 \pm 0.02$  Å qui ne peut correspondre qu'à des atomes de faible encombrement stérique (dans notre cas, le carbone ou l'oxygène). La simulation à l'aide de FEFF8 donne un nombre de premiers voisins égal à  $3 \pm 0,3$  atomes situés à une distance de  $2,15 \pm 0,02$  Å. Les données ne permettent pas de trancher entre la contribution d'un atome d'oxygène et celle d'un

atome de carbone, mais, en moyenne le nombre de premiers voisins semble être passé de six à trois, ce qui suppose une perte de plusieurs groupements carbonyles à l'échelle de la molécule. Il faut aussi noter qu'aucun ordre ne semble émerger au delà des premiers voisins de l'atome absorbeur, ce qui suggère que la coordination linéaire des atomes Mo-C-O est perdue et que le dépôt formé après irradiation se présente plutôt sous une forme amorphe. Après irradiation électronique, la structure de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  est donc perdue du fait de la perte de groupements carbonyles, mais aussi par la disparition de la structure linéaire Mo-C-O.

Le dépôt ainsi obtenu est stable après retour à température ambiante, tandis que les zones non irradiées par les électrons sont dépourvues de molybdène. L'analyse des spectres d'absorption bruts permet de déduire la quantité de molybdène adsorbé sur la surface par la mesure du « saut au seuil », c'est à dire par la mesure de la différence d'intensité de l'absorption entre le signal avant et après le seuil d'absorption. Dans le cas d'un dépôt de 100L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbés à 100K sur Cu(111), figure 46, ce saut au seuil vaut à  $0,0292 \pm 0,0003$  pour le dépôt simplement physisorbé tandis qu'il est de  $0,0277 \pm 0,0003$  pour ce même dépôt irradié par les électrons. Le rapport de ces mesures permet d'établir un rendement supérieur à 95% entre la quantité de molybdène présente avant et après irradiation électronique. L'étape de bombardement n'induit donc pas (ou peu) de désorption des molécules de la surface de cuivre.



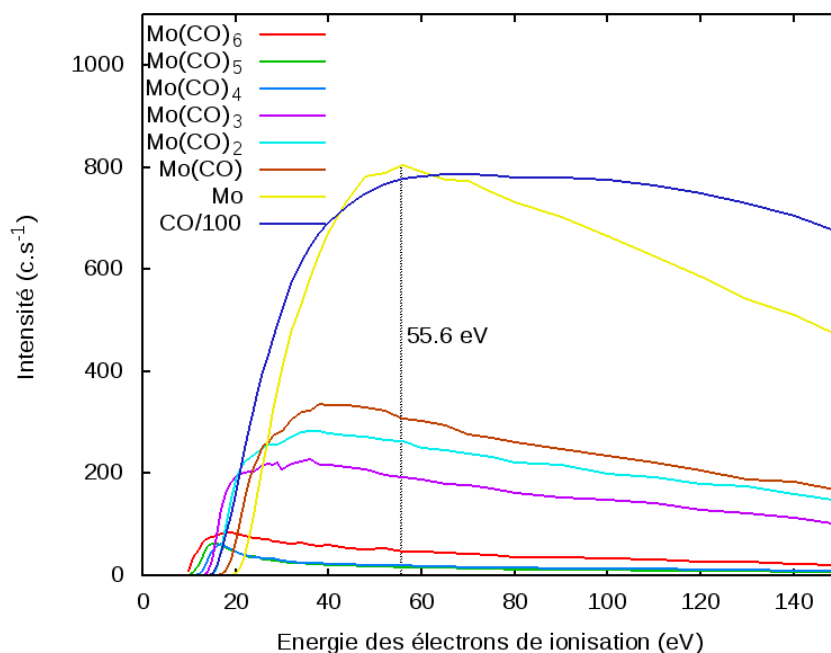
*Figure 46: spectres d'absorption bruts de 100L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  physisorbés à 100K sur Cu(111) (trait plein) puis bombardés pendant 1 minute avec des électrons de 1keV (pointillés)*

#### **IV.2.1.2 Décomposition à très basses énergies**

Dans cette section, est présentée une étude originale menée pour mieux appréhender la décomposition par les électrons de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en phase gazeuse dans la gamme d'énergie allant de 0 à 150 eV.

L'expérience consiste à utiliser la chambre d'ionisation du spectromètre de masse afin de décomposer les molécules, l'idée étant de faire varier l'énergie des électrons dans cette chambre et de suivre en parallèle l'évolution du nombre de fragments  $\text{Mo}(\text{CO})_{x<6}$  produit par l'impact électronique directement détectée par le spectromètre. Pour ce faire, le précurseur est d'abord purgé puis introduit dans la chambre principale via la vanne de fuite ; après une période d'une quinzaine de minutes, la pression au sein de la chambre est stabilisée à  $5.10^{-5}$  Pa. Outre l'énergie des électrons, l'ensemble des autres paramètres liés au détecteur et à la chambre d'ionisation restent fixes : le courant d'émission est réglé à 200 mA, la tension de cage à 8 V et la tension d'amplification du channeltron à 1,9 keV.

Le logiciel *Hidden Analytical* livré avec la tête *HAL301/HF* ne permet pas de paramétrer automatiquement la variation de l'énergie des électrons, c'est pourquoi cette opération a été effectuée à l'aide d'un programme informatique écrit spécifiquement pour le traitement des données acquises. Le résultat de ces expériences est présenté dans la figure 47. La mesure de chaque fragment a été réalisée à partir de son isotope le plus stable qui correspond au signal le plus intense, soit 266 u.m.a pour  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  puis 28 de moins pour chaque groupement carbonyle en moins (238 pour  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ , 210 pour  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ , ... et 98 pour le molybdène seul).



*Figure 47: évolution du nombre de fragments  $\text{Mo}(\text{CO})_x$  ( $0 < x < 6$ ) issus de la décomposition par les électrons de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en fonction de leur énergie. Le signal du carbonyle (bleu foncé) a été divisé par 100*

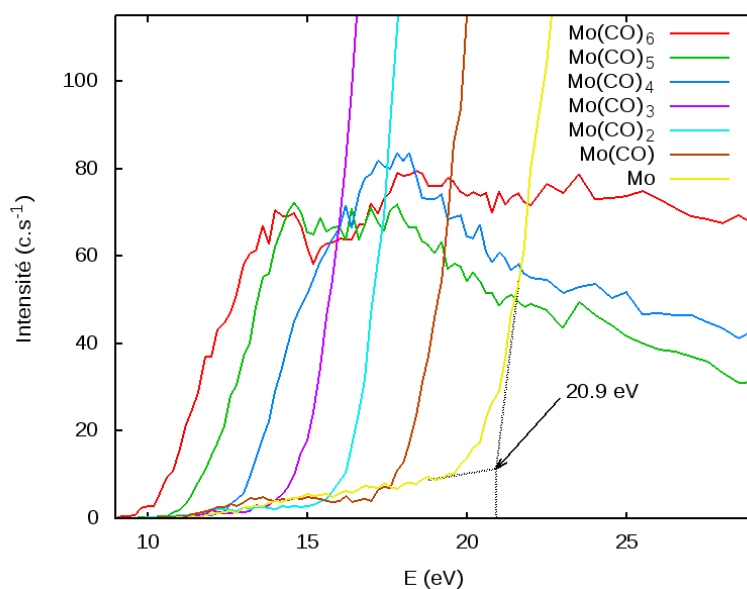
Sur la figure 47 l'apparition successive de chaque fragment dans l'intervalle [10, 20] eV se distingue clairement. Il est remarquable que l'ordre des apparitions est directement lié au nombre de carbonyles coordonnés à la molécule. Le premier fragment observé est  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , puis  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ , et ainsi de suite jusqu'à l'apparition de l'atome de molybdène isolé. Le carbonyle seul (masse 28) apparaît à partir de 14 eV, c'est à dire lorsque l'énergie des électrons est supérieure au potentiel de première ionisation de la molécule.

L'interprétation de l'évolution de ces intensités est compliquée, dans la mesure où elle est le résultat à la fois d'un processus de décomposition de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et d'un processus d'ionisation nécessaire à la détection. Malgré cela, trois régimes peuvent être distingués sur la figure 47 à partir de l'intensité des signaux détectés : les molécules à 6, 5, et 4 carbonyles restent dans une gamme d'intensité inférieure à 100 c.s<sup>-1</sup>, les fragments à 3, 2 et 1 carbonyles ne dépassent pas 300 c.s<sup>-1</sup> tandis que l'atome de molybdène isolé est détecté avec un maximum d'intensité à 800 c.s<sup>-1</sup>. La justification de ces différents régimes peut s'expliquer soit par le caractère non linéaire de la détection du spectromètre en fonction de la masse détectée, soit par un changement dans les processus de décomposition et/ou ionisation (ces deux processus pouvant être simultanés, cf. section I.3.2.1). La première justification peut être écartée puisque le constructeur du spectromètre donne une courbe de réponse plutôt linéaire pour la détection des molécules en fonction de leur masse. En supposant que la section efficace d'ionisation reste constante pour chaque fragments de la

molécule (ou linéairement proportionnelle au nombre de COs coordonnés), l'hypothèse la plus simple pour justifier les différents régimes observés est qu'une augmentation importante de la section efficace de décomposition a lieu à partir de 15 eV pour la production de  $\text{Mo}(\text{CO})_x$  ( $3 \leq x \leq 6$ ) et à partir de 21 eV pour la production du molybdène isolé. Ces différents régimes correspondent probablement à des transitions électroniques différentes au sein de la molécule comme cela a été introduit dans la section I.2.3.

L'augmentation du signal au fur et à mesure que le nombre de COs diminue suggère que le processus de décomposition s'effectue par l'impact d'un électron en une seule étape. En effet, si la production des fragments nécessitait l'impact d'un électron pour chaque CO dissocié, l'intensité du signal devrait diminuer en même temps que le nombre de carbonyles coordonnés au molybdène. Ainsi, par exemple, la production de  $\text{Mo}(\text{CO})_4$  passerait par l'obtention préalable de  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  et serait donc totalement dépendante de sa concentration au sein de la chambre d'ionisation. Par voie de conséquence, l'intensité du signal de  $\text{Mo}(\text{CO})_4$  serait nécessairement inférieure à celle de  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ , or la figure 47 indique l'inverse. Il apparaît donc, que le processus de décomposition de la molécule se fait en une seule étape par la collision d'un électron avec  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

La figure 48 montre dans le détail l'apparition des fragments  $\text{Mo}(\text{CO})_{x \leq 6}$ . Tous les fragments sont détectés à partir de 11 eV lorsque leur intensité devient légèrement supérieure à celle du bruit. A cette énergie, le potentiel de première ionisation est donc franchi pour l'ensemble des fragments. Pour les molécules  $\text{Mo}(\text{CO})_{x \leq 4}$ , l'évolution du signal dans l'intervalle énergétique [10-20] eV est caractérisée par deux phases distinctes (cf. fig. 48) : la première suit une pente faible sur un intervalle énergétique allant jusqu'à 10 eV, tandis que la seconde correspond à une augmentation brutale du nombre d'espèces détectées. L'observation de ces deux régimes distincts n'est pas du tout caractéristique d'un processus d'ionisation par les électrons mais révèle plutôt un brusque changement de la quantité de molécules produites.



*Figure 48: zoom (à partir de la figure 47) sur l'apparition des fragments issus de la décomposition de Mo(CO)<sub>6</sub> en fonction de l'énergie des électrons*

La valeur de l'énergie au point d'intersection de ces deux régimes a été relevée pour chaque molécule (la méthode est tracée en pointillés pour l'atome de molybdène représenté en jaune). Cette énergie représente le seuil au delà duquel la production de Mo(CO)<sub>y</sub> à partir de Mo(CO)<sub>6</sub> est réellement efficace : nous l'avons donc appelé « seuil de dissociation à un électron » bien que la dissociation apparaisse factuellement avant ce seuil. Dans ce dernier cas, la dissociation pourrait être liée à un processus d'ionisation/décomposition multiple dans lequel les espèces détectées seraient le résultat de la décomposition de Mo(CO)<sub>6</sub> en plusieurs étapes. Ces processus nécessitant plusieurs électrons doivent être minoritaires dans la chambre d'ionisation, ce qui expliquerait le faible nombre de molécules détectées selon ce régime.

Les « seuils de détection à un électron » sont présentés dans le tableau 3. D'un point de vue thermodynamique, les écarts entre les différents « seuils de dissociation à un électron » peuvent être interprétés comme étant l'énergie permettant la perte d'un carbonyle supplémentaire, c'est à dire pour passer de Mo(CO)<sub>x+1</sub> à Mo(CO)<sub>x</sub>. Cette vision purement énergétique s'affranchit donc totalement des mécanismes. A partir des résultats compilés dans le tableau 3, il est notable que les énergies de réaction les plus faibles soient obtenues pour la transformation de Mo(CO)<sub>6</sub> en Mo(CO)<sub>5</sub> et de Mo(CO)<sub>3</sub> en Mo(CO)<sub>2</sub> avec respectivement 0.9 et 1.4 eV, tandis que l'obtention des fragments Mo(CO)<sub>4</sub>, Mo(CO)<sub>3</sub>, Mo(CO) et Mo semble nécessiter une énergie de réaction plus importante (~1.9 eV). Ces résultats expérimentaux sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus à l'aide de calculs ab-initio DFT pour lesquels l'énergie nécessaire à la perte d'un carbonyle



est proche de 2 eV [85].

	Mo(CO) <sub>6</sub>	Mo(CO) <sub>5</sub>	Mo(CO) <sub>4</sub>	Mo(CO) <sub>3</sub>	Mo(CO) <sub>2</sub>	Mo(CO) <sub>1</sub>	Mo
Seuil de l'énergie d'ionisation (eV)	9,9	10,8	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
Seuil de dissociation à un électron (eV)	9,9	10,8	12,8	14,7	16,1	18,1	20,9
ΔE (eV)	-	0,9	2	1,9	1,4	2	1,8

**Tableau 3:** Seuils des énergies d'ionisation et de « dissociation à un électron » des fragments issus de la décomposition par les électrons de Mo(CO)<sub>6</sub>. Le ΔE représente la différence entre l'énergie de dissociation à un électron de Mo(CO)<sub>x</sub> et Mo(CO)<sub>x+1</sub>.

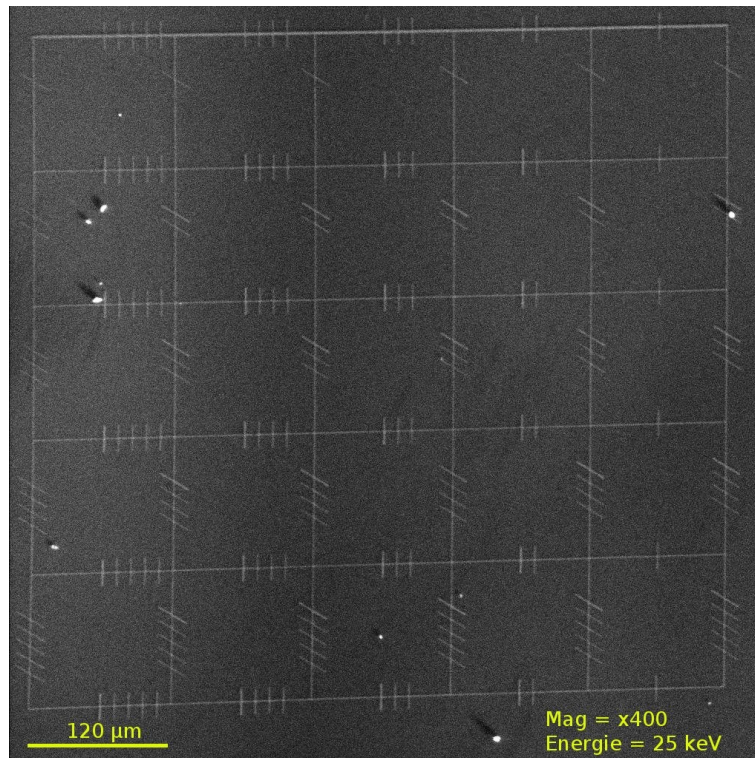
Enfin, un résultat marquant de cette approche est la possibilité de dissocier entièrement la molécule Mo(CO)<sub>6</sub> avec des électrons de très basse énergie (gamme 10-25 eV). Ce fait appuie l'hypothèse selon laquelle les électrons secondaires jouent un rôle important pendant la phase de croissance des structures réalisées en EBID et justifie le choix d'un faisceau d'électrons de basse énergie pour limiter les processus de diffusion des électrons dans la matière tout en maximisant le rendement de la réaction de dissociation.

## IV.2.2 Élaboration et caractérisation de structures lithographiées

### IV.2.2.1 Protocole de réalisation des dépôts

Afin d'étudier l'influence des principaux paramètres de la technique (quantité de molécules adsorbées, dose d'électrons, énergie des électrons) sur la morphologie, un protocole expérimental a été défini de façon à concentrer une multitude d'expériences dans une surface de quelques centaines de micromètres carrés. La possibilité de faire des motifs de faibles dimensions (de l'ordre du micromètre) permet d'envisager l'analyse simultanée de plusieurs dizaines de motifs par microscopie à force atomique grâce au scanner piézo-électrique qui peut balayer une zone de 100 micromètres de large d'un même échantillon. Le choix de l'AFM se justifie par son excellente résolution selon l'axe vertical quelque soit la forme des objets analysés contrairement au MEB dont le contraste a pour origine l'effet d'ombrage et l'effet de pointe. La densité du nombre de dépôts par unité de surface permet de multiplier le nombre d'expériences sur une petite aire, ce qui s'avère très pratique pendant les phases d'analyse pour localiser les dépôts. En contrepartie, cela implique de pouvoir se repérer sur la surface entre la phase d'élaboration réalisée dans une enceinte dédiée et la phase d'analyse *ex situ* par microscopie à force atomique dans un autre dispositif. Aussi, un quadrillage en nickel sur une surface de silicium (avec sa couche d'oxyde natif) a-t-il été réalisé par une technique de lithographie électronique conventionnelle par Yvon Lacroute membre de l'équipe

Optique Submicronique et Nanocapteurs du département Nanoscience de l'ICB. Le cliché MEB de ce quadrillage est présenté dans la figure 49.



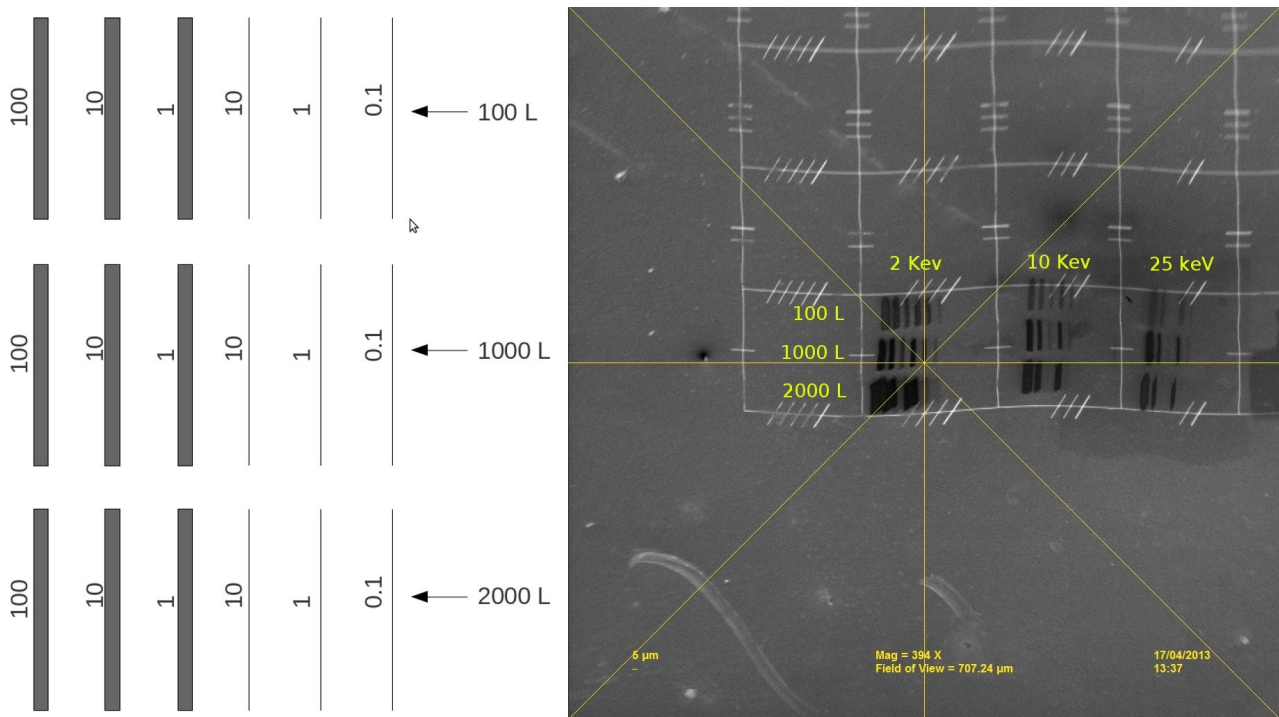
*Figure 49: cliché MEB du quadrillage en nickel sur substrat de silicium réalisé par lithographie électronique conventionnelle ( 5x5 carrés de 120x120  $\mu\text{m}$  chacun)*

La hauteur ( $\sim 130$  nanomètres) et la nature des lignes permettent d'observer facilement le motif pour chaque technique de microscopie (MEB et AFM). Chaque carré peut être repéré individuellement grâce au nombre et à l'orientation des barres sur ses côtés. Ainsi, pour l'expérience décrite plus avant, un carré différent a été dédié à chaque condition de faisceau d'électrons primaires utilisé : trois carrés ont ainsi été choisis pour réaliser des dépôts à 25, 10 et 2 keV. Au sein de chaque carré, un motif fixe constitué de 18 dépôts différents a été réalisé. La première série de dépôts est lithographiée à partir d'une exposition à température cryogénique de 100 L et est constituée de 3 rectangles ( $2 \times 28 \mu\text{m}$ ) et de 3 lignes ( $28 \mu\text{m}$ ). Les temps d'irradiation utilisés pour chaque rectangle sont respectivement et chronologiquement 100, 10 et 1 seconde pour les rectangles, et 10, 1 et 0,1 seconde pour les lignes (cf. figure 50). Après l'irradiation de cette première série, 900 L supplémentaires sont exposés pour obtenir un dépôt total de 1000 L et une seconde série est lithographiée sur une zone voisine. Le procédé est ensuite répété par l'ajout de 1000 L pour un dépôt total de 2000 L. Ces motifs sont réalisés grâce à la partie dédiée à la lithographie du logiciel livré avec le canon à électrons.

En ce qui concerne les paramètres du faisceau électronique, le courant a été maintenu approximativement constant ( $\sim 1$  nA) en jouant sur l'ouverture du diaphragme et le courant filament pour chacune des tensions d'accélération utilisées. A 2 keV, le diamètre d'ouverture est donc maximal (800  $\mu\text{m}$ ) afin de compenser la faible extraction du courant d'émission. Ainsi, l'ordre de grandeur des doses reçues pour l'élaboration des différents motifs est de 200  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le motif rectangulaire irradié 100 secondes, et plutôt de l'ordre de 0,1  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour la ligne réalisée en 0,1 seconde (en considérant une largeur de motif d'un micromètre).

#### ***IV.2.2.2 Caractérisations morphologiques des zones lithographiées***

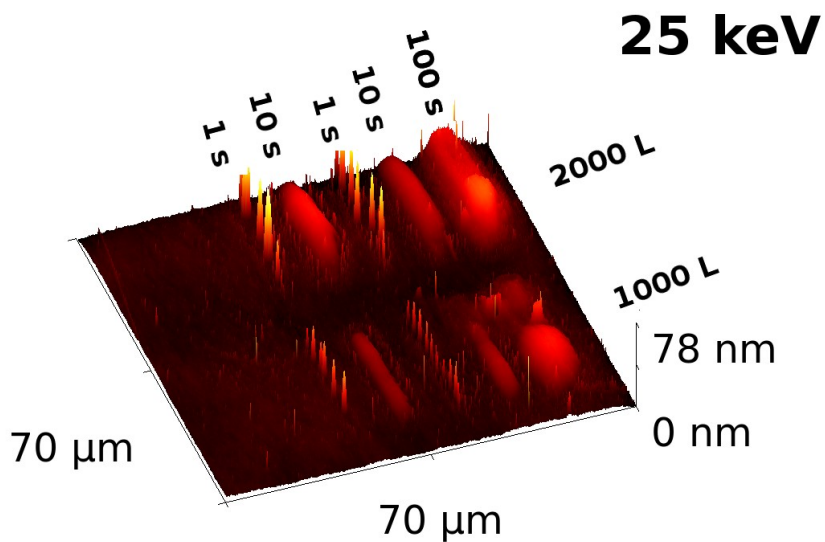
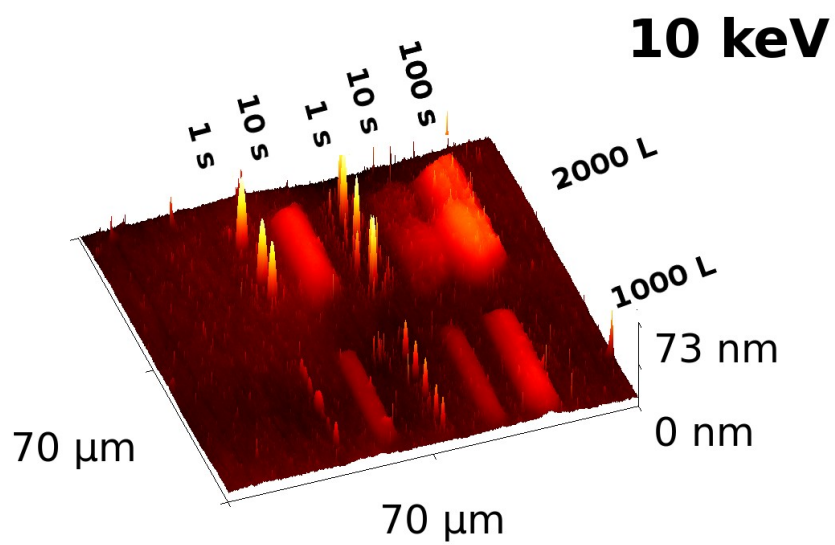
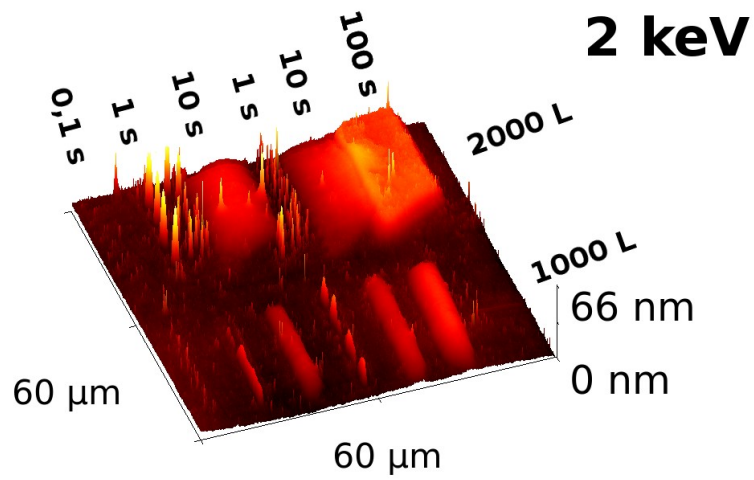
Sur le cliché MEB présenté figure 50, les zones noires correspondent aux zones irradiées avec les électrons pour différentes doses et énergies. Les zones les plus sombres sont observées pour des temps d'irradiation supérieurs à 10 secondes et des dépôts supérieurs à 1000 L. Pour les doses d'électrons inférieures, le contraste du dépôt est beaucoup moins marqué et semble être lié à l'énergie des électrons incidents. En effet, pour 2 keV la totalité des dépôts sont visibles, tandis qu'à 25 keV le contraste est quasiment inexistant pour les doses d'électrons inférieures à 1 seconde. Cela semble confirmer que, pour une dose d'électrons primaires équivalente, les électrons de basse énergie sont les plus efficaces pour la décomposition de molécules précurseurs carbonylés.



*Figure 50: à gauche : la représentation schématique des dépôts lithographiés à température cryogénique. Le chiffre à gauche de chaque motif exprime le temps d'irradiation électronique en secondes. Les rectangles mesurent  $28 \times 2 \mu\text{m}$  et les lignes  $28 \mu\text{m}$  de long avec une largeur théorique de la dimension du diamètre du spot électronique. A droite : le cliché MEB des dépôts obtenu après retour à température ambiante pour différentes énergies d'électrons incidents (2, 10 et 25 keV). Les ondulations observées sont dues à des perturbations électromagnétiques (cf. II.2.3)*

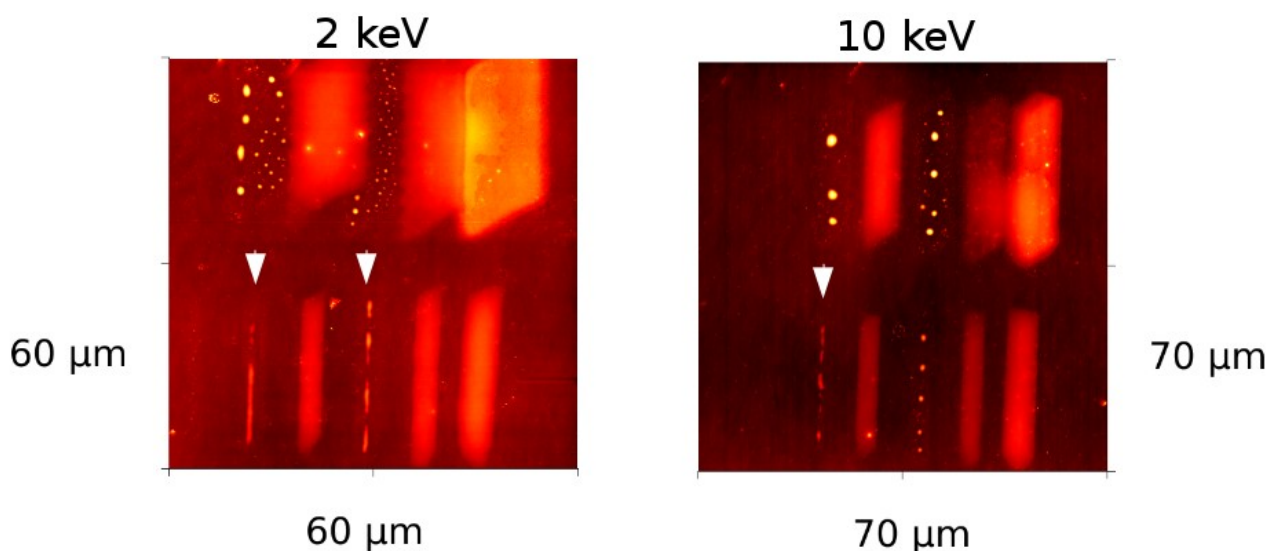
Un point remarquable souligné par la figure 50, est que la largeur des motifs dessinés est largement supérieure à celle qui était attendu ( $2 \mu\text{m}$  pour les rectangles et taille du spot pour les lignes). Ce phénomène d'élargissement est plus important à 2 keV qu'à 25 keV et est attribué aux perturbations électromagnétiques qui, en faisant vibrer le faisceau, participent à l'élargissement de la zone irradiée. Ce phénomène semble très marqué sur le dépôt correspondant à une exposition de 2000 L suivie d'une irradiation à 2keV où les motifs se chevauchent les uns les autres, et où peuvent être observées de petites ondulations sur le bord des motifs qui sont caractéristiques de ces perturbations (cf. figure 52, motifs irradiés 10s). Le fait que ces perturbations ne soient pas constantes dans le temps pourrait aussi expliquer les différences observées au sein d'un même carré. Il pourrait être tentant d'interpréter ce phénomène comme étant le résultat de la diffusion des électrons dans la matière, mais l'échelle à laquelle se passe ce phénomène (plusieurs micromètres) n'est pas compatible avec ce processus.

Les analyses par microscopie à force atomique des dépôts obtenus à partir d'expositions à 1000 et 2000 L sont présentés dans la figure 51. Sur ces images, deux modes de croissance peuvent être distingués: un premier mode qui génère des dépôts plutôt homogènes sur l'ensemble de la surface irradiée, allant de 6 à 22 nanomètres d'épaisseur (cf. tableau 4), tandis que le second mode conduit à des plots de plusieurs dizaines de nanomètres de hauteur. Il semblerait que le mode « homogène » apparaisse pour un temps d'irradiation supérieur ou égal à 10 secondes, tandis que pour des doses d'électrons inférieures, le mode « plots » prédomine.



*Figure 51: images AFM des dépôts de 1000 L(série du bas) et 2000 L (série du haut) réalisés à 2, 10 et 25 keV avec différentes doses d'électrons. Les motifs en forme de rectangle sont à droite sur les images et les lignes à gauche (on ne voit pas la dernière ligne correspondant à une irradiation de 0,1 seconde).*

Un mode intermédiaire est parfois observé, pour lequel les motifs correspondent à des lignes incomplètes constituées de plots inhomogènes en hauteur et disposés de façon rectiligne, mais discontinue. Ce mode particulier apparaît pour des dépôts réalisés à partir d'adsorbats relatifs à une exposition à 1000 L et irradiés à 2 ou 10 keV pendant 1 seconde (cf. figure 52). A 25 keV, ce mode de croissance n'est jamais observé. Ce mode de croissance « intermédiaire » mérite une attention particulière, puisque c'est dans ces conditions que nous avons réussi à obtenir le meilleur rapport hauteur/largeur, et *in fine* la meilleur résolution potentielle en terme de lithographie.



*Figure 52: images AFM de dépôts réalisés à partir d'une irradiation par des électrons de 2 keV (à gauche) et 10 keV (à droite) d'adsorbats relatifs à une exposition du substrat à 2000 L (partie haute des images) et 1000 L (partie basse)*

L'analyse des images, et l'étude des caractéristiques géométriques des dépôts « homogènes » (cf. tableau 4) permet d'extraire plusieurs résultats importants. Le premier concerne le rapport entre la dose d'électrons et le volume du dépôt : globalement (et en écartant les données issus du dépôt correspondant à une exposition à 2000L irradié à 2 keV qui est hautement perturbé), une augmentation moyenne de 160 ( $\pm 20$ )% du volume déposé est observée entre les rectangles irradiés 100 secondes et 10 secondes. L'augmentation de ce volume est le résultat combiné de l'accroissement de la hauteur du dépôt ( $+65 \pm 10$  % en moyenne) et de sa largeur ( $+ 40 \pm 10\%$ ).

De ce constat, deux hypothèses peuvent être émises quant aux phénomènes physico-chimiques liés à la croissance de ces structures. En premier lieu, pour 10s ( $\sim 20 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), la dose d'électrons n'est peut-être pas suffisante pour décomposer la totalité du précurseur physisorbé et pour 100s le dépôt a donc continué de croître du fait du nombre de molécules décomposées supérieur. Apparemment cette supposition est compatible avec les résultats obtenus en EXAFS (cf. section

IV.2.1.1.2) où il semble que la totalité des molécules puissent être décomposées avec une dose inférieure ( $3 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) et pour un film adsorbé moins épais (de l'ordre de la monocouche, même si il est difficile de comparer les dépôts puisque les conditions expérimentales sont différentes).

Par ailleurs, il apparaît que la croissance de la largeur du dépôt est fortement corrélée à la dose d'électrons utilisée et augmente sensiblement avec elle. Cette taille, d'ordre micrométrique, semble beaucoup trop importante pour être due à un phénomène de diffusion des électrons dans la matière. La forme parallélépipédique de la quasi totalité des dépôts « homogènes » (cf. figure 52) semble en fait rendre compte d'un problème de dérive qui pourrait être lié à la dilatation thermique du manipulateur ou à un problème de stabilisation des tensions sur les lentilles électrostatiques. Dans le cas d'une dérive thermique, il semblerait logique de devoir observer une augmentation linéaire de la largeur des objets lithographiés avec l'augmentation du temps d'irradiation, ce qui n'est ici pas le cas. L'étroitesse des dépôts obtenus pour des irradiations de 1 seconde ainsi que le caractère non-linéaire de l'élargissement des dépôts en fonction du temps d'irradiation privilégient plutôt l'hypothèse d'un manque de stabilité du faisceau dans le temps.

		Temps d'irradiation (s)	Largeur à mi-hauteur du motif ( $\mu\text{m}$ )			Hauteur du motif (nm)		
			2 keV	10 keV	25keV	2 keV	10 keV	25 keV
1000 L	rectangles	100	4.5	4.5	6	17	16	14
		10	3.5	3	3	11	9	11
		1	0.6*	Plots	Plots	11*	Plots	Plots
	lignes	10	3	3.5	2.5	11	10	9
		1	0.5*	0.5*	Plots	10*	10*	Plots
2000 L	rectangles	100	11	7	6	21	23	19
		10	11	6	4	16	8	15
		1	Plots	Plots	Plots	Plots	Plots	Plots
	lignes	10	10	5	4	14	17	20
		1	Plots	Plots	Plots	Plots	Plots	Plots

*Tableau 4: synthèse des caractéristiques géométriques des dépôts réalisés à partir d'expositions de 2000 et 1000 L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur  $\text{Si}(111)$  recouvert d'un oxyde natif en fonction de l'énergie des électrons incidents et du temps d'irradiation des molécules. (\*) indique un mode de croissance intermédiaire*

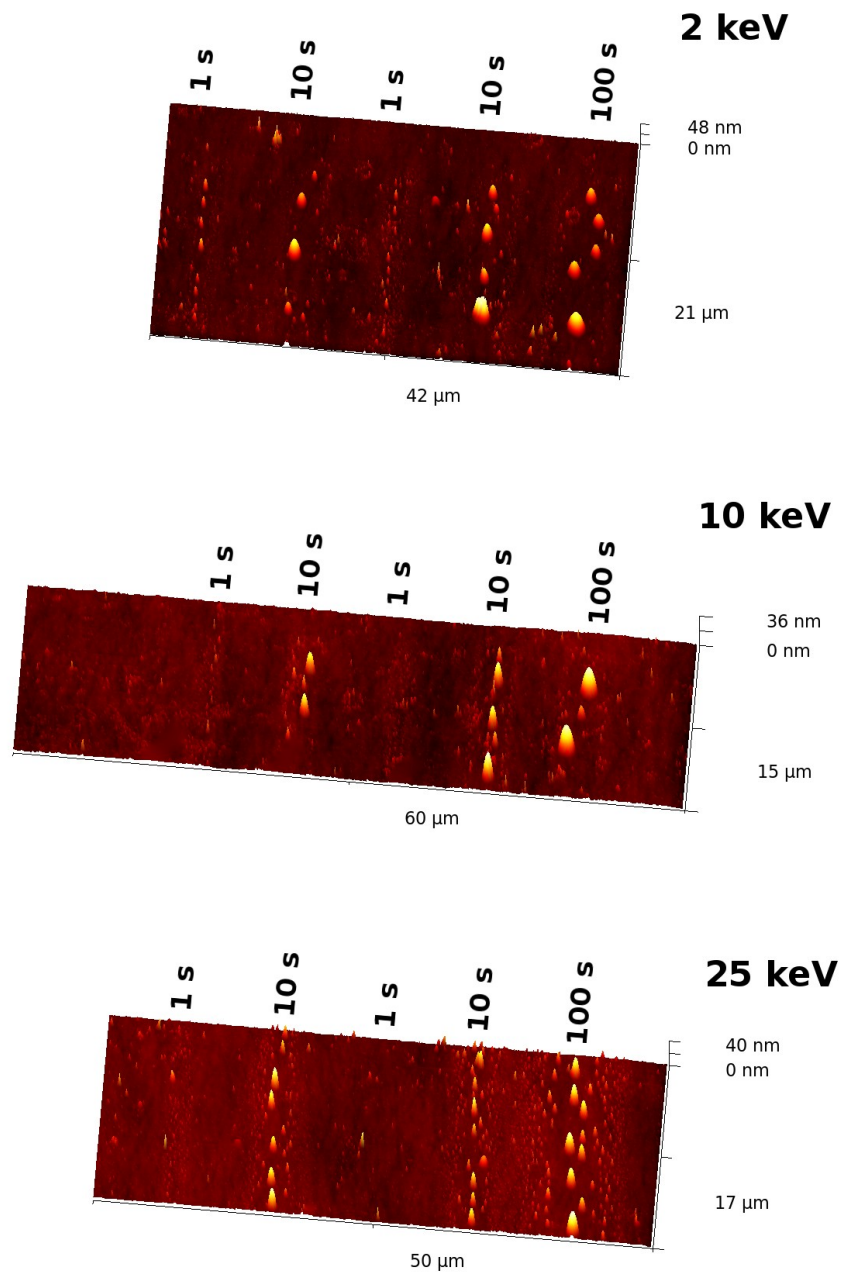
Les séries de dépôts réalisées à partir d'une exposition à seulement 100 L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ont aussi été imagées par microscopie à force atomique et sont présentées dans la figure 53. De façon systématique, des plots sont observés même pour les dépôts irradiés pendant 100 secondes. Il semble donc que la quantité de molécules physisorbées n'est alors pas suffisante pour engendrer un



mode de croissance « homogène ». Ce mode n'apparaît donc qu'à condition que la densité surfacique de molécules décomposées atteigne un seuil critique qui ne peut être atteint qu'à partir d'une exposition supérieure à 100L et d'un temps d'irradiation supérieur à 1s (soit une dose supérieure à 2 mC.cm<sup>-2</sup>).

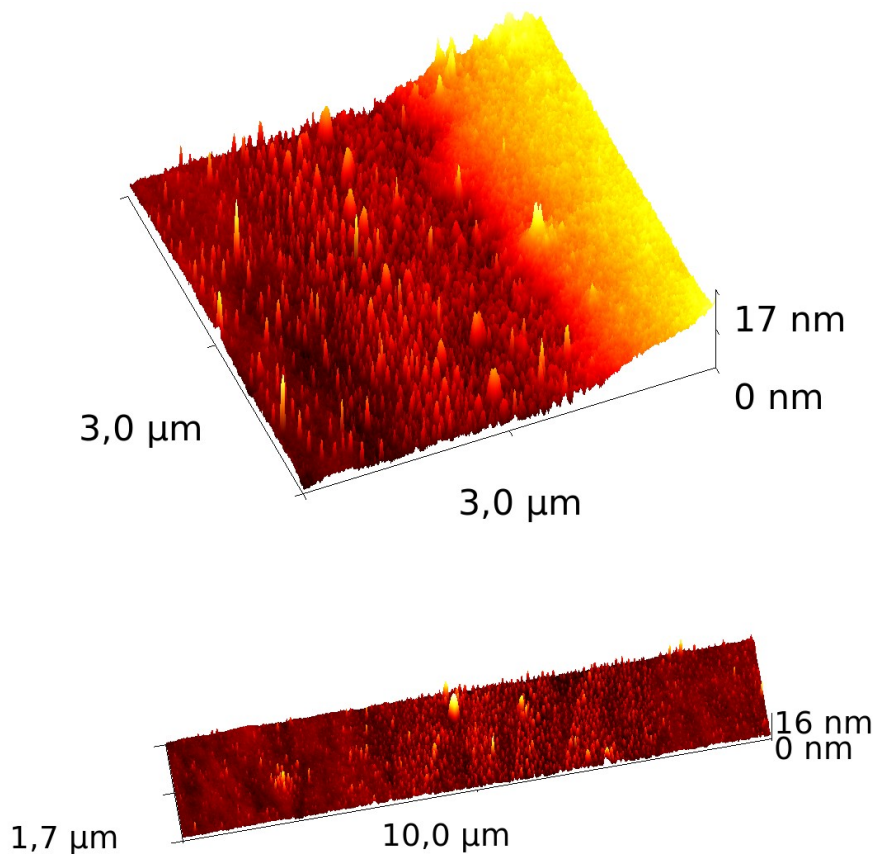
Par ailleurs, la dimension des plots semble être corrélée à la dose d'électrons (cf. figure 53, 2keV) mais aussi à l'énergie du faisceau : pour une dose équivalente les plots sont plus gros et donc constitués de plus de matière pour une irradiation avec des électrons de 2 keV que pour des électrons de 25 keV. Ce phénomène, déjà mis en évidence, est très certainement le résultat direct des différences de rendement de dissociation en fonction de l'énergie des particules incidentes. Les dimensions des plots élaborés dépassent rarement 1,5 µm de diamètre et 40 nm de hauteur. Cependant, pour les dépôts réalisés à partir d'expositions à 2000 L ils peuvent atteindre 70 nm. La grande majorité des plots a un diamètre compris entre 300 nanomètres et 1,4 µm et une hauteur comprise entre 15 et 35 nanomètres. En règle générale, les plots les plus larges sont aussi les plus hauts.

Concernant la répartition des plots sur la surface, il apparaît que plus les plots sont petits et plus leur densité surfacique augmente. Ce phénomène est particulièrement marqué pour les dépôts obtenus à partir d'exposition à 100 L décomposés par les électrons de 25 keV (figure 53). Ainsi, en périphérie des plus gros plots, un grand nombre de grains beaucoup plus petits apparaissent. Ces grains d'une centaine de nanomètres de diamètre (en moyenne) et d'une dizaine de nanomètres de haut ne se forment qu'en bordure de la zone irradiée. Ils ne sont pas présents dans le voisinage proche des plots les plus gros, ce qui suggère que ces derniers se sont formés à partir de l'agrégation de petites particules selon un processus de type mûrissement d'Oswald.



*Figure 53: images AFM des séries de dépôts réalisés à partir de 100 L de Mo(CO)<sub>6</sub> physisorbés sur SiO<sub>2</sub> et irradiés avec différentes doses d'électrons. Les temps d'irradiation sont indiqués au dessus de chaque images pour les différent motifs réalisés : 3 rectangles à droite et 3 lignes à gauche ; la dernière ligne n'étant pas visible, elle n'est pas indiquée (0.1 seconde d'irradiation)*

Des particules sont aussi observées sur le bord des motifs « homogène », ou encore sur les zones très faiblement irradiées (0,1 seconde, cf. figure 54). Pour de faibles doses d'électrons (0,1 mC.cm<sup>-2</sup>) le dépôt formé est donc principalement constitué de petits grains dont la distribution en diamètre varie de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres, leur nombre décroissant de manière exponentielle en fonction de leur diamètre. La hauteur moyenne de ces grains est d'environ 4 nm.



Pour conclure, les analyses AFM permettent d'affirmer que la dose d'électrons influence très fortement la morphologie du dépôt. Les doses les plus faibles mènent à la formation de grains sur une épaisseur de quelques nanomètres seulement. En augmentant la dose d'électrons, de véritables plots apparaissent puis des dépôts homogènes sur toute la surface irradiée peuvent être obtenus pour une dose comprise entre 2 et 20 mC.cm<sup>-2</sup>. Cependant, il est important de garder à l'esprit que les images que nous observons sont le résultat des étapes successives d'adsorption à température cryogénique, d'irradiation électronique, de retour à température ambiante et enfin de remise sous air pour une analyse ex-situ de l'échantillon. Dans ce contexte, il semblerait présomptueux d'affirmer savoir quelle étape du procédé de fabrication est à l'origine de la variété des modes de croissance observés. Cependant, il serait assez surprenant que les plots se forment à température cryogénique puisque la matière est très peu mobile à cette température.

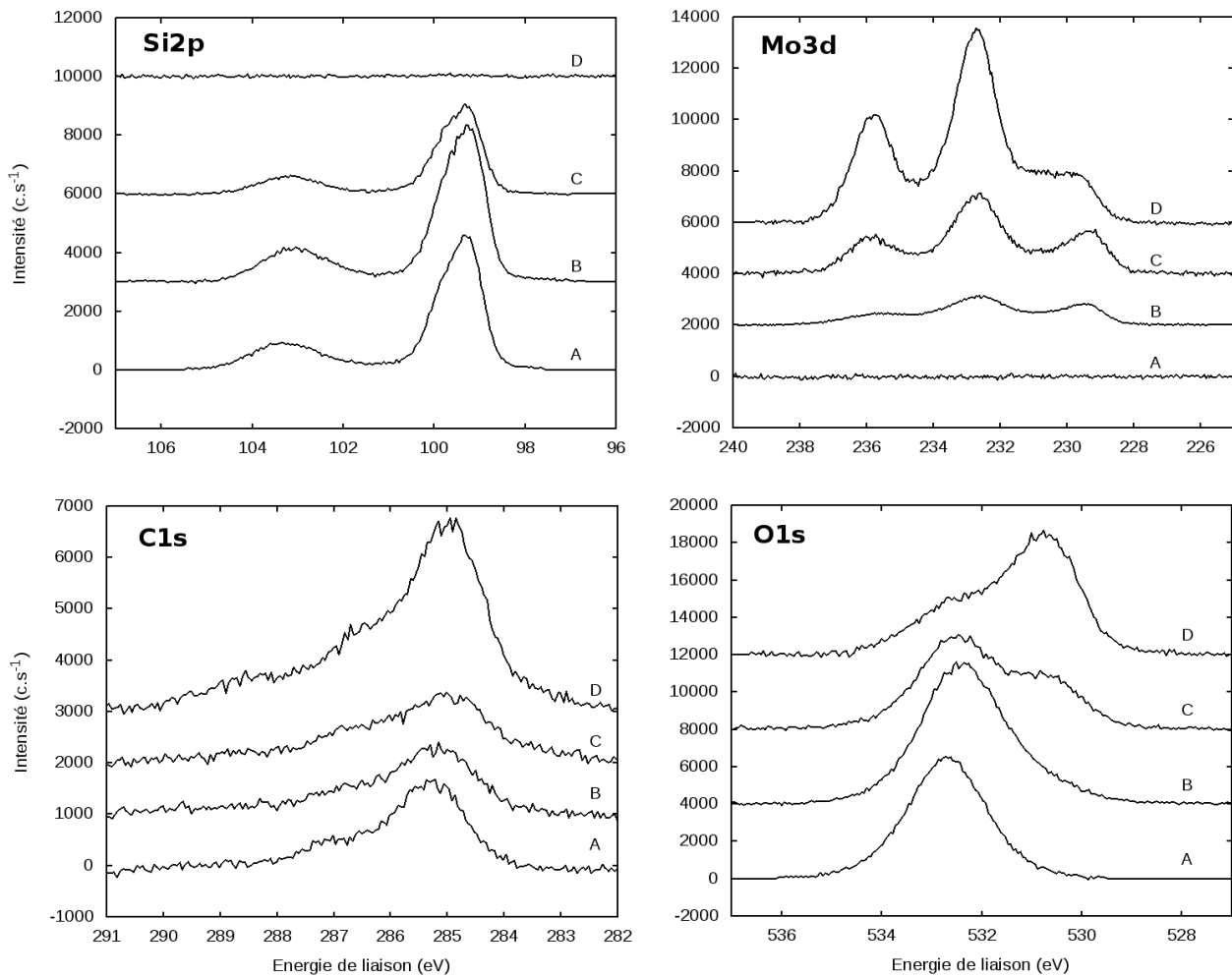
#### ***IV.2.2.3 Caractérisations chimiques***

La faible épaisseur de ces dépôts ne permet pas une analyse par microsonde électronique mais est en revanche bien adaptée à une analyse par spectroscopie de photo-électrons. Le centre de

spectrométrie des surfaces et des interfaces (SCCI) au sein de l'UB propose cette technique d'analyse avec la particularité de pouvoir focaliser le faisceau de rayons X incident dans une zone de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Pour analyser la chimie d'objets lithographiés, une série de quatre dépôts de forme carrée et d'un millimètre de côté a été réalisée dans le but de tester l'influence de la dose d'électrons sur la chimie des dépôts. Chacun d'eux a été élaboré à partir d'une exposition de 2000 L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur une surface de silicium (111) recouvert de sa couche d'oxyde natif. Ces adsorbats ont été irradiés pendant 10, 30 et 75 minutes, ce qui correspond à des doses de 50, 150 et 375  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Les spectres en photoémission présentés sur la figure 55 montrent une augmentation importante de l'intensité du signal du molybdène en fonction de la dose d'électrons. Cette augmentation est accompagnée par une baisse concomitante de l'intensité de toutes les composantes du signal du silicium jusqu'à leur disparition pour la dose la plus forte, ce qui confirme le fait que l'épaisseur du dépôt augmente avec la dose d'électrons et que, dans le cas de la dose maximale, le recouvrement de la surface irradiée est total (dépôt « homogène »). Pour des doses plus faibles, il semblerait que la décomposition du film physisorbé ne soit pas suffisante, et que seule une petite fraction de ce film se chimisorbe sur la surface. En d'autres termes, la majorité des espèces désorbent pendant la phase de montée en température puisqu'elles n'ont pas (ou pas suffisamment) été décomposées.

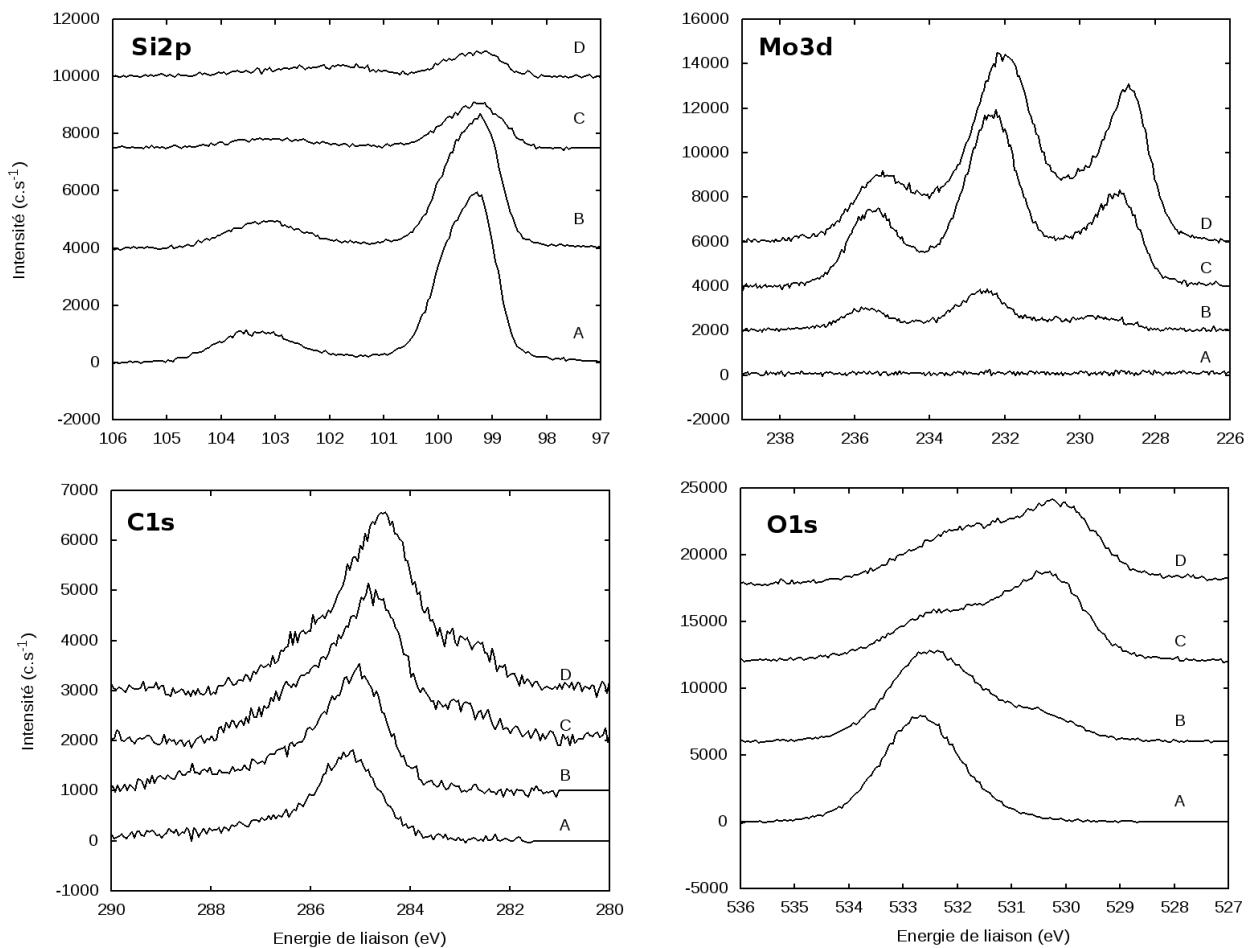


**Figure 55:** spectres XPS des signaux de Si2p, Mo3d, C1s et O1s acquis à partir de 2000 L de Mo(CO)<sub>6</sub> adsorbé à température cryogénique sur Si (111) oxydé nativement puis irradié par des doses d'électrons de 0, 50, 150, 375  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (respectivement A, B, C et D)

Concernant la chimie des espèces analysées, aucune évolution significative de la nature du silicium et du carbone n'est observée. En revanche, les signaux Mo3d et O1s évoluent significativement sous l'effet de l'irradiation électronique. Or, les niveaux 3d du molybdène présentent des contributions très différentes suivant la chimie de l'élément. Ainsi, les contributions Mo3d<sub>5/2</sub> et 3/2 sont détectées respectivement à 227,9 et 231,1 eV lorsque le molybdène est sous forme métallique, et à 232.9 et 236.1 eV pour le composé MoO<sub>3</sub>. Par ailleurs, de nombreuses composantes intermédiaires sont observées pour les degrés d'oxydation intermédiaires du molybdène. Le spectre présenté sur la figure 55 intègre l'ensemble de ces contributions et montre très clairement qu'une partie du molybdène s'oxyde sous l'effet du bombardement électronique.

Cette oxydation peut être liée à deux phénomènes. Le plus simple correspond à l'oxydation par l'air ambiant du dépôt pendant le transport de l'échantillon pour l'analyse ex-situ. Une autre hypothèse met en jeu la dissociation des carbonyles pendant la phase d'irradiation permettant ainsi à

de l'oxygène atomique (dissocié du carbone), très réactif, de réagir avec les atomes métalliques. La première hypothèse devrait mener à une proportion d'oxyde de molybdène d'autant plus faible que l'épaisseur du dépôt est grande, la couche d'oxyde une fois formée protégeant la partie sous-jacente du dépôt. Or, c'est l'inverse qui est observé : la proportion d'oxyde augmente avec l'épaisseur du dépôt. Il est même surprenant de constater que le dépôt le moins épais (<1nm) n'est pas complètement oxydé après une remise sous air. Cela ne peut s'expliquer que par la présence de carbonyles résiduels liés au molybdène qui limite son oxydation au moment de la remise sous air. De plus, la grande proportion d'oxydes dans le dépôt largement irradié ne peut pas simplement s'expliquer par l'exposition à l'air ; une telle proportion nécessite l'oxydation du molybdène avant la remise à l'air, c'est à dire très certainement pendant la phase d'irradiation par les électrons. Ceci implique une dissociation du CO pendant cette phase, ce qui a déjà été observé en phase gazeuse (cf. fig. 18, section I.3.2.1).



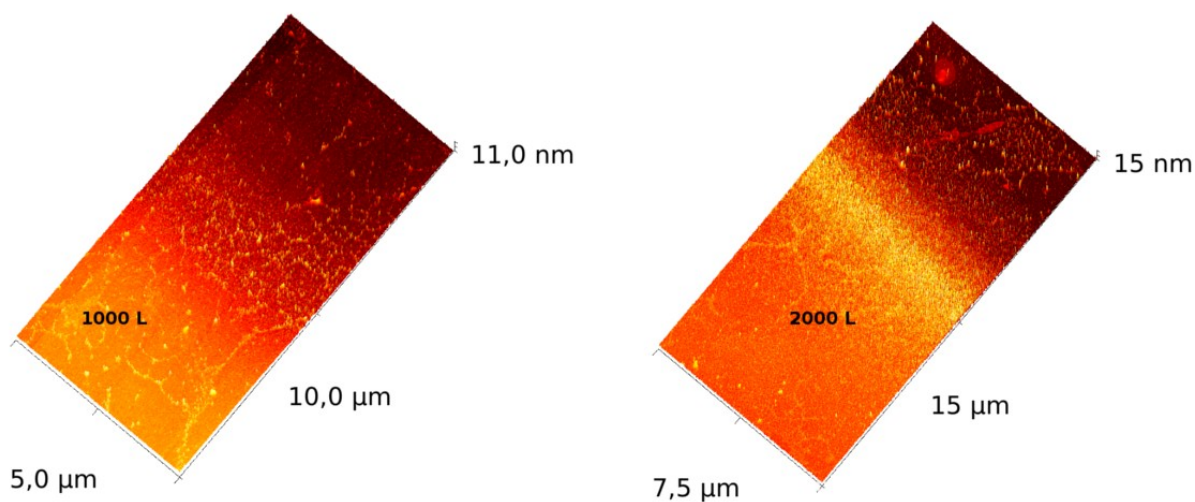
**Figure 56:** spectres XPS des dépôts correspondant à des expositions à 0, 100, 1000 et 2000 L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (respectivement A, B, C et D) réalisés à température cryogénique sur Si(111) oxydé nativement et chacun irradiés avec une dose d'électrons constante de  $250 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

Pour étudier l'influence de la quantité de molécules adsorbées sur la chimie du dépôt, trois expositions à 100, 1000 et 2000 L ont conduit à des adsorbats (de forme carrée et de  $400 \mu\text{m}$  de côté) qui ont été bombardés avec une dose d'électrons constante de  $250 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (2 keV, 30 min). Les images AFM de ces dépôts sont présentés dans la figure 57 et montrent un mode de croissance « homogène » pour les dépôts de 1000 et 2000 L, le dépôt de 100 L n'étant pas visible. L'épaisseur mesurée de ces dépôts est respectivement de  $4 \text{ nm } (\pm 1)$  et  $6 \text{ nm } (\pm 1)$ .

Les spectres XPS (cf. fig. 56) montrent une augmentation de l'épaisseur du dépôt en fonction de la quantité de molécules initialement physisorbées, caractérisée par l'augmentation de l'intensité du signal Mo3d conjugué à la baisse de l'intensité du signal Si2p. De plus, le spectre du molybdène montre que son degré d'oxydation diminue avec l'épaisseur du dépôt. Cela semble cohérent avec les résultats précédents, puisque pour une dose d'électrons constante, plus le film physisorbé est épais, moins la dose d'électrons primaire par molécule est grande. C'est donc le film moléculaire le plus

fin, celui pour lequel un maximum de ligands carbonyles ont pu être décomposés en formant des radicaux d'oxygène et de carbone qui est constitué du molybdène le plus oxydé.

En ce qui concerne le spectre de l'oxygène (O1s), la comparaison des figures 56 et 55 permet de distinguer au moins deux contributions à 530,5 et 532,5 eV, en plus de celle liée à SiO<sub>2</sub> observée pour les dépôts les moins épais (~532,7 eV). La première composante correspond à l'oxyde de molybdène : sa contribution est donc d'autant plus importante que le degré d'oxydation du molybdène est élevé. La proportion du pic à 532,5 eV semble plutôt liée à la contribution carbonyle du molybdène et donc à des liaisons de type C-O. En outre, le pic du carbone contient une contribution principale à 284,5 eV et des contributions périphériques à environ 283 et 286 eV qui peuvent être associées à la présence de différentes espèces avec des liaisons C-C (~284,5 eV), Mo-C (~283 eV) ou encore C-O (~286 eV). Chacune de ces contributions augmente avec l'épaisseur du dépôt ce qui suggère que l'ensemble de ces liaisons coexistent dans le dépôt final, et que la contribution C-C est dominante.



*Figure 57: Images AFM des bordures de 1000 (à gauche) et 2000 L (à droite) déposés sur Si(111) oxydé et bombardé 30 minutes à 2 keV pour une dose totale de 250 µC.cm<sup>-2</sup>.*

Ces expériences montrent donc qu'il est possible de contrôler l'épaisseur du dépôt à l'aide deux paramètres : soit en faisant varier l'épaisseur du film physisorbé, soit en jouant avec la dose d'électrons utilisée pendant la phase d'irradiation. Elles démontrent aussi que la dose d'électrons joue un rôle essentiel sur la chimie du dépôt adsorbé à température ambiante : plus cette dose est importante plus l'atome de molybdène est oxydé.

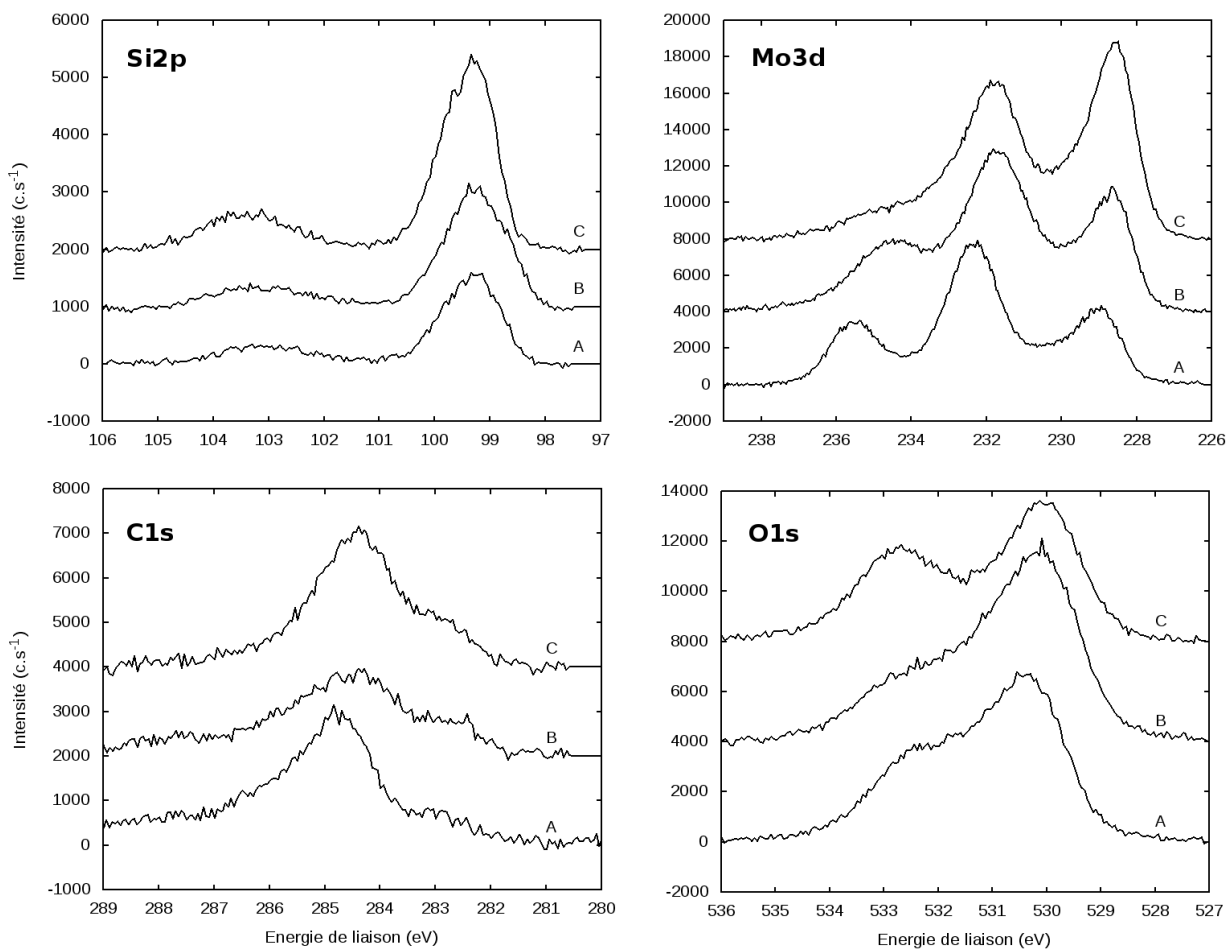


## IV.3 Traitement thermique

### IV.3.1 Influences sur la chimie du dépôt

Les dépôts étudiés dans la section précédente et réalisés à partir d'expositions à 100, 1000 et 2000 L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et irradiés avec une dose constante ( $250 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ont subi des traitements thermiques supplémentaires afin d'étudier l'effet de la température sur leur chimie. Ces recuits ont été réalisés *in-situ*, sous vide, à 520 K, puis 670 K pendant 30 minutes dans un four à rayonnement attendant à l'enceinte XPS. Le résultat de cette expérience est tracé sur la figure 58. Seuls les résultats obtenus à partir d'une exposition à 1000 L sont présentés puisque les dépôts correspondants à des expositions à 100 ou 2000 L évoluent de manière similaire.

Lors du recuit à 670 K, l'évolution du signal du molybdène révèle clairement une réduction puisqu'alors la grande majorité du signal correspond à du molybdène métallique. La diminution de l'intensité du pic de l'oxygène à 530 eV, caractéristique de la liaison Mo-O, va dans ce sens. Dans le même temps les signaux de l'oxyde de silicium et du silicium métallique augmentent ce qui est le signe soit de la diminution de l'épaisseur du dépôt, soit d'une tendance à son agrégation. Dans le cas présent, l'aire sous la courbe de l'ensemble des signaux liés au dépôt (C, O et Mo) ne diminue pas (hormis pour la contribution O-Mo de l'oxygène), ce qui signifie que la quantité de ces éléments varie peu et donc que l'augmentation du signal du silicium semble plus lié à un phénomène d'agrégation du dépôt.



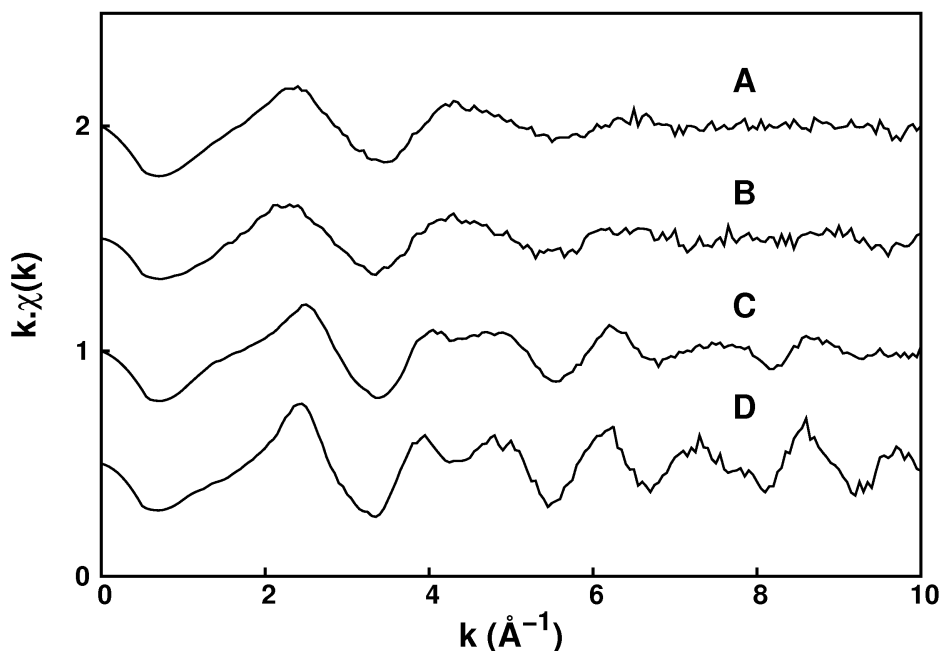
Dans des conditions d'analyse *ex-situ*, les signaux du carbone sont difficiles à interpréter puisque cet élément est lié à la pollution des surfaces. Par conséquent, la quantification du carbone en photoémission est particulièrement risquée. Elle n'est éventuellement valable que pour des analyses *in-situ* et sur des échantillons préalablement nettoyés avant tout dépôt. Ceci étant, la contribution de droite sur le spectre du carbone (282,5 eV) qui augmente après recuit est compatible avec la présence d'un carbure de molybdène ou, plus probablement, d'un oxycarbure. Par ailleurs, la diminution de la contribution à 286 eV (associée au CO) diminue, montrant la finalisation de la décomposition de l'adsorbat.

En moyennant les spectres obtenus à température ambiante et après recuit pour des expositions à 1000 et 2000L et après décomposition des pics pour éliminer les contributions liées à la surface de l'oxyde de silicium (pollution du carbone et de l'oxygène), il apparaît que les quantités de carbone et d'oxygène diminuent sous l'effet du traitement thermique. Pour donner un ordre de grandeur, la proportion de carbone et d'oxygène par rapport à la quantité de molybdène est de 3 à 4 fois supérieure pour les dépôts sans recuit ( $\text{MoC}_x\text{O}_y$  avec  $3 < x, y < 4$ ), et chute entre 2 et 3 après recuit

( $\text{MoC}_x\text{O}_y$  avec  $2 < x, y < 3$ ). Les différentes contributions observées pour le carbone (C-C, C-O, Mo-C), l'oxygène (Mo-O, C-O) et le molybdène suggèrent que seule une partie du carbone et de l'oxygène est directement coordonnée au molybdène, ce qui pourrait révéler la présence d'une sorte de matrice formée de carbone et d'oxygène dans laquelle seraient « encapsulées » les particules à base de molybdène. Après recuit, la contribution liée au CO disparaît, tandis que la contribution Mo-C est renforcée.

### IV.3.2 Modifications de la structure cristalline

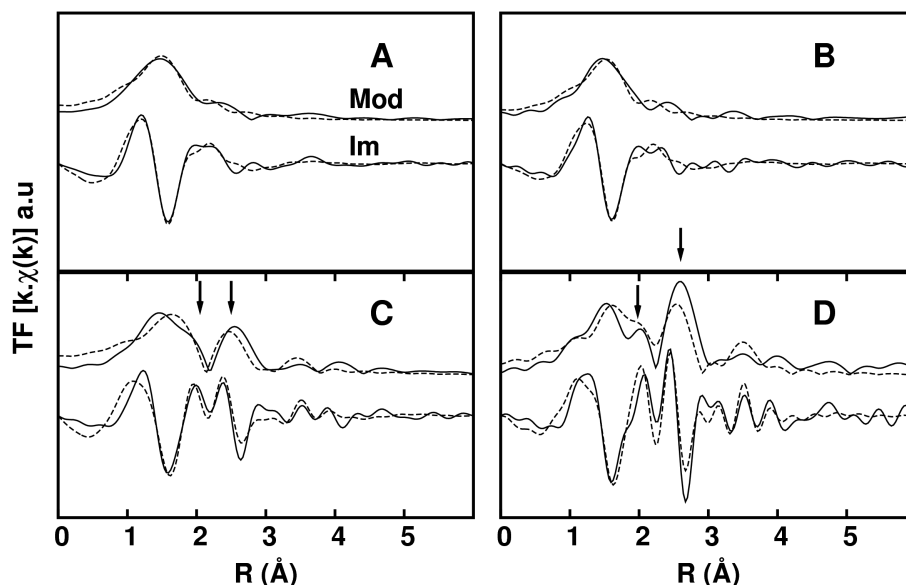
Un dépôt réalisé à partir d'une exposition de 10L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur  $\text{Cu}(111)$  réalisé à SOLEIL sur la ligne de lumière SAMBA et irradié par une dose d'électrons de  $3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 1 keV a été soumis à des traitements thermiques *in-situ* à 520 et 670 K. Les figures 59 et 60 montrent l'évolution des signaux EXAFS pour l'ensemble des étapes réalisées après le bombardement électronique ainsi que les différentes étapes de recuits au cours desquelles la température a été maintenue pendant 5 minutes. Après chaque recuit, la température est de nouveau abaissée à 80 K pour acquérir les spectres dans les mêmes conditions.



*Figure 59: Spectres EXAFS de 10 L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé à 80 K sur  $\text{Cu}(111)$  et irradié par des électrons de 1 keV (A). Les spectres suivants ont été acquis à température cryogénique et après une phase de recuit de 5 minutes à 300 (B), 520 (C) et 670 K (D).*

Sur la figure 59, aucune différence n'apparaît entre le dépôt porté à température ambiante et celui maintenu à température cryogénique. En revanche, après un recuit à 520 K, un changement très net

de la forme des oscillations est observé, indiquant de nouveaux voisins pour l'atome de molybdène. L'amplitude de ces nouvelles oscillations augmente après avoir porté la température à 670 K ce qui est typique d'une réorganisation de l'environnement atomique du molybdène.



*Figure 60:* Parties imaginaires (*Im*) et modules (*Mod*) des transformées de Fourier des spectres EXAFS ( $k \cdot \chi(k)$ ) expérimentaux (traits pleins) et calculés avec FEFF8 (pointillés) obtenus à partir d'une exposition à 10 L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbés à température cryogénique puis bombardés par des électrons de 1 keV (A). Les spectres suivants ont été acquis à température cryogénique et après une phase de recuit de 5 minutes à 300 (B), 520 (C) et 670 K (D).

Les transformées de Fourier inverses et les simulations numériques de ces signaux EXAFS sont tracées sur la figure 60. Après recuit à 520 K (figure 60, spectre C), deux nouvelles contributions apparaissent (pointées par des flèches) dont l'amplitude augmente après recuit à 670 K. Les paramètres utilisés pour ajuster les données expérimentales de la figure 59 à l'aide du programme FEFF8 [86] sont résumés dans le tableau 5. Le modèle utilisé pour l'obtention de ces paramètres consiste en un atome de molybdène placé sur un site « creux » (hollow site) de la surface (111) du cuivre (modélisé par un cluster constitué d'environ 250 atomes) et entouré de carbone et/ou d'oxygène. Le nombre de liaisons directes Mo-Cu est fixé à 3 tandis que le nombre de carbone et/ou d'oxygène peut varier. Un degré de liberté supplémentaire est laissé pour les distances de chaque type de liaison (Mo-Cu et Mo-C/O) ainsi que pour leur facteur de Debye-Waller.

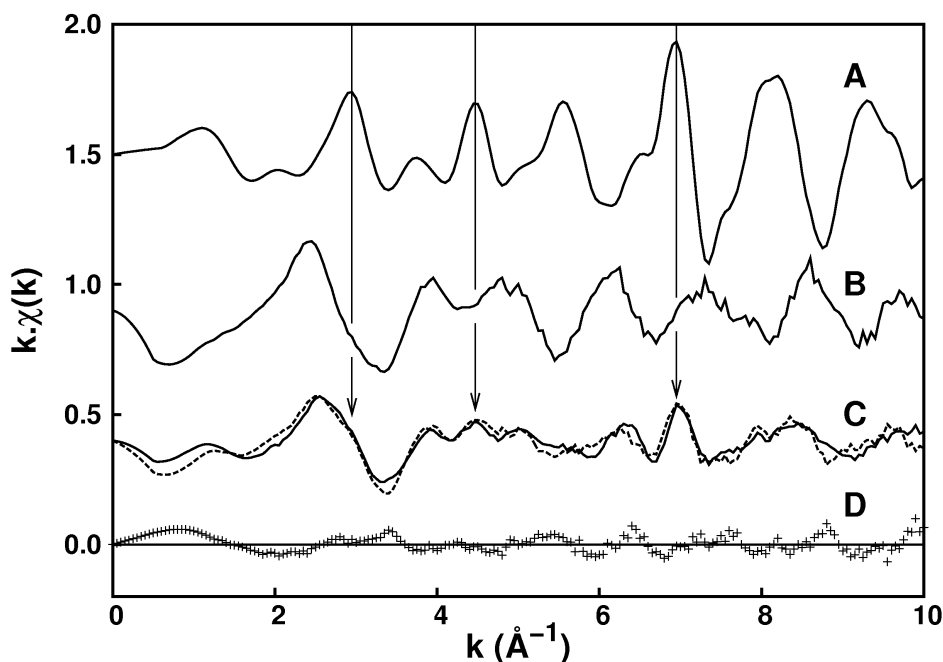
Dans la mesure où le signal EXAFS est assez bien décrit par cette configuration et qu'aucune autre liaison Mo-Mo n'est détectée, il apparaît que la grande majorité des atomes de molybdène sont directement coordonnés à la surface du cuivre et donc que le taux de recouvrement est inférieur ou

égal à 100%. Il est aussi important de noter que le nombre de premiers voisins carbone ou oxygène (qui sont impossibles à séparer ici) n'évolue pas de manière significative au cours des différentes étapes de traitement thermique. En revanche, leur distance par rapport au molybdène passe de 2,16 Å à température ambiante à 2,24 Å après un recuit à 670 K.

	Après bombardement de 1 keV	Après retour à température ambiante	Après recuit à 520 K			Après recuit à 670 K		
<b>Atome</b>	C / O	C / O	C / O	Cu	Cu	C / O	Cu	Cu
<b>Nombre de coordinations</b>	3,0(3)	2,6(4)	2,2(4)	3	3	2,8(7)	3	3
<b>Distance (pm)</b>	215(1)	216(2)	223(5)	276(3)	387(8)	225(4)	280(3)	386(8)
<b>Debye-Waller (<math>\rho^2</math>)</b>	0,005(2)	0,003(3)	0,005(2)	0,011(3)	0,011(3)	0,005(2)	0,003(2)	0,003(2)

*Tableau 5: paramètres structuraux obtenus pour le meilleur fit de chaque spectre EXAFS de la figure 59. Sont indiqués: le nombre et la distance moyenne des atomes voisins de l'atome absorbeur (Mo). L'incertitude sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses*

Les différentes analyses présentées ci-dessus ont été reproduites pour un dépôt réalisé à partir d'une exposition à 50 L de Mo(CO)<sub>6</sub> sur une même surface de cuivre (111) préalablement nettoyée par bombardement ionique et chauffée à 770 K. Les mêmes conditions d'irradiation que pour l'exposition à 10 L ont été utilisées pour irradier cet adsorbat. Le saut au seuil d'absorption a été mesuré et montre que la quantité de molécules adsorbées a effectivement augmenté d'un facteur cinq par rapport à l'exposition à 10 L. Deux traitements thermiques successifs ont été appliqués à 300 et 670 K pendant 5 minutes. Une fois de plus, aucune différence dans le signal EXAFS n'a été observée entre le dépôt simplement irradié et celui ayant subi un retour à température ambiante.



*Figure 61: spectres EXAFS du molybdène métallique (A) et des dépôts obtenus à partir d'exposition à 10 (B) et 50 L (C) de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  irradiés à température cryogénique puis recuit à 670 K. La combinaison linéaire des spectres A (35%) et B (65%) est tracée en pointillés et superposée au spectre C, tandis qu'en D est tracée la différence entre le spectre expérimental (C) et la combinaison linéaire*

Les spectres B et C de la figure 61 montrent les signaux EXAFS des dépôts obtenus à partir d'expositions à 10 et 50 L obtenus après irradiation électronique et traitement thermique à 670 K. Ces deux signaux sont très différents, ce qui suggère qu'une autre contribution que celle de la coordination directe du molybdène sur la surface de cuivre est en jeu. En combinant le signal EXAFS mesuré en transmission sur une feuille de molybdène métallique pur (fig. 61 A) avec le celui du dépôt obtenu à partir d'une exposition à 10 L, il est possible de retrouver la forme générale des oscillations du spectre C. Le résultat de la combinaison linéaire de 35% du spectre A avec 65% du spectre B est tracé en pointillés (spectre C) sur la figure 61 et les principales contributions métalliques observées dans le spectre C sont pointées à l'aide de flèches.

Ce résultat montre donc la possibilité de former des liaisons de type Mo-Mo lorsque l'exposition au précurseur franchit un seuil compris entre 10 et 50 L. La formation de ces liaisons s'explique par les interactions qui apparaissent pendant la phase de traitement thermique lorsque les espèces partiellement décomposées ( $\text{Mo}(\text{CO})_{x<6}$ ) complètent leur dissociation. Ces interactions mènent à la formation de clusters métalliques sur la surface de cuivre qui sont « encapsulés » par des atomes de carbone et d'oxygène comme cela a déjà pu être observé en phase gazeuse [87] ou sur une surface d'or (111) [88]. Même si les résultats quantitatifs sont sans doute biaisés par la nature nanométrique

du dépôt formé, le résultat de l'élaboration est une surface de cuivre d'orientation (111) recouverte d'atomes de molybdène directement coordonnés à 3 atomes de cuivre et à 3 atomes (en moyenne) de carbone et/ou d'oxygène sur laquelle sont disposées des particules, molécules ou agrégats constituées de molybdène métallique.

## **Conclusion et perspectives**



Les résultats obtenus au cours de ce travail établissent en partie la validité de la technique expérimentale développée au sein de notre équipe de recherche. La possibilité de réaliser des dépôts stables à température ambiante à partir d'un film moléculaire auto-assemblé à température cryogénique en utilisant les hexacarbonyles de tungstène et de molybdène comme précurseur a été démontrée. L'EXAFS a permis de mettre en évidence que l'adsorption de ces molécules sur des surfaces métalliques ou oxydées n'induit pas d'important changement de leur structure moléculaire et qu'elle n'induit donc pas de réaction chimique, ce qui rend le processus d'adsorption renversable à travers le simple contrôle de la température.

L'impact d'une irradiation électronique sur ces molécules a pu être étudié dans une large gamme d'énergie allant de 0 à 25 keV. Il a ainsi été démontré que les électrons de très basse énergie (entre 10 et 150 eV) engendrent la dissociation de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en phase gazeuse et produit des fragments  $\text{Mo}(\text{CO})_x$  (avec  $0 \leq x < 6$ ) par un processus de collision mono-électronique avec la molécule. Par ailleurs, la possibilité de physisorber des molécules sur de larges surfaces a permis de suivre l'évolution de la structure et de la chimie du précurseur sous l'effet de l'irradiation électronique. Ainsi, il a pu être établi que la structure initiale des molécules  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et  $\text{W}(\text{CO})_6$  est perdue à partir d'une dose d'électrons estimée à environ  $3 \text{ mC.cm}^{-2}.\text{eqMC}^{-1}$  et pour une énergie de 1 keV. Cette perte de structure est induite par l'électro-décomposition des molécules, ce qui se traduit par la dissociation de groupements carbonyles de l'atome métallique et par la perte de la linéarité de l'enchaînement métal-C-O. Dans le cas particuliers de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé sur une surface de cuivre (111), aucun ordre ne subsiste après irradiation au delà des premiers voisins dans la sphère de coordination du molybdène et le nombre moyen d'atomes de carbone et/ou d'oxygène directement coordonnés au métal passe de 6 à 3 ce qui mène à la formation d'un dépôt stable jusqu'à température ambiante.

La dose d'électrons reçue par la couche de molécules physisorbée joue un rôle déterminant dans la morphologie, la chimie et l'épaisseur finale des dépôts. En effet, l'épaisseur peut être contrôlée en jouant sur deux paramètres : le temps d'exposition du substrat aux molécules pendant l'étape de physisorption du précurseur, qui permet de réaliser des dépôts allant de la monocouche à plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur, mais aussi la dose d'électrons utilisée lors de la phase d'irradiation du film adsorbé. Ainsi, une dose de  $3 \text{ mC.cm}^{-2}$  est suffisante pour décomposer une monocouche de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , mais n'est pas suffisante pour décomposer un adsorbat de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur. Lorsque la dose d'électrons n'est pas suffisante, la fraction non décomposée du film moléculaire désorbe lors de la remontée du système en température, ce qui diminue l'épaisseur total du dépôt subsistant à température ambiante. C'est pourquoi, le paramètre

pertinent permettant de contrôler la décomposition par les électrons peut être défini comme le courant par unité de surface et par unité de couches moléculaires adsorbées ( $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{e}^{-1}\cdot\text{MC}^{-1}$ ).

Plusieurs modes de croissances ont pu être mis en évidence par microscopie à force atomique pour des dépôts réalisés à partir de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur un substrat  $\text{Si}(111)$  recouvert de son oxyde natif. Ainsi, pour les doses d'électrons les plus faibles, le dépôt formé est constitué de grains de quelques nanomètres de hauteur et de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre répartis sur le substrat de manière homogène, tandis que pour une dose plus importante, le dépôt recouvre complètement la surface sur une épaisseur homogène. Il apparaît, en outre, un mode intermédiaire où croissent des plots de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre et de quelques dizaines de nanomètres de hauteur qui semblent se former à partir de l'agrégation de particules de plus petite taille. Ce mode intermédiaire semble être lié au taux de recouvrement de la surface de silicium par les molécules électro-décomposées : son observation est donc corrélée à la fois à la dose d'électrons reçue pendant la phase d'irradiation et à l'épaisseur du film physisorbé.

L'analyse chimique, par photoémission, des dépôts formés montre une nette oxydation du molybdène sous l'influence de l'irradiation électronique. Cette oxydation s'explique par la possible dissociation des molécules carbonyles menant à la formation de radicaux de carbone et d'oxygène pouvant réagir avec l'atome de molybdène pendant la phase d'irradiation. Les dépôts obtenus à température ambiante possèdent des taux de carbone et d'oxygène entre trois et quatre fois supérieurs à celui du molybdène. Après un recuit à 670 K, ces taux baissent pour s'établir entre deux et trois atomes de carbone et d'oxygène pour un atome de molybdène, augmentant ainsi de manière significative la fraction métallique du dépôt. Une tendance à l'agrégation sous l'effet du traitement thermique est aussi observée pour les dépôts réalisés à partir de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  tant sur des substrats de cuivre que d'oxyde de silicium, avec la possibilité de former à ces températures des liaisons métalliques de type Mo-Mo. La réorganisation des atomes de molybdène sur le site creux fcc de la surface de cuivre (111) a aussi été observée.

Malgré les avancées effectuées dans la compréhension des mécanismes de décomposition de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  par les électrons, il persiste certaines interrogations, notamment en ce qui concerne le véritable mécanisme de l'interaction des électrons de basse énergie avec  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Par ailleurs, il reste à déterminer la ou les énergies pour laquelle (lesquelles) le rendement de dissociation des molécules est maximal. Autrement dit, quel est le véritable processus de dissociation entre un ligand carbonyle et le cœur métallique de la molécule, et quels sont les paramètres pertinents qui gouvernent la réaction ? Même si les énergies nécessaires à la dissociation de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  semblent correspondre aux énergies des liaisons  $\text{CO } 5\sigma + 1 \pi$  et  $\text{CO } 4 \sigma$ , il pourrait être intéressant de

détecter les anions issus de la décomposition de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  par les électrons en phase gazeuse afin de vérifier si d'autres mécanismes de décomposition existent, et le cas échéant, d'en évaluer leur importance. L'influence de l'énergie des électrons sur le processus de décomposition pourra aussi être abordée à travers des analyses *in-situ* voire *operando* des adsorbats par spectroscopies de photo-électrons ou infrarouge ou encore par l'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse en temps réel pendant la phase d'irradiation électronique.

La dose d'électrons nécessaire à la chimisorption de la totalité des molécules physisorbées n'est toujours pas établie à l'heure actuelle. Pour cela, il faudrait reprendre l'expérience de photoémission présentée dans la section IV.2.2.3 et parvenir à trouver, à l'aide d'une recherche dichotomique, à partir de quelle dose la quantité de molybdène détectée sur la surface n'évolue plus. Cela permettrait d'établir une dose d'électrons minimum nécessaire à la chimisorption de la totalité d'un adsorbat donné. Cette recherche pourrait être étendue à la recherche de la dose d'électrons permettant l'oxydation totale du molybdène au sein du dépôt, puisque les processus de chimisorption et d'oxydation ne semblent pas être totalement imbriqués. Relier ces expériences à une analyse systématique de la morphologie des dépôts par microscopie à force atomique pourrait aussi se révéler être intéressant pour tenter de mieux comprendre les processus menant aux différents modes de croissance observés sur Si(111) recouvert de son oxyde natif.

Enfin, il est évident qu'un effort important doit encore être fait pour la miniaturisation des structures créées. Cela implique d'améliorer les expériences en s'appuyant sur les bases posées dans ce manuscrit. Actuellement, l'objet le plus étroit élaboré sur Si(111) et sa couche d'oxyde natif est une ligne d'une largeur d'environ 500 nm et d'une épaisseur de 10 nm obtenue à partir d'une exposition de 1000 L de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  irradiés avec une dose totale d'électrons d'environ  $1 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

L'augmentation du temps d'irradiation induit une augmentation importante de la largeur des motifs. Ce phénomène peut être attribué à un problème de stabilité du faisceau ou de drift thermique du porte échantillon qui doit être corrigé. Actuellement les perturbations mécaniques ne sont pas le facteur limitant la résolution de la technique mais de fortes perturbations électromagnétiques peuvent le devenir de manière sporadique. L'analyse spectrale du réseau d'alimentation électrique est une première suggestion pour tenter d'identifier la cause de ces perturbations.

## Bibliographie

- [1] Gordon E. Moore, *Electronics*, 38 (1965) 8
- [2] Z. Majzik et al., *Vacuum*, 86 (2012) 623
- [3] L. Gy et al., *Accounts of chemical research*, 33 (2000) 457
- [4] Willen F. van Dorp et al., *Nano Lett.*, 5 (2005) 1303
- [5] W. F. van Dorp and C. W. Hagen, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 81301
- [6] Vandentop et al., *Journal of photopolymer science and tech.*, 24 (2011) 127
- [7] Robertg W. Hamm et al., *The Beam Business: Accelerators in Industry*, - (2011) 49
- [8] L. Yong et al., *Progress in Materials Science*, 52 (2007) 465
- [9] C. R. Arumainayagam et al., *Surf. Sci. Reports*, 65 (2010) 1
- [10] K. Mitsuishi et al., *Ultramicroscopy*, 103 (2005) 17
- [11] C. W. Oatley, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) R1
- [12] N. Miura et al., *Applied Surf. Sci.*, 113 (1997) 269
- [13] R. Lariviere Stewart, *Phys. Review*, 45 (1934) 488
- [14] Kazuo Furuya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9 (2008) 14110
- [15] K. Murakami et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22 (2004) 1266
- [16] I. -C. Chen et al., *Nanotechnology*, 17 (2006) 4322
- [17] Willem F. van Dorp et al., *Nano Lett.*, 5 (2005) 1303
- [18] L.R. Harriott et al., *Proceedings of the Particle Accelerator*, 1 (1999) 12
- [19] B. van Someren et al., *J. Phys.: Conf. Series*, 34 (2006) 1092
- [20] P.C. Post et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 29 (2011) 06F310
- [21] P. Kruse et al., *Nano Letters*, 2 (2002) 807
- [22] E. E. Ehrichs et al., *App. Phys. Lett.*, 53 (1988) 2287
- [23] K. Molhave et al., *Nano Lett.*, 3 (2003) 1499
- [24] Matsui et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 4 (1986) 299
- [25] A. Folch et al., *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 2080
- [26] A. Perentes et al., *Microelectron. Eng.*, 73 (2004) 412
- [27] K. I. Schiffmann, *Nanotechnology*, 4 (1993) 163
- [28] Jason D. Fowlkes et al., *ACS Nano*, 4 (2010) 1619
- [29] M. Weber et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13 (1995) 1364
- [30] I. Utke et al., *Microelectron. Eng.*, 73 (2004) 553
- [31] M. Weber et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13 (1995) 461
- [32] S. J. Randolph et al., *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 124312
- [33] A. Ishibashi et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9 (1991) 169
- [34] R. W. Christy, *J. Appl. Phys.*, 31 (1960) 1680
- [35] H. W. Koops et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14 (1996) 4105
- [36] S. Wang et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22 (2004) 1803
- [37] T. Takahashi et al., *J. Cryst. Growth*, 124 (1992) 213
- [38] C. Schossler et al., *Microelectron. Eng.*, 30 (1996) 471
- [39] K. Murakami et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23 (2005) 759
- [40] M. Takeguchi et al., *Nanotechnology*, 16 (2005) 1321
- [41] J. Fujita et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, schiffman (2003) 2990
- [42] N. A. Kislov et al., *Scanning*, 18 (1996) 114
- [43] T. Ichihashi et al., *Phys. Rev. Lett.*, 92 (2004) 215702
- [44] S. Frabboni et al., *Physica E*, 37 (2007) 265
- [45] A. Botman et al., *Microelectron. Eng.*, 85 (2008) 1139
- [46] T. Utke et al., *Microelectron. Eng.*, 53 (2000) 261

- [47] K. L. Lee and M. Hatzakis, *J. Vac. Sci. Technolo. B*, 7 (1989) 1941
- [48] J.H. Van Vleck, *Phys. Review*, 41 (1932) 208
- [49] Angela Rosa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 10356
- [50] Gary L. Messler and Donald A. Tarr, *Inorganic Chemistry (livre)*, - (2010) -
- [51] J.B. Johnson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7132
- [52] N.A. Beache et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5713
- [53] J. Prunier et al., *Surf. Sci.*, 601 (2007) 1144
- [54] G. Cooper et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1989) 4121
- [55] E.W. Plummer et al., *Phys. Rev. B*, 18 (1978) 1673
- [56] F. Qi et al., *J. Am. Chem. Phys.*, 106 (1997) 9474
- [57] K. Mitsuishi, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 2064
- [58] P. D. Rack et al., *Nanotechnology*, 18 (2007) 465602
- [59] I. Utke et al., *Adv. Eng. Mater.*, 7 (2005) 323
- [60] I. Utke et al., *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 3245
- [61] Y. M. Lau et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 (2002) 1295
- [62] E. U. Condon, *American J. of Phys.*, 15 (1947) 365
- [63] C. Tian et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31 (1998) 895
- [64] G. Denifl et al., *Chem. Phys. Lett.*, 288 (1998) 105
- [65] J. J. L. Mulders et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 45 (2012) 475301
- [66] R. R. Kunz et al., *Appl. Phys. Lett.*, 50 (1987) 962
- [67] S. Lipp et al., *Microelectron. Reliab.*, 36 (1996) 1779
- [68] P. Hoyle et al., *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1994) 1448
- [69] M. Takai et al., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 76 (2003) 1007
- [70] S. Bauerdick et al., *Microelectron. Eng.*, 67 (2003) 963
- [71] K. T. Kohlmann-von Platen et al., *J. Vac. Sci. B*, 11 (1993) 2219
- [72] N. Miura et al., *J. Appl. Phys.*, 35 (1996) L1089
- [73] N. Silvis-Cividjian et al., *Microelectron. Eng.*, 61 (2002) 693
- [74] J. D. Fowlkes et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23 (2005) 2825
- [75] P. Seuret et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 268
- [76] T. Bret et al., *Microelectron. Eng.*, 78 (2005) 307
- [77] P. Krueger et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 10617
- [78] B. Domenichini et al, *J. of Electron Spec. and Related Phenomena*, 163 (2008) 19
- [79] H. Deutsch et al., *International Journal of Mass Spec.*, 197 (1999) 37
- [80] M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 8 (2001) 322
- [81] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 12 (2005) 537
- [82] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und verwandlung des lichtet betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, 17 (1905) 132
- [83] T. Otha et al., *Chem. Vapor Deposition*, 1 (2001) 7
- [84] B. Teo, *Journal of the American Chemical Society*, 103 (1981) 3990
- [85] Y. Ishikawa et al., *J. Chem. Phys. A*, 111 (2007) 9944
- [86] A. Ankudinov et al., *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 7565
- [87] J. Westmore et al., *International Journal of Mass Spectrometry*, 182 (1999) 53
- [88] Z. Song et al., *The journal of Chem. Soc.*, 121 (1999) 10356