



**HAL**  
open science

# Silicium nanostructuré multifonctionnel obtenu par holographie

Agnieszka Gwiazda

► **To cite this version:**

Agnieszka Gwiazda. Silicium nanostructuré multifonctionnel obtenu par holographie. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes, 2019. Français. NNT : 2019TROY0007 . tel-03615485

**HAL Id: tel-03615485**

**<https://theses.hal.science/tel-03615485>**

Submitted on 21 Mar 2022

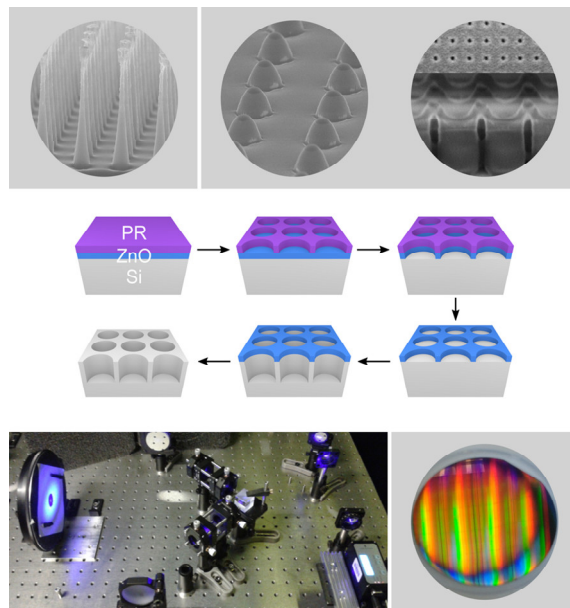
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Thèse  
de doctorat  
de l'UTT

**Agnieszka GWIAZDA**

# Silicium nanostructuré multifonctionnel obtenu par holographie



**Champ disciplinaire :**  
Sciences pour l'Ingénieur

2019TROY0007

Année 2019

---

---

**THESE**  
*pour l'obtention du grade de*  
**DOCTEUR**  
**de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES**  
**en SCIENCES POUR L'INGENIEUR**

**Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE, NANOTECHNOLOGIE**

*présentée et soutenue par*

**Agnieszka GWIAZDA**

*le 11 février 2019*

---

---

**Silicium nanostructuré multifonctionnel  
obtenu par holographie**

---

---

**JURY**

M. Y. JOURLIN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Président
M. O. SOPPERA	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS	Rapporteur
M. V. LYSSENKO	CHARGE DE RECHERCHE CNRS	Examineur
M. J. PROUST	ENSEIGNANT CHERCHEUR UTT	Examineur
M. G. LÉRONDEL	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. J. MALLET	MAITRE DE CONFERENCES	Directeur de thèse

**Personnalité invitée**

Mme A. GORKANA-BARREAU INGENIEURE DE RECHERCHE UTT

# Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse, Professeur Gilles Lérondel et Docteur Jérémy Mallet, qui, par leur grande expérience scientifique et leur grande sagesse m'ont guidé, soutenu et toujours encouragé tout au long de ce travail de thèse. Je les remercie de m'avoir aidé à acquérir une expérience notable et de m'avoir offert l'opportunité de travailler sur plusieurs projets ambitieux.

Je voudrai également remercier les membres de comité Professeur Yves Jourlin, Docteur Olivier Soppera, Docteur Vladimir Lysenko, Docteur Julien Proust et Docteur Anisha Gokarna, pour leur temps consacré à l'évaluation de mon travail de thèse et pour leurs critiques constructives.

J'adresse également mes remerciements sincères aux ingénieurs M. Sergei Kochtcheev, M. Jérémie Beal et M. Regis Deturche pour leur soutien technique et les formations dispensées.

Je remercie tout le personnel du laboratoire L2n avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, d'échanger ou de partager des moments conviviaux, et en particulier Anna Rumyantseva, Anisha Gokarna, Joyce Ibrahim, Hind Kadiri, Komla Nomenyo, Loïc Le Cunff, Abdo Iskandar, Clotaire Chevalier-César et Sambhav Kumar.

Remerciements aux équipes du Laboratoire de Recherche en Nanoscience, et l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, en particulier Docteur Shibin Thomas.

Remerciements aux équipes de American University Of Beirut pour leur collaboration et pour l'opportunité de travailler au sein de leur projet.

Je voudrai remercier la région Champagne-Ardenne et le Fond Européen de Développement Régional pour le financement de cette thèse à travers le projet SYNAPS, la plateforme Nano'mat et pour l'équipement mis à disposition.

Pour finir je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leur soutien et leurs encouragements.





# Table des matières

Introduction générale :.....	8
Chapitre 1. Silicium nanostructuré – état de l’art.....	12
1.1 Motivations et objectifs du projet SYNAPSE .....	12
1.2 Silicium .....	15
1.2.1 Propriétés électroniques et optiques du Silicium .....	16
1.2.2 Propriétés de nanostructures de Si .....	18
1.3 Techniques de structuration du Silicium.....	19
1.3.1 Structuration directe : Techniques Top-down .....	20
1.3.1.1 Dissolution électrochimique (Silicium poreux).....	20
1.3.1.2 Gravure chimique humide.....	23
1.3.1.3 Structuration par Laser (black Si) .....	24
1.3.1.4 Gravure sèche (black Si) .....	25
1.3.2 Structuration directe : Techniques Bottom up.....	26
1.3.2.1 Croissance par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide .....	27
1.3.2.2 Croissance assistée par oxyde (OAG, Oxyde assisted growth).....	28
1.3.2.3 Croissance assistée par les sulfures.....	28
1.3.2.4 L’épitanie par jet moléculaire (MBE, Molecular Beam Epitaxy) .....	29
1.3.2.5 La croissance par fluide supercritique et en solution .....	30
1.3.3 Structuration indirecte : Les techniques de masquage.....	31
1.3.3.1 La lithographie optique par projection .....	32
1.3.3.2 La lithographie EUV (Extrême UV).....	34
1.3.3.3 La lithographie électronique .....	35
1.3.3.4 Faisceau d’ion focalisé (FIB, Focused Ion Beam) .....	35
1.3.4 Structuration indirecte : Transfert .....	36
1.3.5 Techniques hybrides.....	39
1.4 Conclusion .....	40
Chapitre 2. Techniques de structuration utilisés et développées .....	42
2.1 Lithographie interférentielle .....	42
2.1.1 Interférence de deux faisceaux .....	42

2.1.2	La création du motif .....	45
2.1.3	Montage .....	46
2.2	Gravure sèche par Reactive-Ion etching (RIE) .....	49
2.2.1	Equipement .....	50
2.2.2	Le principe de la gravure .....	51
2.2.3	Mécanismes physiques et chimiques de la gravure .....	51
2.2.4	Les caractéristiques du procédé de gravure .....	53
2.2.5	Influence des paramètres sur la gravure .....	54
2.2.6	Influence du masque sur la gravure .....	55
Chapitre 3.	Structuration par la lithographie interférentielle .....	58
3.1	Le choix de la résine photosensible .....	58
3.2	Détermination de la dose et du contraste .....	60
3.3	Structuration à périodicité micro- et nanométriques .....	63
3.3.1	Réalisation de membranes micrométriques .....	63
3.3.2	Dépôt de Si amorphe dans les membranes micrométriques .....	64
3.3.3	Réalisation de membranes sub-microniques .....	66
3.4	Conclusion .....	67
Chapitre 4.	Fabrication de membranes .....	68
4.1	Descriptif du procédé .....	69
4.2	Démonstration du concept .....	70
4.3	Influence du recuit sur la fabrication de plots .....	72
4.4	Membranes submicroniques .....	76
4.5	Utilisation des membranes .....	78
4.5.1	Dépôt sélectif de Si amorphe .....	78
4.5.2	Croissance sélective de nanofils de ZnO .....	79
4.5.3	Dépôt localisé d'or par lift-off .....	81
4.6	Conclusion .....	82
Chapitre 5.	Structuration du Silicium par gravure sèche .....	83
5.1	Masquage par la résine photosensible .....	83
5.1.1	Structures microniques .....	83
5.1.2	Profil de gravure de Si .....	85

5.1.3	Optimisation du procédé de gravure - Nanostructures .....	87
5.1.4	Oxydation thermique des nanostructures .....	90
5.2	Transfert indirect : procédé MUZ.....	92
5.2.1	Description du Procédé .....	92
5.2.2	Premières réalisations et démonstration de principe.....	93
5.2.3	Extension aux Nanostructures.....	98
5.2.4	Masque ZnO obtenu par technique sol-gel.....	100
5.3	Influence des conditions de gravure sur le profil des structures .....	103
5.3.1	Rapport du flux de gaz $O_2/SF_6$ .....	103
5.3.2	La température.....	107
5.3.3	Puissance RF .....	113
5.3.3.1	Puissance et température .....	116
5.3.3.2	Périodicité et taille du motif.....	118
5.3.4	Gravure RIE-ICP .....	124
5.4	Conclusion .....	125
Chapitre 6.	Fonctionnalisation de silicium structuré et validation multifonctionnelle .....	126
6.1	Fonctionnalisation par dépôt de Si amorphe.....	126
6.2	Fonctionnalisation par lanthanides.....	130
6.3	Fonctionnalisation par dépôt de ZnO.....	132
6.4	Mouillabilité du Si structuré .....	134
6.4.1	Rappel sur la mouillabilité .....	134
6.4.2	Mesure de mouillabilité de structures en Si.....	137
6.5	Propriétés thermiques du Si structuré .....	140
6.5.1	Modification de spectre de phonons du Si massif par nano structuration de surface	140
6.5.2	Interaction entre les phonons confinés et les photons dans des résonateurs périodiques en silicium.....	144
Conclusions et perspectives .....		150
Bibliographie .....		156



# Introduction générale :

Le Silicium, un semi-conducteur devenu le symbole de notre temps, est aujourd'hui un matériau présent dans tous les dispositifs électroniques d'utilisation quotidienne. Il domine toujours la micro-électronique et le photovoltaïque, bien que dans ces domaines de nouveaux matériaux comme le graphène et les matériaux 2D soient en train d'émerger.

Le silicium est l'un des éléments parmi les plus abondants sur la Terre et en tant que semi-conducteur, présente grâce au contrôle du dopage, d'excellentes propriétés électriques et thermiques, sur lesquelles l'électronique d'aujourd'hui se base. Par conséquent, avec les technologies de fabrication et d'intégration existantes, le silicium présente à présent un grand intérêt pour la photonique. Néanmoins, le Si cristallin est un faible émetteur de lumière. En effet, c'est un semi-conducteur à bande interdite indirecte, ce qui signifie que la probabilité de recombinaison radiative est très faible dans ce matériau. Cependant, le silicium sous sa forme amorphe est photoluminescent et alors considéré comme un matériau à bande interdite directe. Quant au Si cristallin, l'émission de lumière a été observée pour du Si poreux ou des nanostructures. Grâce à l'effet de confinement quantique de nombreuses recherches se sont alors concentrées sur la structuration de Si afin de le rendre optiquement actif. La nano-structuration de silicium est alors la clé pour accéder à des propriétés d'émission, toutefois les techniques de fabrication de nanostructures restent complexes. Cela présente un réel défi encore aujourd'hui. Les premiers papiers sur la réalisation de puits quantiques ou structures à confinement quantique datent de 1990.

Au-delà de ses propriétés d'émission de lumière, le silicium trouve aussi des applications dans la conversion d'énergie et dans le photovoltaïque grâce à ses autres propriétés optiques telle que l'absorption et propriétés diélectriques (indice de réfraction élevé). La structuration du matériau permet ici encore de renforcer ses propriétés grâce à la modulation d'indice ou augmentation de la surface spécifique. Les propriétés thermiques du Si sont aussi modifiées par la structuration grâce au confinement de phonons dans les nanostructures de taille typiquement de 50 nm pour ce type de structuration. Le Si conserve donc ses propriétés électriques avec une amélioration des propriétés thermiques. Finalement, la structuration du Si peut améliorer la mouillabilité du matériau par l'augmentation de la surface en contact avec les liquides. Par le contrôle de la géométrie des structures à l'échelle micro, il a été démontré, qu'il était possible d'alterner la mouillabilité du Si et de créer des surfaces hydro- et omni-phobes. Le silicium apparaît alors comme un matériau avec un large spectre

de domaines d'application et grâce à cela fait partie des matériaux multifonctionnels à condition cependant de pouvoir le structurer aux différentes échelles micro, meso et nano. Le développement de techniques de structuration permettant de contrôler la taille mais aussi l'organisation spatiale des structures est toujours d'actualité.

Cette thèse a été initiée dans le cadre du projet régional SYNAPSE dont le but était la synthèse, la nanostructuration et la valorisation du silicium comme matériau multifonctionnel. Dans un premier temps l'objectif du projet a été focalisé sur la synthèse par une voie alternative bas coût de nanostructures de silicium. Cette thèse a finalement porté plus généralement sur la nano structuration du silicium. Cette thèse se divise en 6 chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons les principales motivations et objectifs du projet SYNAPSE. Nous présentons aussi les voies que nous avons visé pour atteindre ces objectifs et qui encadraient le travail de cette thèse. Ce premier chapitre présente aussi un état de l'art concernant le silicium nanostructuré en volume. Les principales techniques de structuration du Si, ces principales propriétés et domaines d'applications sont également présentés.

Dans le deuxième chapitre nous introduisons les techniques utilisées et développées durant cette thèse. La première partie concerne la lithographie interférentielle et présente le banc optique ainsi que le travail d'optimisation des paramètres d'exposition. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la technique de gravure du Si avec la présentation de l'équipement et les mécanismes liés à la gravure. Les principaux paramètres influençant la gravure sont aussi présentés.

Le troisième chapitre est dédié au travail sur le développement d'une technique de fabrication de membranes nano-poreuses obtenus par la lithographie interférentielle. Ce travail résulte directement de l'objectif initial du projet SYNAPSE, les membranes étant nécessaires pour la nano structuration du silicium amorphe obtenu par le dépôt. Une nouvelle technique de fabrication de membranes est présentée ainsi que ses premières applications.

Le quatrième chapitre concerne la structuration de Si par la gravure sèche. Ce chapitre se divise en deux parties dont la première est dédiée au transfert direct dans le Si en utilisant la résine photosensible comme masque de gravure. La deuxième partie de ce chapitre est concentrée au transfert indirect et décrit le développement d'une nouvelle technique de masquage dite « MUZ » abrégé pour « Masque Universelle de ZnO », qui utilise l'oxyde de zinc comme masque dur.

Enfin, le cinquième chapitre de cette thèse est consacré à l'aspect multifonctionnel du silicium structuré. Nous avons étudié les propriétés optiques obtenus par la fonctionnalisation de surface du Si cristallin par dépôt de Si amorphe, d'oxyde du zinc et complexes de lanthanides. Dans un deuxième

temps, nous présentons une étude sur la mouillabilité ainsi que sur de propriétés thermiques de silicium structuré.

Le dernier, sixième chapitre, présente les conclusions et perspectives de ce travail.





# Chapitre 1.

## Silicium nanostructuré – état de l’art

### 1.1 Motivations et objectifs du projet SYNAPSE

Ce travail de cette thèse s’inscrivait initialement dans le cadre du projet « SYNAPSE » dont le nom est l’acronyme de « SYnthese de NANofils Pour la Santé et l’Environnement ». Ce projet pluridisciplinaire a été financé par la Région Champagne Ardenne et a été réalisé à travers trois laboratoires acteurs majeurs des nanosciences de la région, le LRN (Laboratoire de Recherche en Nanosciences) et l’ICMR (L’Institut de Chimie Moléculaire de Reims) à l’URCA (Université de Reims Champagne-Ardenne) et l’ICD/LNIO (Institut Charles Delaunay/Laboratoire de Nanotechnologie et Instrumentation Optique, devenu L2n) à l’UTT (Université de Technologie de Troyes). Les impacts environnementaux des produits nanostructurés et des technologies associées en fonction de leurs performances en termes de rendement et de coût économique et environnemental étaient évalués par l’ICD/CREIDD (Centre de Recherches et d’Etudes Interdisciplinaires sur le Développement Durable) de l’UTT, laboratoire spécialisé sur ces aspects.

Le projet SYNAPSE était focalisé sur la synthèse, la mise en forme et la fonctionnalisation de nanofils et de nanotubes de silicium. Le projet était initialement basé sur une méthode d’élaboration de Si, développée et brevetée au LRN, la synthèse des nanofils et nanotubes par voie électrochimique [1]. Le projet avait alors pour objectif de valoriser les nanostructures obtenues par cette technique originale et bas coût, à travers des applications avérées comme des capteurs d’espèces chimiques et en particulier les oxydes d’azote (NOx) qui ont un impact sur l’environnement et la santé [2]. D’un point de vue scientifique, l’intérêt de ce projet résidait dans la mise en œuvre et le contrôle des propriétés intrinsèques de ces nanostructures de silicium.

La nano structuration du Si par voie alternative et bas coût au cœur du projet SYNAPSE a finalement été réalisée par deux approches différentes et ce dans le cadre de deux thèses. La première partie du travail a été effectuée au LRN dans le cadre d’une thèse sur la synthèse de nanofils/nanotubes de Si par la voie électrochimique en milieu liquide ionique. L’objectif était de maîtriser les paramètres de croissance du silicium (diamètre, longueur, dopage, croissance de nouvelles géométries à l’échelle

nanométrique) en corrélation avec les mesures des propriétés d'émission (luminescence dans notre cas). La présente thèse, réalisée au L2n, s'est concentrée sur une autre approche avec pour objectif la nanostructuration des nanofils de silicium à grande échelle par une approche top-down basée sur la lithographie optique interférentielle et la gravure et ce dans le but de contrôler l'organisation spatiale d'une grande densité de fils. Une nanostructuration adéquate permet d'obtenir des cristaux photoniques et de limiter les pertes en confinant les modes électromagnétiques.

Le deuxième objectif du projet SYNAPSE était d'aller vers une valorisation fonctionnelle des nanofils de silicium. Pour la réalisation de cet objectif, l'application comme capteur de gaz par détection optique a été envisagée [3]. Cette voie de détection correspond aux propriétés de photoluminescence de Si amorphe obtenu par la technique d'électrodéposition. Le capteur ainsi obtenu devait être sensible à la présence de molécules NO<sub>x</sub> par extinction de photoluminescence, une fois la molécule absorbée sur sa surface.

Afin d'assurer le contrôle des propriétés optiques des nanostructures et introduire la sélectivité dans le capteur, plusieurs modes d'application ont été envisagés. Le premier mode consistait à utiliser la luminescence intrinsèque du réseau de nanofils nanostructurés. Le second mode consistait à contrôler les propriétés optiques en dopant pendant la synthèse les nanofils/nanotubes de silicium par des lanthanides luminescents. Ces deux modes ont été utilisés pour les nanostructures de Si amorphe obtenues par l'électrodépôt. Le troisième mode, applicable pour les nanostructures de Si amorphe et cristallin, a consisté à fonctionnaliser chimiquement par des complexes de coordination luminescents greffés à la surface des nanofils. Ce mode, alternatif aux deux voies précédentes, permet la fixation réversible des molécules d'intérêt et donnerait la possibilité d'être sélectif.

Le projet SYNAPSE avait donc pour objectif de développer des voies de synthèse et de nanostructuration à grandes échelles, étant en réelle rupture avec les techniques usuelles, puis de valoriser ces techniques à travers la réalisation d'un dispositif de type capteur pour la détection de gaz à fort impact sur l'environnement et la santé. Afin de réaliser les objectifs définis par le projet SYNAPSE, dans le cadre de la présente thèse, nous avons proposé quatre approches pour la création de nanostructures photoluminescentes applicables aux capteurs optiques. La Figure 1 présente ces quatre idées réunis sur un schéma.

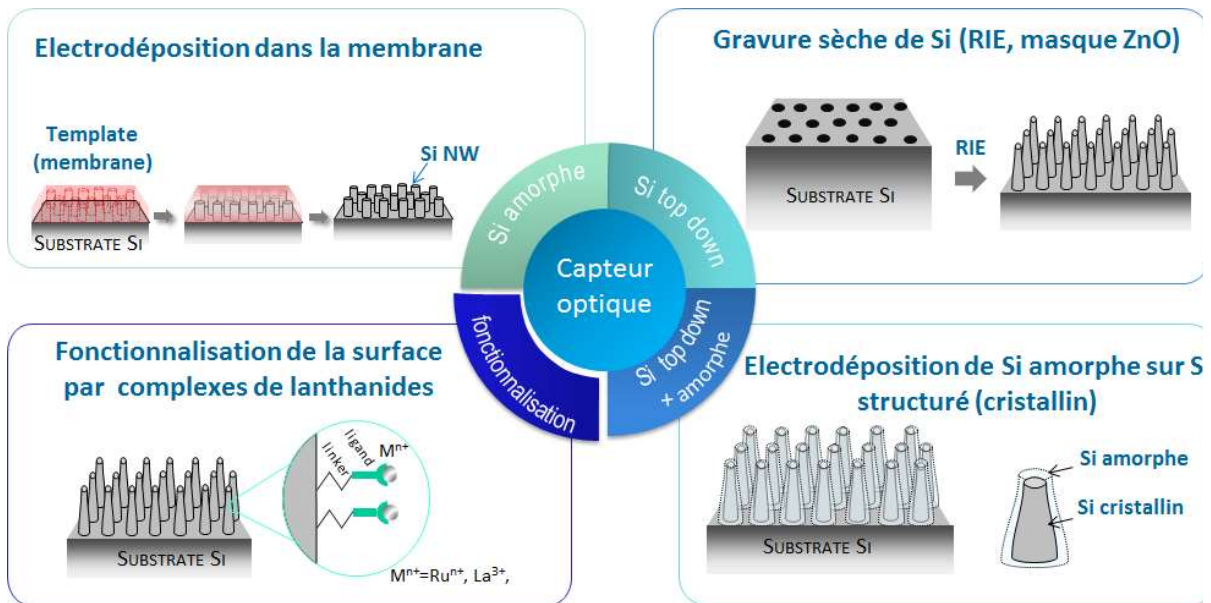


Figure 1 : Schéma représentant les quatre approches développées pour la fabrication de nanostructures de Si photoluminescence pour l'application initiale aux capteurs optiques.

La première approche est la réalisation de membranes iso poreuses en résine photosensible par la technique de lithographie interférentielle. Ces membranes seraient utilisées afin d'obtenir des nanostructures de silicium amorphe par électrodeposition à l'intérieur des pores. Le dépôt de Si amorphe est couramment réalisé dans les membranes nanoporeuses en polycarbonate obtenues par bombardement ionique ou en oxyde d'aluminium obtenu par anodisation (AAO - Oxyde d'aluminium anodisé), qui permettent d'obtenir les nanofils de diamètres de quelques nanomètres avec cependant une dispersion en taille et un arrangement aléatoire. Le travail sur les membranes obtenues par la lithographie interférentielle sera donc concentré sur la réalisation de réseaux de pores, afin d'augmenter leur densité et diminuer leur diamètre, en gardant cependant un grand rapport de forme. Bien que la lithographie interférentielle présente néanmoins des limites physiques liées à la diminution du pas du réseau, la réalisation de membranes par cette technique avait pour avantage le contrôle de l'organisation spatiale des nanostructures et un coût de fabrication réduit comparé à d'autres techniques de structuration top-down. De plus, l'utilisation d'une résine photosensible permettra de dissoudre facilement la membrane après son application. Les nanostructures en Si amorphe, obtenues dans les membranes, grâce aux propriétés de photoluminescence intrinsèque au matériau, peuvent être directement appliquées pour la réalisation d'un capteur optique. Ces mêmes structures peuvent être également fonctionnalisées par des complexes de lanthanide.

La deuxième approche développée consiste à structurer du silicium cristallin par la gravure sèche. Le travail s'est concentré sur la fabrication des nanostructures de type nanopiliers et nanofils de

diamètres nanométriques afin d'obtenir ultimement la propriété de photoluminescence grâce au confinement quantique des électrons dans la structure.

La troisième voie envisagée pour obtenir les structures photoluminescentes est d'utiliser des nanostructures de Si cristallin obtenues par la gravure sèche pour un dépôt de Si amorphe sur leur surface. La structuration du substrat offre une grande surface développée, ce qui permet de renforcer le signal de photoluminescence du Si amorphe. Dans le cas d'un capteur, le développement de la surface va augmenter la probabilité d'adsorption d'une molécule et de même la probabilité de détection.

La quatrième possibilité d'obtenir des structures photoluminescentes est la fonctionnalisation par les complexes de lanthanide de la surface de nanostructures de Si obtenues par la gravure sèche. Comme dans le cas précédent, la structuration offrira une grande surface développée quant à la fonctionnalisation, elle apportera les propriétés luminescentes et la sélectivité aux molécules ciblées.

## 1.2 Silicium

Le silicium est le deuxième élément, après l'oxygène, le plus abondant sur la Terre. Dans sa forme naturelle, le silicium (Si) est toujours présent dans un composant chimique, le plus souvent sous forme de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), appelé silice. Contenue dans une grande variété de minéraux de phases amorphes (comme les opales) ou de phases cristallines (dont le plus connu, le quartz), la silice était considérée comme un élément chimique jusqu'à la fin de 18<sup>ème</sup> siècle. Le silicium, identifié pour la première fois par Antoine Lavoisier (1778) comme un élément chimique, a été obtenu dans sa forme cristalline en 1824 par Jöns Jacob Berzelius [4]. A partir de là, de nouvelles propriétés optiques et électriques ont été observées. Cependant, la qualité d'échantillons de Si obtenu et les modèles théoriques existants au 19<sup>ème</sup> siècle ne permettaient pas la compréhension exacte de ces nouveaux phénomènes. Pour établir les modèles théoriques il a fallu attendre presque cent ans. C'est le développement de la mécanique quantique vers 1930 et les progrès réalisés dans la fabrication du Si de plus en plus pur qui ont permis de fonder les bases théoriques des semi-conducteurs. Au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle et grâce aux progrès spectaculaires de l'électronique, le silicium est devenu le matériau de choix pour la fabrication de circuits intégrés [5]. Précédé par le germanium qui fut le premier constituant des transistors, le silicium offrait une plus haute température de fonctionnement et de plus, l'oxyde natif présent sur la surface du Si formait une couche protectrice, étant également une barrière de diffusion [6].

### 1.2.1 Propriétés électroniques et optiques du Silicium

Le silicium, possédant 14 électrons par atome, appartient au quatrième groupe du tableau périodique. Il cristallise dans une structure cubique de type diamant, représentant deux structures cfc interpénétrantes [8], dont le paramètre de maille est  $a = 0,357 \text{ nm}$ . Dans un tel système chaque atome de Si est connecté par liaisons simples avec quatre autres atomes de Si, ses plus proches voisins (Figure 3a). Chaque atome de Si est alors entouré de huit électrons de valence, dont quatre électrons provenant de lui-même et quatre électrons provenant chacun d'une liaison avec un voisin. Comme dans chaque cristal, les niveaux d'énergie accessibles aux électrons de chaque atome sont influencés par les niveaux d'énergie des voisins et forment des bandes d'énergie. Les électrons créant les liaisons (électrons de valence) sont alors libres de se déplacer dans les liaisons voisines, occupant la bande de valence.

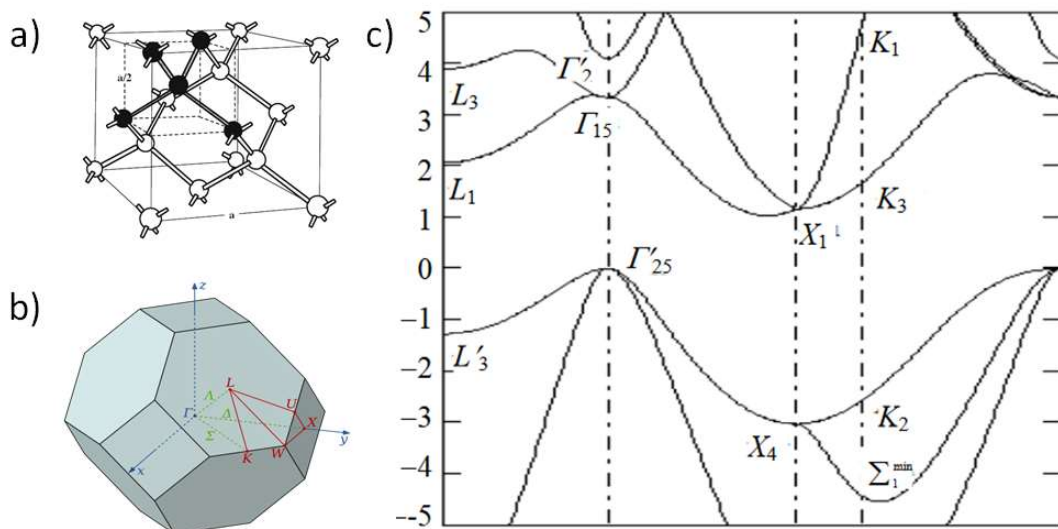


Figure 2 : a) Structure cristalline du Si de type diamant, représenté en 3D. Le paramètre de maille du Si est 5,43 Å b) zone Brillouin et c) structure de bandes du Si adopté de [7].

Le silicium est classifié comme un semi-conducteur car une bande d'énergie interdite de valeur de 1,1 eV (à 25°C) sépare la bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC). Cette bande interdite est dite indirecte ce qui signifie, que dans l'espace réciproque, le minimum d'énergie de bande de conduction se trouve décalé par rapport au centre de la zone de Brillouin ( $\Gamma$  où  $k = 0$ ) correspondant au maximum d'énergie de bande de valence (Figure 2b et c). La bande de valence a un seul extremum, tandis que la bande de conduction possède un minimum sur chacune des six directions cristallines [100] ( $\Delta$ -directions), correspondant au six minimum dans la zone de Brillouin (appelés points X) [9].

Cette configuration de bandes d'énergie influence fortement les propriétés optiques du silicium. Les transitions électroniques entre les bandes de conduction et bande de valence doivent respecter le

principe de conservation de l'énergie et de quantité du mouvement. Or, dans le cas de semi-conducteurs à bande interdite indirecte, ce transfert nécessite un changement du vecteur  $k$  et de la quantité de mouvement  $p$  ( $p=\hbar k$ ) comme représenté sur la Figure 2c. Cela est possible lorsque durant le processus de transfert, l'absorption ou l'émission d'un photon est accompagné par un phonon – un quantum de vibration de réseau cristallin. Puisque l'interaction d'un phonon est un processus lent (de l'ordre de la milliseconde), une recombinaison radiative d'une paire électron-trou est dans le silicium peu probable, la majorité de recombinaison se passent par les processus non radiatifs (nanoseconde).

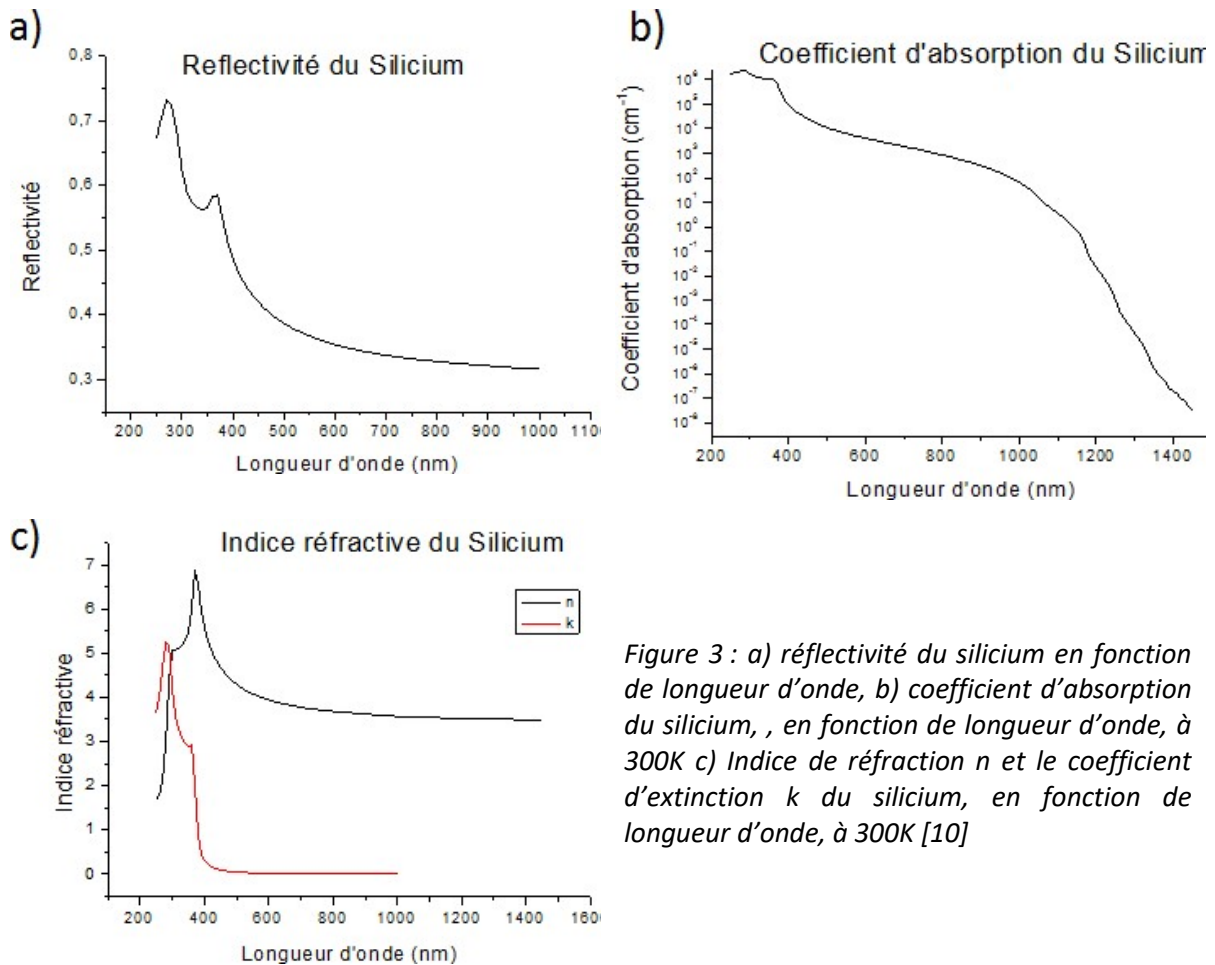


Figure 3 : a) réflectivité du silicium en fonction de longueur d'onde, b) coefficient d'absorption du silicium, en fonction de longueur d'onde, à 300K c) Indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  du silicium, en fonction de longueur d'onde, à 300K [10]

Le silicium est caractérisé par un indice de réfraction élevé et une haute réflectivité dans le visible (cf. Figure 3). Les valeurs d'indice de réfraction  $n$  du silicium dans le visible et jusqu'à l'infrarouge varient peu de 4,3 ( $\lambda=500\text{nm}$ ) à 3,4 dans infrarouge. Le coefficient d'extinction, lui diminue de trois ordres de grandeur (de  $10^{-1}$  à  $10^{-4}$ ) dans le même spectre et sa mesure reste difficile (Figure 3) [11]. Le silicium est transparent dans le proche infrarouge, pour cela, les composants optiques travaillant dans le NIR sont souvent constitués de silicium.

## 1.2.2 Propriétés de nanostructures de Si

Les nanostructuration change fortement les propriétés du silicium cristallin. Tandis que le silicium est un faible émetteur de lumière, émettant un photon pour  $10^6$  paires d'électron trous générés, la structuration peut affecter ses spectres d'absorption et d'émission. Le silicium poreux, en fonction de taille des nanostructures, émet dans le visible et infrarouge avec une efficacité augmentée par rapport au Si non structuré [12]. Présenté sur la Figure 4a le spectre de photoluminescence du Si nanoporeux est caractérisé par un large pic et une efficacité quantique à température ambiante de 5% sous pompage UV et allant jusqu'à 10% à basse température. De plus, quand la porosité augmente le pic est décalé vers le bleu et son intensité augmente. La photoluminescence du silicium poreux dans le bleu peut aussi être obtenue après une oxydation thermique ( $>1000^\circ\text{C}$ ) (Figure 4b). L'efficacité est de l'ordre de 0,1% et la présence de  $\text{SiO}_2$  a été constatée sur la surface des structures [13]. Le silicium macroporeux, recuit à  $950^\circ\text{C}$ , présente-lui un spectre d'émission dans l'infrarouge, dont l'efficacité à température cryogénique est le même que pour le Si non structuré. Ce dernier fait indique qu'il n'y aurait pas de confinement quantique dans ce cas. Quand la température augmente à 300K, le spectre s'élargit et l'efficacité est maintenue à 0,1%.

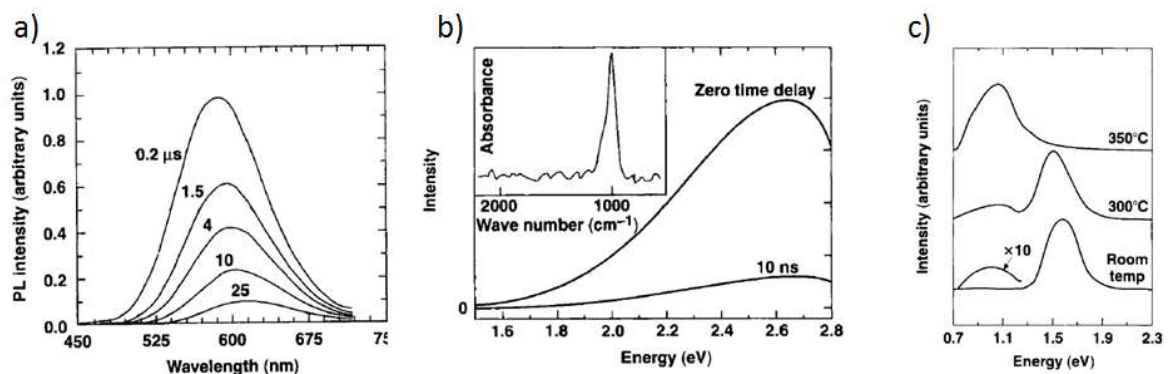


Figure 4 : Spectres d'émission du Si poreux, a) La bande « rouge » et b) La bande « bleu » obtenue pour le Si poreux oxydé à  $1000^\circ\text{C}$ , c) Une bande « infrarouge » est obtenue pour le silicium macroporeux recuit à  $950^\circ\text{C}$  [13].

Sans rentrer dans plus le détail, le renforcement des propriétés d'absorption et d'émission dans le cas du silicium poreux a longtemps fait débat avec deux principales origines potentielles, le confinement quantique et la présence de siloxanes ( $\text{SiO}_x\text{H}_y$ ) à la surface [14]. Aujourd'hui et grâce à des mesures faites sous atmosphère inerte il est admis que le processus de confinement est bien à l'origine du déplacement vers le bleu de la photoluminescence mais que la probabilité de recombinaison radiative reste contrôlée par la surface (défauts...) [15].



La nanostructuration du silicium réduit sa réflectivité en augmentant de même l'absorption du matériau moins de réflexion qui est à minima de 33% dans le NIR puis augmente pour atteindre 70% dans l'UV (cf. Figure 3a). Pour les applications photovoltaïques (PV) cela a une signification importante. Les couches minces de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) sont maintenant aussi utilisées dans le photovoltaïque (PV) en place du Si cristallin, puisque les techniques de dépôt sont compatibles avec différents substrats. Néanmoins, l'indice de réfraction élevé du a-Si:H aboutit à ce qu'une grande partie de la lumière incidente sur la surface soit réfléchi. La nanostructuration de surface fait que la lumière incidente « voit » de l'air entre les structures et donc pénètre plus dans le matériau. Cela s'explique par un effet d'indice moyen ou indice effectif compris entre celui de l'air et du silicium. L'air n'absorbant pas, la lumière pénètre plus dans le matériau, elle est donc moins réfléchi. La probabilité pour un photon d'être réfléchi est proportionnelle au carré de la différence d'indice entre l'air et le matériau. Les surfaces de Si nanostructurés, de type nanofils et nanocônes, sont alors considérées comme les surfaces dont l'indice de réfraction effectif est réduit, les nanocônes étant encore plus intéressant. En effet, la forme conique introduit un gradient d'indice (variation en z de la proportion entre le Si et l'air) on parle aussi d'adaptation d'indice qui se fait de manière graduelle dans la profondeur. Là encore sans être exhaustif, les nanofils et nanocônes de Si ont été par exemple obtenus par la gravure RIE (Reactive-Ion Etching) à partir d'un motif de périodicité de 500nm obtenu par auto-organisation de billes de SiO<sub>2</sub>. L'absorption mesurée pour l'incidence normale à  $\lambda=488\text{nm}$  est augmentée par rapport à la surface non-structurée d'environ 20% pour les nanocônes et 10% pour les nanofils et varie en fonction de l'angle de l'incidence [16]. La diminution de réflectivité peut être obtenue pour la totalité du spectre visible pour des piliers de silicium cristallin dont la taille a été optimisée ( $P=240\text{nm}$ ,  $w=140\text{ nm}$ ,  $h=110\text{ nm}$ ) [17].

### **1.3 Techniques de structuration du Silicium**

Dans cette thèse nous avons visé à contrôler la nanostructuration du silicium à grande échelle en se focalisant sur la maîtrise parfaite des tailles, des formes et de l'emplacement des structures. L'objectif de contrôler les propriétés introduites par la structuration du matériau, c'est ce qui est important pour les applications. Nombreuses techniques permettent aujourd'hui d'obtenir des structures dont la taille est réduite à quelques nanomètres. On s'intéressera plutôt ici aux structures unidimensionnelles pour le déplacement des charges (ou structure 2D en terme de confinement) comme les nanotubes, nanotiges, nanofils mais aussi nano-aiguilles. Les propriétés optiques et électriques de ces structures dépendent fortement de la qualité du matériau les constituant et cela est directement lié aux techniques et conditions de leur fabrication. La structuration directe du silicium par les voie top down

et bottom-up est possible sans définition du motif au préalable. L'arrangement de structures est dans ce cas aléatoire ou guidé par l'auto-organisation. Tandis que les voies indirectes comprennent à minima une étape de définition du motif par les techniques de masquage et de transfert dans le substrat.

### 1.3.1 Structuration directe : Techniques Top-down

La structuration du silicium par les techniques top-down signifie de partir d'un substrat. Cela comprend une gravure liquide ou sèche du matériau ou encore une structuration par laser. Ces techniques pour la plus part ne permettent pas à elles seules de déterminer un motif précis pour une structure. Afin de mettre sous contrôle la forme, la taille, l'emplacement et la densité de structures il est nécessaire de créer un motif par des techniques lithographiques (cf chapitre 1.3.3). Néanmoins, nombreuses techniques de structuration par approche top-down, sans masquage, permettent d'obtenir des structures auto-organisées.

#### 1.3.1.1 Dissolution électrochimique (Silicium poreux)

L'anodisation, autrement dit la dissolution électrochimique, est la technique de structuration du silicium historiquement la plus ancienne. C'est aussi la seule technique directe qui donne la possibilité de créer différentes structures avec un moyen de contrôle sur la taille. La technique a été découverte au Bell Labs en 1956 par Uhler, ayant accidentellement obtenu du silicium poreux lors d'expériences sur l'électropolissage du Si. Le wafer de Si plongé dans l'électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique (HF) se dissolvait de façon non uniforme sous certaines conditions électrochimiques en créant des pores suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  [18]. Le silicium poreux (pSi), a été tout d'abord utilisé pour les études spectroscopiques de produits de désorption et décomposition sur sa grande surface développée [19]-[20]. Un réel intérêt pour le silicium poreux est apparu lorsque l'on a commencé à s'intéresser à ses propriétés optiques. La photoluminescence du silicium poreux dans le rouge-orange décrite par Cahnam [21] a été attribuée dès le début aux effets de confinement quantique dans des nanocristaux, qui influent aussi sur l'absorption du Si.

La dissolution électrochimique résulte d'une oxydation du Si, initiée par la formation de trous dans la bande de valence sur la surface du Si, suite à l'application d'un courant électrique. La dissolution électrochimique est menée dans une cellule possédant deux (ou trois) électrodes, où le substrat (silicium) joue le rôle d'électrode de travail (l'anode), tandis que l'électrode auxiliaire est constituée de platine (cathode) (Figure 5). Le substrat, placé sous la cellule remplie d'électrolyte, reste en contact avec l'électrolyte par une ouverture étanche dans la cellule. La technique a trois variantes selon

l'électrolyte utilisé : les électrolytes contenant les ions  $F^-$ , « aqueux » ( $HF$  ou  $NH_4F/H_2O$ ), « organiques » ( $HF$ /solvant organique) ou encore les électrolytes appelés « les électrolytes oxydants » qui ne contiennent pas les ions  $F^-$ , mais un autre agent oxydant ( $N,N$ -diméthylacétamide, DMA ou hexaméthylphosphortriamide, HMPA) [22].

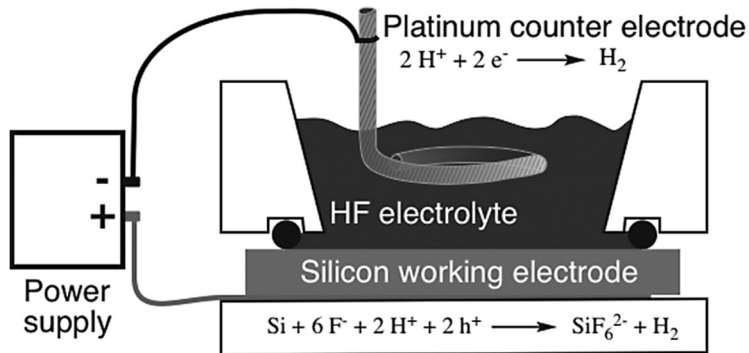


Figure 5 : Schéma d'une cellule électrochimique à deux électrodes : une électrode de travail (anode) le silicium, et l'électrode auxiliaire en platine (la cathode). Est également indiquée une des réactions principales survenant au cours de la formation du Si poreux. [23]

De façon générale, les pores sont nucléés de manière uniforme et aléatoire sur la surface du Si. Le courant passe préférentiellement par le fond des pores, tandis que les parois sont passivées. La technique de dissolution électrochimique du Si permet d'obtenir des pores entre 1nm à 10µm (classifiés d'après IUPAC comme : nano < 2nm, 2 < meso < 50nm et macropores > 50nm).

Présentés sur la Figure 6 le Si microporeux a été obtenu dans une solution d'HF et d'isopropanol (IPA) (HF:IPA, 2:1) à partir d'un substrat de Si (100) de type p fortement dopé (0.01 to 0.001  $\Omega$  cm) [6].

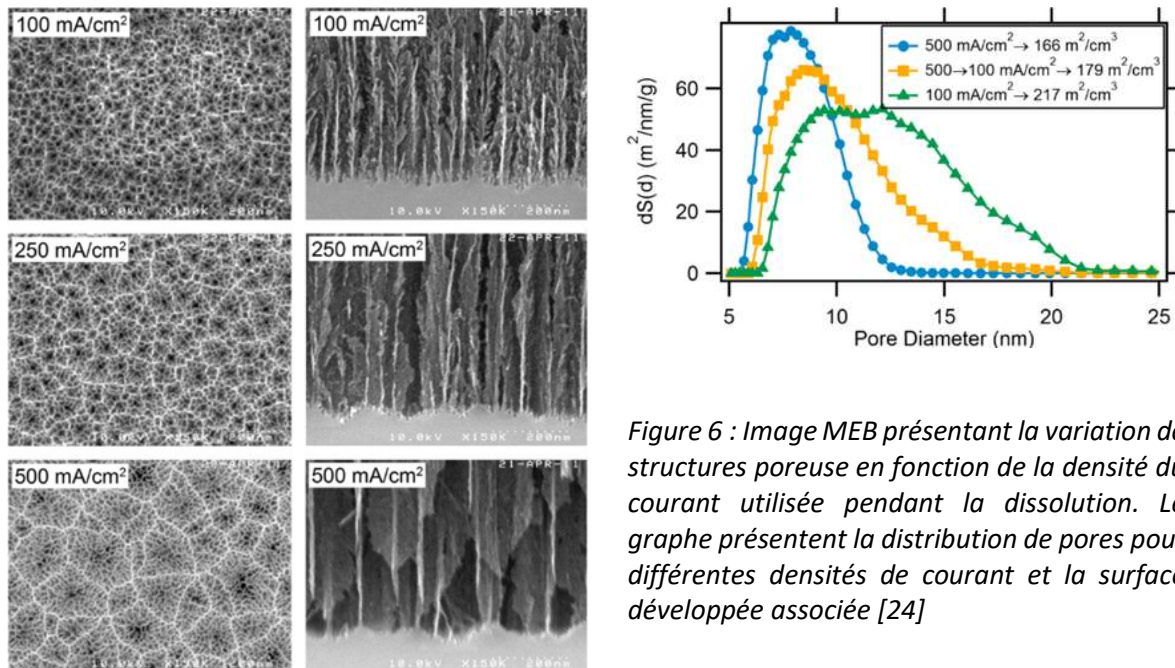


Figure 6 : Image MEB présentant la variation de structures poreuse en fonction de la densité du courant utilisée pendant la dissolution. Le graphique présente la distribution de pores pour différentes densités de courant et la surface développée associée [24]

Différentes structures, allant de pores larges aux parois lisses aux pores étroits et ramifiés peuvent être obtenues en fonction de la densité de courant à partir d'un même substrat. Les structures peuvent

atteindre des profondeurs jusqu'à 250  $\mu\text{m}$  et une porosité de 75 %. Elles présentent cependant une distribution de diamètres entre 5 et 25nm.

Le contrôle de la taille et de la morphologie de pores se fait par la variation des paramètres de dissolution, le choix du type d'électrolyte ainsi que le type et le niveau de dopage du substrat de Si. A partir du même type d'électrolyte et deux substrats différents, les structures nano- et méso-poreuses peuvent être obtenues (nano : Si dopé « n » (10  $\Omega\text{ cm}$ ), méso : Si dopé « p » (0,3  $\Omega\text{ cm}$ ), HF:C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a fraction volumique de 2:2:1, densité de courant  $j=30\text{mA/cm}^2$ ) [25]. Les structures macroporeuses peuvent être obtenues à partir de même substrat et même paramètres électrochimiques que les structures mesoporeuses, mais dans différent d'électrolytes ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)H:HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a fraction volumique de 5:1:1).

La variation de chaque paramètre de dissolution implique un changement du mécanisme de formation de pores. Les morphologies de pores obtenus résultent alors d'une combinaison de plusieurs mécanismes déterminés par les conditions d'expérience. De ce fait, différents modèles ont été proposés, pour décrire ces mécanismes, en donnant une échelle de longueurs caractéristiques [22]. Le plus important est la largeur de la zone de charge d'espace ( $L_{zce}$ , zone de déplétion) proposé par Lehman et Föll [26]. Ce mécanisme explique la formation de macropores à partir du Si dopé n, en électrolyte aqueux avec illumination du substrat par l'arrière.

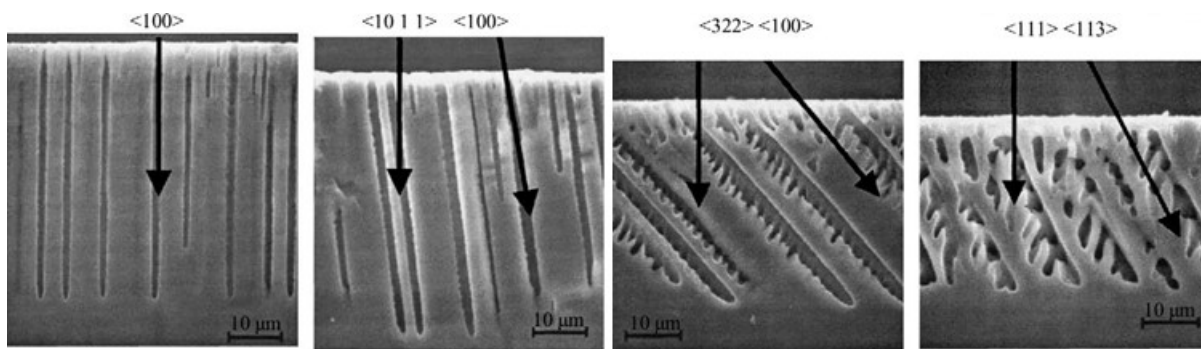


Figure 7 : Silicium macroporeux de type n obtenu avec un électrolyte aqueux et illumination du substrat par l'arrière. L'orientation de pores dépendant de l'orientation du substrat (a)  $\langle 100 \rangle$ , (b)  $\langle 10, 1, 1 \rangle$ , (c)  $\langle 3 2 2 \rangle$ , et (d)  $\langle 1 1 1 \rangle$ [22].

L'illumination par l'arrière du substrat permet la formation de porteur de charge de type « trous » au fond des pores assurant la dissolution verticale quand la largeur de pores et leur espacement sont de l'ordre de grandeur de  $L_{zce}$  (Figure 7). De cette manière, on obtient les pores les plus lisses et un diamètre stable sur toute la profondeur, aboutissant à des rapports de formes élevés. Cependant ce mécanisme ne s'applique pas aux autres conditions et types de pores. La formation de micropores est guidée par le mécanisme appelé « quantum wire effet » qui empêche les porteurs de type trous de se

déplacer à l'interface Si-liquide. Le mécanisme détermine la distance minimale entre les pores, mais ne détermine pas leurs diamètres [27].

La dissolution électrochimique peut se dérouler sans application du potentiel électrique, la réaction étant assistée par les métaux. Le mécanisme électrochimique est similaire. La dissolution dans la solution oxydante (HF) est dirigée par la formation de trous dans le substrat, le métal joue le rôle de cathode. Il peut être déposé sur le substrat en forme d'une couche mince (Au, Pt) alors la structure obtenue va dépendre du type de métal et du dopage du substrat [28], [29]. Le métal peut être introduit sous forme de sel ( $\text{AgNO}_3$ ) dans la solution HF [30]. A la surface du substrat les ions  $\text{Ag}^+$  subissent une réduction menant la création de nanoparticules d'Ag et le silicium s'oxyde (génération de trous). L'oxydation et la dissolution du silicium injecte des électrons dans la cathode (nanoparticules d'Ag) sur laquelle  $\text{Ag}^+$  se réduit. Les pores se forment sous nanoparticules qui tombent au fond des pores au fur et à mesure de la dissolution. La forme des nanoparticules de métal permet la nucléation de pores plus dense, conduisant à la formation d'une structure mesoporeuse de nanofils de Si (Figure 8). Le processus est autolimité, puisque les trous se dirigent au fond des pores formant une région de déplétion sur toute la surface sur toute la structurée [31]. Le silicium poreux peut aussi être obtenu par « stain etching », dans un mélange de HF et d'acide oxydant ( $\text{HNO}_3$ ) [32].

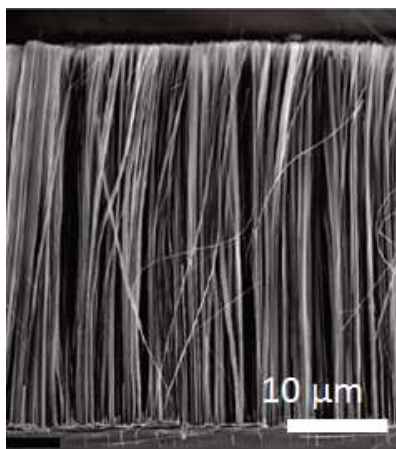


Figure 8 : Image MEB de nanofils de silicium obtenus par la gravure assistée par les nanoparticules d'Ag [30].

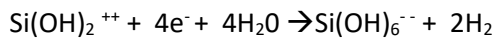
### 1.3.1.2 Gravure chimique humide

La structuration directe du Si cristallin par dissolution est aussi possible dans les solutions alcalines, comme KOH (hydroxide de potassium) ou TMAH (tetraméthyl ammonium hydroxide). La dissolution est initiée par l'oxydation du Si due à la présence de groupes  $\text{OH}^-$ . Les électrons ainsi générés dans la bande de conduction sont ensuite consommés par la réaction de réduction (Équation 1-1 et Équation 1-2).

Équation 1-1



Équation 1-2



La gravure est menée à basse température de 75-80°C. C'est un processus anisotrope, puisque la vitesse de gravure dépend non seulement de la concentration de la solution alcaline, mais aussi de l'orientation cristallographique du plan cristallin gravé [33]. Les structures obtenues sont souvent limitées à la forme de pyramides (Figure 9) dépendant de l'orientation cristalline du substrat. La vitesse de gravure des plans cristallins R est différente suivant les plans  $R_{100} > R_{110} > R_{111}$  dans les solutions pures de KOH et de  $R_{110} > R_{100} > R_{111}$  dans les solutions mélangés à IPA (KOH/IPA)[34], [35]. L'addition d'IPA permet donc de modifier la vitesse de gravure et la forme des structures obtenues.

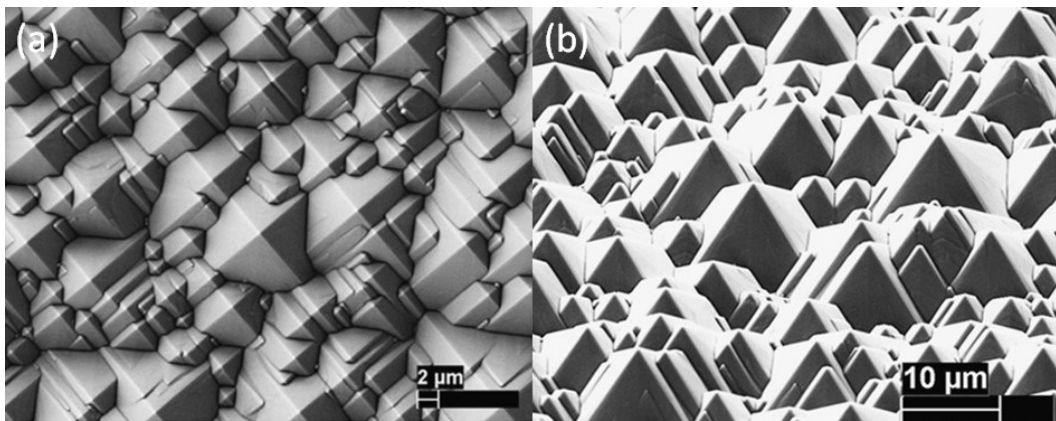


Figure 9: Images MEB de surfaces de Si après dissolution dans du KOH [36]

### 1.3.1.3 Structuration par Laser (black Si)

L'irradiation du silicium par un laser femto- ou nanoseconde en présence de gaz  $\text{SF}_6$  fait apparaître les microstructures de forme de cônes sur la surface (Figure 10). Les microstructures ont la hauteur de 50 µm et peuvent atteindre un diamètre de 1 µm au sommet [37]. Les cônes de silicium ainsi produits sont constitués du Si cristallin à l'intérieur et d'une couche extérieure désordonnée, couverte de nanoparticules de Si de 10-15 nm de diamètre [38].

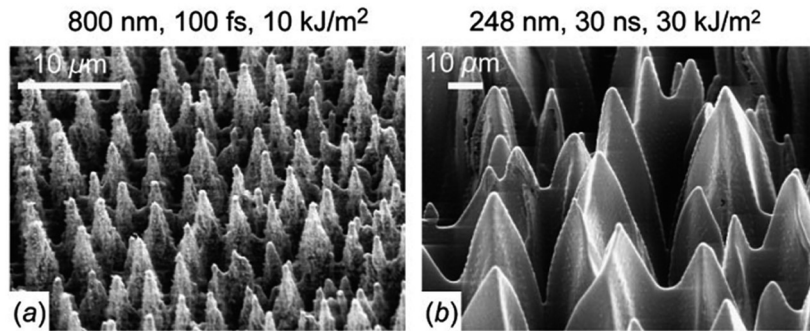


Figure 10 : Images MEB de structures coniques de Si obtenue par a) laser femtoseconde et b) laser nanoseconde dans SF<sub>6</sub>. [37]

Par cette technique il est possible de structurer une surface de 1cm<sup>2</sup> en 6 minutes. L'augmentation de la puissance du laser et de la taille du spot, peut augmenter la vitesse de structuration. Actuellement, des tailles de spot allant jusqu'à 1 cm<sup>2</sup> à une fluence de 20 kJ / m<sup>2</sup> sont réalisables avec des lasers pulsés, ce qui donnerait une vitesse de structuration de 55 cm<sup>2</sup> en une seconde. Comme démontré sur la Figure 11, la zone structurée correspondante à la taille du spot est non homogène, avec les plus grandes structures situées au centre de la zone. La structuration d'une grande surface est réalisée par le déplacement du spot en balayage avec un recouvrement des zones [39].

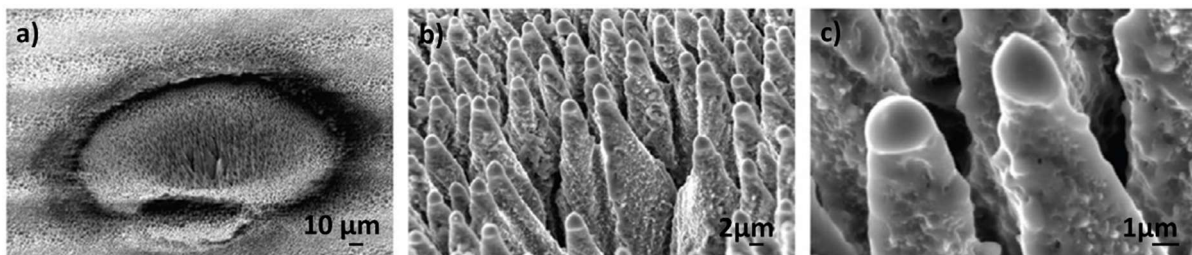


Figure 11 : Image MEB présentant les structures coniques micro et nanométriques obtenus par ablation laser femtoseconde (20 kJ/m<sup>2</sup>, f=10kHz, λ= 800nm) [39]

#### 1.3.1.4 Gravure sèche (black Si)

La structuration directe du Si est aussi possible par la gravure sèche (cf. le chapitre 2.2), selon les procédés qui permettent la création d'une couche de passivation durant la gravure. La gravure profonde (DRIE, deep reactive ion etching) utilise des conditions différentes de la gravure conventionnelle RIE (RIE, reactive ion etching). Un des procédés le plus connu est le procédé cryogénique obtenu à basses températures (entre -70 et -150°C) en présence d'un mélange de gaz SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. La gravure dans ces conditions amène à la création d'une couche de passivation composée de SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> à la surface du Si. Cette couche, bombardée par les ions et constamment renouvelée durant le procédé, joue le rôle d'un masque pour la gravure.



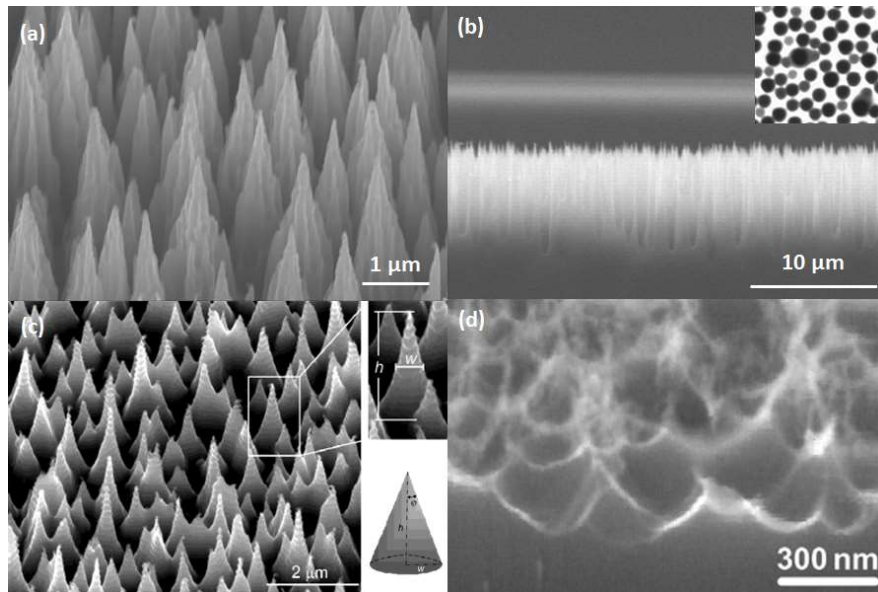


Figure 12 : Black silicon formé par : a) gravure cryogénique [40] b) structure colonnaire [23] c) procédé optimisé par alternance de cycles  $SF_6/C_4F_8$  [41], d) Si poreux [42]

La gravure à travers ce type de masque donne naissance aux structures coniques sur la surface de Si Figure 12a [40]. La gravure par procédé cryogénique peut aussi conduire à l'apparition de microstructures colonnaires (Figure 12b). La variation des paramètres de gravure permet de jouer sur leur forme et leur hauteur moyenne qui peut varier entre 8 et 40  $\mu m$  [43]. La gravure DRIE peut être menée par une alternance de cycles de gravure et passivation, en utilisant un mélange de gaz  $SF_6/C_2F_4$ , comme dans le procédé Bosch [44]. On obtient dans ce cas les structures de hauteur de 0,4 à 10  $\mu m$  de rapport de forme 0,3-30 et de densité de 0,1-10  $\mu m^{-2}$  (Figure 12c) [41]. La structure de Si poreux peut être obtenue de façon directe par la gravure RIE en alternant trois cycles, un cycle de gravure  $SF_6$  et deux cycles de passivation (l'oxydation par  $O_2$  et fluorisation par  $H_2$  et  $SF_6$ ), les structures ont des tailles inférieures à 5 nm [42].

### 1.3.2 Structuration directe : Techniques Bottom up

La synthèse par l'approche bottom up signifie la création des structures complexes à partir de petits éléments par un processus d'autoassemblage. Dans le cas de la synthèse de nanofils cette approche correspond aux techniques de dépôt et de la croissance ou la nanostructure est obtenue par assemblage d'atomes. Les principaux mécanismes à l'origine de la synthèse bottom-up de nanofils de silicium sont de type Vapeur-Liquide-Solide (VLS) ou Solide-Liquide-Solide (SLS). La croissance peut se dérouler par déposition chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapour Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, l'évaporation par faisceau d'électrons ou croissance/dépôt en phase liquide.



### 1.3.2.1 Croissance par mécanisme Vapeur-Liquide-Solide

Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS) a été proposé pour la première fois en 1964 par Wagner et Ellis [45]. Il a été constaté, que la croissance de nanofils nécessite la présence d'impuretés et qu'une gouttelette est présente au sommet des structures. Ce sont les impuretés métalliques (typiquement Au), qui à partir d'une certaine température, créent une goutte d'alliage eutectique avec le Si. Les gouttes d'alliage Au-Si deviennent un centre préférentiel pour la déposition de la phase vapeur et catalysent la croissance de nanofils. Le nom de mécanisme VLS décrit les trois phases traversées par le silicium durant la croissance. Le précurseur de Si en phase vapeur, tetrachlorosilane ( $\text{SiCl}_4$ ), silane ( $\text{SiH}_4$ ) ou disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) se décompose au contact de l'alliage Au-Si (liquide) et silicium diffuse alors à l'intérieur de la goutte. La supersaturation de la goutte par Si résulte en une nucléation du Si sous forme solide et alimente la croissance des nanofils, comme présentée sur la Figure 13a. La croissance est menée par la technique CVD (Chemical Vapour Deposition) et en fonction des précurseurs utilisés, dans les températures entre  $400^\circ\text{C}$  ( $\text{SiH}_4$ ) jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  ( $\text{SiCl}_4$ ) [46]. Cette croissance par épitaxie permet d'obtenir des nanofils de Si verticalement alignés (Figure 13b) et monocristallins.

La diamètre moyenne des nanofils de Si obtenus par la technique VLS peut varier de 6nm [47] à quelque centaines de microns [45], en fonction de la taille des particules d'or colloïdales, tandis que la longueur peut aller jusqu'à quelques millimètres [48]. Le contrôle de la densité de nanofils est possible grâce à l'utilisation de l'or colloïdale plongé dans un polyélectrolyte et dirigé par les forces électrostatiques [49]. Le catalyseur permet de contrôler le taux de croissance et la direction de croissance. On obtient des vitesses de croissance entre  $10^{-2}$  to  $10^{+3}\text{nm}/\text{min}$  [50], [51].

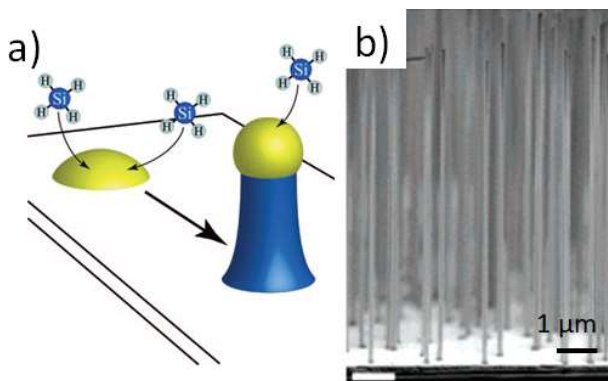


Figure 13 : a) Schéma de croissance des nanofils de Si par le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide [52] b) Image MEB de nanofils obtenus par la croissance par mécanisme VLS avec le catalyseur métallique (Au) [49]

Bien que le mécanisme VLS exige des conditions spécifiques comme la CVD et des hautes températures, la technique reste relativement simple. La croissance est néanmoins précédée par une étape de dépôt de catalyseur métallique. Les nanofils obtenus par la technique VLS-CVD présentent de ce fait une contamination par les résidus de catalyseur métallique, difficile à supprimer par traitements postcroissance [53]

### 1.3.2.2 Croissance assistée par oxyde (OAG, Oxyde assisted growth)

La croissance de nanofils de Si peut se dérouler sans catalyseur métallique par des mécanismes assistés par l'oxyde de silicium (OAG, oxide assisted growth) [54]. Le mécanisme OAG ne nécessite pas d'équipement CVD, la croissance peut être réalisée dans un simple four tubulaire alimenté par un gaz inerte [55]. Le précurseur est le monoxyde de silicium en forme de poudre, qui est ensuite évaporé par des techniques comme l'ablation laser [56], l'évaporation thermique ou par faisceau d'électrons (EBE, electron beam evaporation) [57]. Dans ce mécanisme, l'oxyde joue le rôle d'un catalyseur, assurant la nucléation de nanofils et augmentant le taux de croissance. Les nanofils ont des formes courbées et sont cristallins quand ils sont obtenus à haute température (1200-1400°C) (Figure 14a et b). Leurs diamètres peuvent varier entre 1 nm et 100nm, mais le contrôle de la taille est difficile. La structure est couverte d'une couche amorphe qui peut aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. L'absence de catalyseur métallique évite le problème de résidus après la croissance ce qui permet d'aboutir à des structures de grande pureté. Néanmoins, la croissance épitaxiale sur le substrat de Si est impossible par cette technique en raison d'une rapide oxydation dans le milieu riche en oxygène. On obtient les nanofils ou d'autres formes de structures [55].

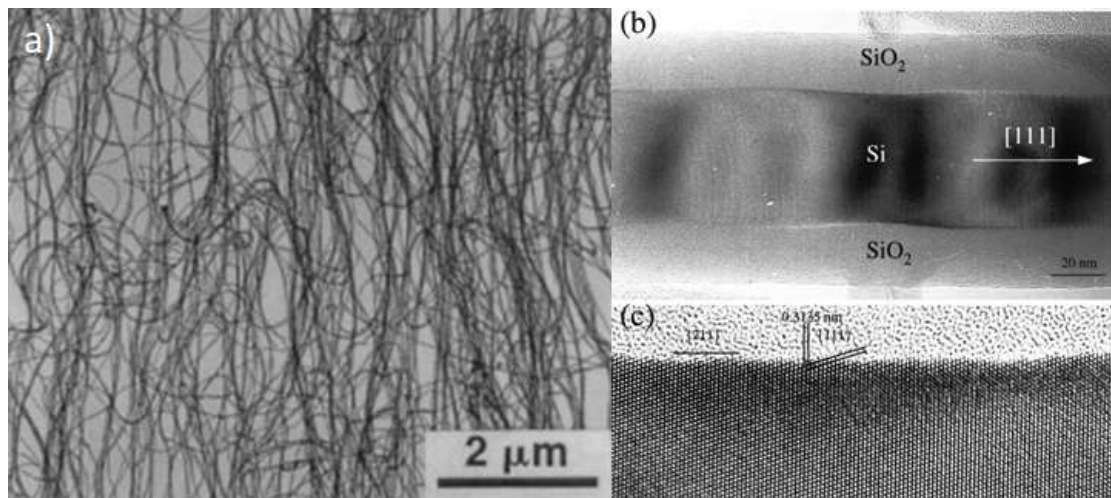


Figure 14 : Images TEM de nanofils de Si obtenus par le mécanisme OAG a) Vue sur une zone de structuration [54], b) Structure cœur-coquille d'un nanofil Si avec ondulations visibles, c) vue agrandie démontrant l'aspect cristallin du Si avec l'axe du nanofil parallèle à la direction  $\langle 111 \rangle$  du diamètre [55].

### 1.3.2.3 Croissance assistée par les sulfures

La croissance assistée par les sulfures se déroule par le mécanisme VLS [58]. Le soufre en forme de poudre et le substrat de silicium, sans oxyde natif (traitement dans 5% d'HF), sont placés dans une capsule en quartz et mis sous une pression de 20 Pa. La croissance peut être réalisée dans un four à température 1100°C-1200°C. La gravure du silicium par le soufre, conduit à la formation de sulfures

du silicium ( $\text{SiS}$  et  $\text{SiS}_2$ ) en phase vapeur, étant à la fois les précurseurs gazeux pour la croissance de nanofils [59]. La synthèse par cette technique donne des nanofils cristallins bien-alignés, dont la croissance est épitaxiale suivant la direction  $\langle 111 \rangle$  (Figure 15) [60] et dont le diamètre peut aller jusqu'à 20nm [58].

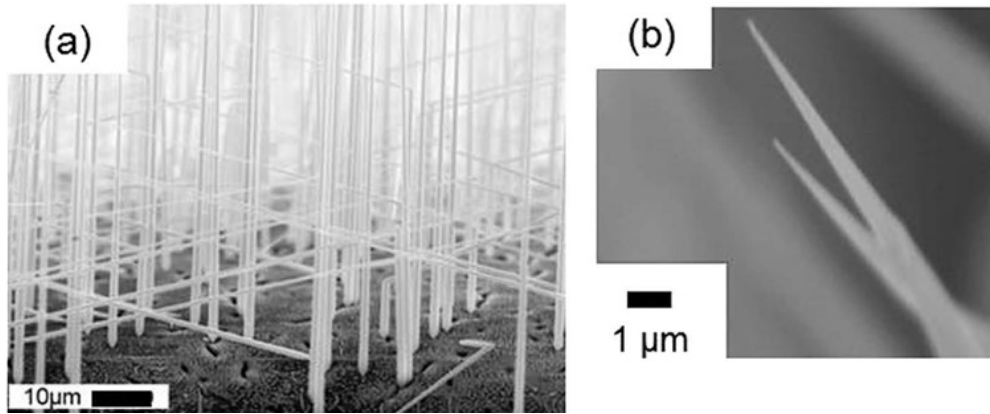


Figure 15 : Images SEM de nanofils obtenus par la technique VLS assistée par le souffre [60]

#### 1.3.2.4 L'épitaxie par jet moléculaire (MBE, Molecular Beam Epitaxy)

L'épitaxie par jet moléculaire (MBE, Molecular Beam Epitaxy) permet d'obtenir des nanofils de Si à partir de Si pur comme précurseur. Le silicium est évaporé thermiquement sur un substrat contenant un catalyseur métallique (Au) sous forme de nanoparticules. Comme pour le mécanisme VLS, un recuit thermique conduit à la création d'un alliage eutectique entre les particules de métal et du Si, qui facilite la cristallisation du Si en forme de nanofils. La croissance se déroule à des températures entre 500 et 700°C. Les diamètres de nanofils ainsi obtenus sont limités à 50nm environ et la vitesse de croissance est de l'ordre de quelques nanomètres par minute (Figure 16) [61].

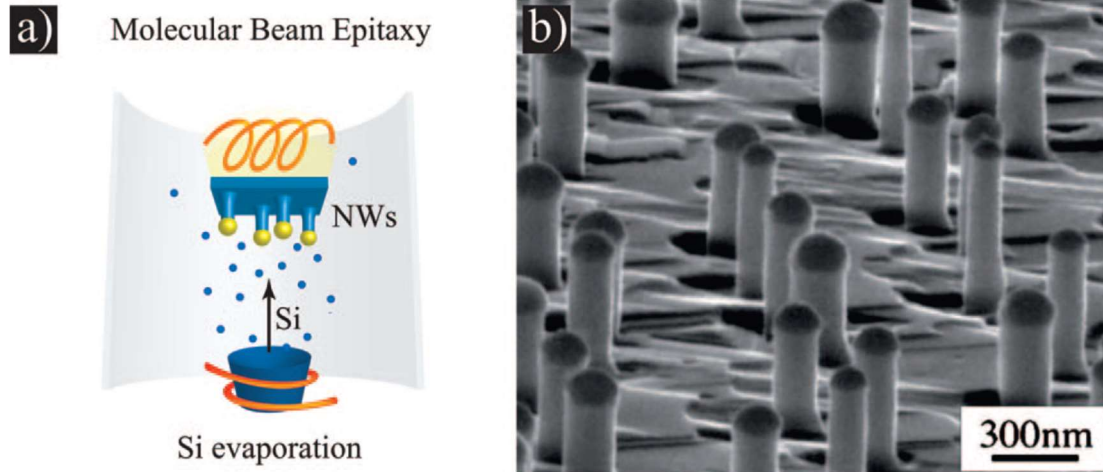


Figure 16 : a) Schéma de croissance par MBE, b) Image MEB de nanopilliers obtenus par MBE après une croissance de 180 min à 525°C [32],[52], [61].

### 1.3.2.5 La croissance par fluide supercritique et en solution

Les techniques de croissance en solution sont les méthodes de choix pour la production de nanofils de silicium à haut rendement. Le mécanisme de croissance par méthode fluide supercritique-liquide-solide (SFLS) est semblable au mécanisme VLS. Dans un réacteur de haute pression à écoulement, un solvant organique (hexane) sous pression de 200-270 bars et chauffé à une température de 500°C est emmené à l'état supercritique. Le fluide supercritique est enrichi par un précurseur de silicium liquide, tel que le diphénylsilane et des particules de catalyseur métalliques [62]. Le silicium provenant du précurseur forme un alliage eutectique avec l'or. Un nanofil de silicium commence à précipiter une fois que l'alliage est sursaturé en silicium. Les nanofils cristallins de 5 nm de diamètre et plusieurs micromètres de longueur ont été fabriqués en utilisant cette approche.

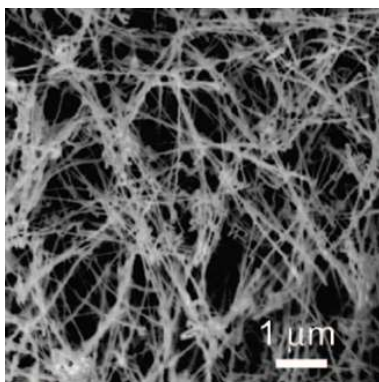


Figure 17 : Image MEB de nanofils de Si obtenus par technique SLS par addition de  $Si_3H_8$  et nanocristaux de Bi à octacosane à la température de 430 °C.

Une autre méthode de production de nanofils de silicium à haut rendement est la méthode dite solution-liquide-solide (SLS) à la pression atmosphérique. Le précurseur trisilane ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ) et un solvant organique à haut point d'ébullition (octacosane,  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ ) sont utilisés pour la production de fils micrométriques dont les diamètres sont entre 20 et 30 nm [63]. Cette technique permet aussi la synthèse de nanofils de Si amorphe, orientés verticalement par rapport au substrat [64]. Les techniques de croissance électrochimiques, appelés ec-LLS (electrochemical Liquid-Liquid-Solid), permettent aussi l'obtention de nanofils de silicium cristallins en solution [65]. La méthode SLS représente probablement la méthode de production de nanofils la plus « rentable », car elle peut être réalisée sans équipement coûteux.

### 1.3.3 Structuration indirecte : Les techniques de masquage

La plupart des techniques permettant une structuration du Si contrôlé ont été développées pour répondre aux besoins de l'industrie électronique, qui a initié la course à la miniaturisation. La réduction en taille des composants électroniques présentait et présente toujours un enjeu économique et technologique. Une réduction en taille signifie un accroissement du nombre de composants par unité de surface et l'augmentation des performances des dispositifs électroniques. En suivant les tendances de cet accroissement, en 1975 Gordon E. Moore a pronostiqué, que ce nombre va continuer de doubler tous les deux ans [66]. Ses prédictions, formulées en « Lois de Moore » se sont avérées exactes durant les décennies suivantes. Effectivement, l'industrie électronique a connu un épanouissement des techniques de nanofabrication, permettant non seulement de réduire la taille des nanoobjets mais aussi de contrôler leur espacement et leur densité. Grâce aux techniques lithographiques, la résolution a diminué son pas suivant les prédictions de Moore, jusqu'à atteindre les limites physiques. Aujourd'hui, les fabricants en microélectronique proposent des dispositifs obtenus par technologie de gravure avec un nœud de 10 nm. C'est une taille limite, au delà de laquelle, on observe dans les transistors en Si des effets tunnels, nuisant à leur fonctionnement [67]. Ne voulant pas cesser la tendance de Moore, la microélectronique envisage de se retourner vers d'autres semi-conducteurs (III-V) ou les matériaux basés sur le carbone (nanotubes, nanofils) [68] Quant au silicium, nombreuses techniques permettent aujourd'hui d'obtenir des structures dont la taille est réduite à quelques nanomètres. La surface structurée et le contrôle complet (position, taille et forme) reste cependant un challenge. On s'intéressera plutôt ici aux structures unidimensionnelles pour le déplacement des charges (ou structure 2D en terme de confinement) comme les nanotubes, les nanotiges, les nanofils mais aussi les nano-aiguilles. Les propriétés optiques et électriques de ces structures dépendent beaucoup de la qualité du matériau constituant ces nanoobjets et sont directement liées aux techniques et condition de leur fabrication.

La structuration dite contrôlée est possible grâce à la détermination d'un motif initial de structures. Les techniques lithographiques doivent permettre de réaliser ce motif sur la surface du matériau, généralement par le biais d'une couche sacrificielle. Nombreuses techniques lithographiques utilisent à cette fin une couche de résine photosensible. Le principe étant d'exposer une partie de la résine à un rayonnement qui la modifie chimiquement de façon à changer sa solubilité dans le développeur. Le motif qui apparaît après le développement est constitué de la partie non soluble de la résine. Sur ce principe sont basées les techniques top down, comme la lithographie optique (OL, ang. optical lithography) et électronique (EBL, ang. electron beam lithography), à l'exception du nanoimprint (NIL, ang. Nanoimprint lithography) qui consiste à modifier la résine mécaniquement sous illumination UV ou après chauffage. La lithographie par approche bottom-up est basée sur la capacité de certaines particules à créer des structures périodiques par auto-organisation. Dans cette catégorie rentrent la lithographie à base de nanosphères [69] ou de copolymères à bloc (BCL, de l'anglais bloc copolymer lithography) [70].

### **1.3.3.1 La lithographie optique par projection**

La fabrication industrielle des composants microélectroniques est basée sur la lithographie optique par projection, appelée aussi photolithographie, en raison de son principe relativement simple qui rappelle celui de la photographie. Selon ce principe, un masque portant un motif, est illuminé par un faisceau de lumière (UV), traversant les zones transparentes du motif porté par le masque (Figure 18). L'image du motif est donc projetée sur la surface de la résine photosensible. En étant exposée de façon sélective à la lumière, la résine subit un changement chimique dans les zones exposées, alternant sa solubilité dans le développeur. Le motif est ensuite révélé dans le développeur et est constitué de la résine restée sur la surface du substrat après l'étape de développement. Les résines photosensibles sont classifiées en deux catégories, les résines de tonalité positive ou négative, selon leur réponse optique au rayonnement. Les résines à tonalité positive augmentent leur solubilité dans le développeur après l'exposition à la lumière. Les zones insolées deviendront des « trous » après le développement ce qui correspond à l'image positive du masque. Les résines à tonalité négative deviennent insolubles dans les zones exposées. Ces zones seront retenues sur le substrat après le développement, ce qui correspond à l'image négative du masque.

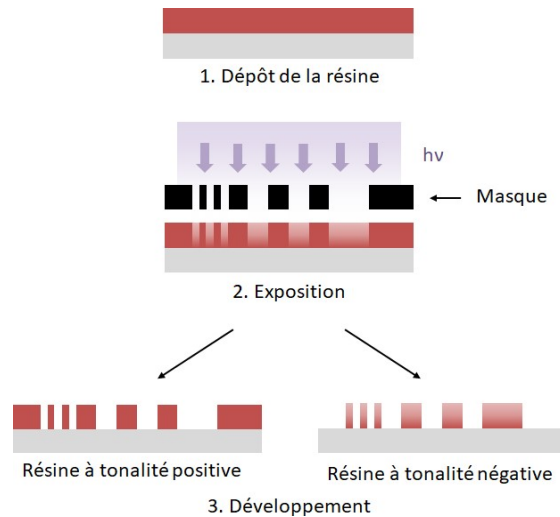


Figure 18 : Schéma d'exposition de la résine à tonalité positive et négative par lithographie optique.

La lithographie est soumise à une limite de résolution qui va déterminer la taille du plus petit objet atteignable par cette technique. Cette limite, liée à la diffraction de la lumière, peut être exprimée par la formule de Rayleigh :

Équation 1-3

$$Resolution (R) = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

Où R, la résolution, la plus petite distance séparant deux objets dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) utilisée pour l'exposition et de NA, l'ouverture numérique des lentilles,  $k_1$  étant la constante dépendante du procédé et généralement proche du 0,6. L'ouverture numérique est définie comme le sinus de convergence de demi-angle au point focal de la lentille :

Équation 1-4

$$NA = \sin \left( \frac{D}{2 \cdot \sqrt{(D^2/4) + f^2}} \right)$$

Où D est le diamètre de la lentille et  $f$  est le point focal. Pour les systèmes conventionnels de lithographie optique NA est limité à des valeurs de 0,63 ou moins, ce qui veut dire, qu'habituellement la résolution est approximativement égale à la longueur d'onde de la source de lumière [71]. Il y a donc intérêt à utiliser une longueur d'onde la plus petite possible.

Initialement, les sources de lumière UV, utilisées en lithographie, étaient les lampes de mercure émettant à des longueurs d'onde de 436 nm (G-line), 405 nm (H-line) et 365 nm (I-line). La taille minimale du motif obtenu avec ces sources était de 250 nm. Pour diminuer la taille du motif, la

lithographie optique a beaucoup évoluée grâce aux développements de sources de lumière de longueur d'onde de plus en plus petite. L'utilisation de l'UV profond (DUV, Deep UV) émis par des lasers excimer KrF ( $\lambda=248\text{nm}$ ) et ArF ( $\lambda=193\text{nm}$ ) et plus récemment le laser à fluor  $F_2$  ( $\lambda=157\text{nm}$ ) a permis de diminuer la taille des objets fabriqués jusqu'au 130 nm.

En parallèle, le développement de techniques d'immersion a permis de réduire encore la résolution par augmentation maximale de l'angle d'incidence dans la résine. Dans cette technique, un liquide est placé entre la dernière lentille et la surface de la résine. Le liquide, ayant l'indice réfractif ( $n$ ) plus grand que l'air, mais plus petit que celui de la résine, permet d'augmenter NA ( $NA= n \cdot \sin \theta$ , «  $n$  » étant l'indice de réfraction du milieu et «  $\theta$  » l'angle maximal atteint par la lumière).

### 1.3.3.2 La lithographie EUV (Extrême UV)

La lithographie Extrême UV (en anglais : EUV ou EUVL, Extreme UV lithography ou encore Soft X-Ray) est la technique vers laquelle se retourne actuellement les leaders du marché de la microélectronique (Intel, TSMC). Cette nouvelle génération de lithographie utilise une source de plasma émettant des photons de longueur d'onde de 13,5 nm permettant d'atteindre une résolution en dessous de 10nm [72] comme expliqué précédemment. L'EUV qui permet de fabriquer les dispositifs électroniques avec une vitesse de 125 wafers/heure est une technique très couteuse. Bien que le principe de l'EUVL soit semblable à celui de la lithographie optique, la technique exige néanmoins les conditions extrêmes du fait que la matière est transparente aux rayons X avec un indice de 1 (pas de réfraction). Pour limiter l'absorption d'EUV dans l'atmosphère, l'exposition se fait dans le vide et en utilisant une optique réfléchive, comme présenté sur la Figure 19. La problématique ici vient des optiques extrêmement couteuses, car pour obtenir une réflexion du faisceau, des empilements périodiques (ex : Mo/Si [73]) de période  $\lambda/2 \sim 7$  nm sont nécessaires.

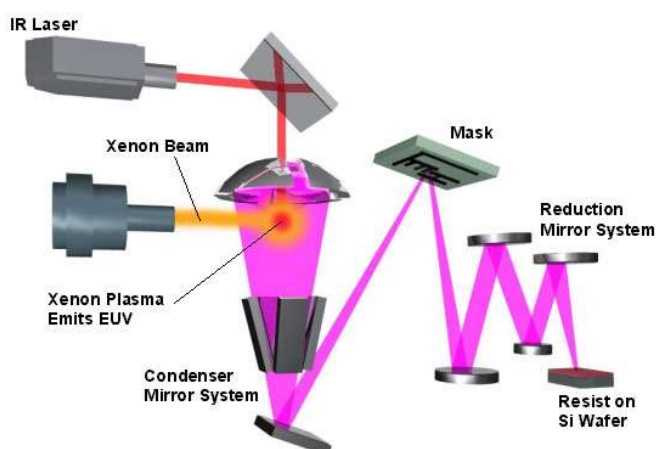


Figure 19 : Schéma de principe d'un système EUV [74].



### **1.3.3.3 La lithographie électronique**

La technique ultime en termes de taille pour la nanofabrication est la lithographie électronique (EBL). Le motif est créé suite à une insolation de la résine photosensible par un faisceau d'électrons focalisés sur la surface du substrat. L'insolation de la résine est réalisée point par point par le déplacement du faisceau par rapport au substrat. Ce principe d'écriture directe, sans masque, fait de l'EBL une technique puissante, offrant un libre choix de dessin de structures, aussi bien isolées que formant un réseau périodique dans la dimension 2D. Certains systèmes d'EBL disposent d'un faisceau de diamètre allant jusqu'à 1,6 nm [75], amenant à une résolution inférieure à 10 nm [9], ce qui peut difficilement être atteint par d'autres techniques. Néanmoins, l'EBL est limitée au niveau du champ d'écriture aux surfaces typiquement de  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$  (pour les tailles de motif nanométriques) et pouvant aller jusqu'à  $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ . Pour obtenir les surfaces plus grandes le système d'écriture doit intégrer un système de déplacement interférométrique qui permettra de contrôler le recouvrement des zones structurées. L'erreur de ce recouvrement est de l'ordre de 20 nm [76] mais la surface maximale est limitée à la taille du substrat de 8 pouces. De plus, le temps nécessaire pour atteindre le seuil d'insolation de la résine et le temps de déplacement du faisceau font que la vitesse d'écriture est au maximum de l'ordre de  $1\text{ cm}^2/\text{h}$  [75]. L'EBL est donc une technique lente, inadaptée pour l'application industrielle et la structuration de grandes surfaces en production. Le développement de technologies à faisceau multiple [77] peut élargir le champ d'écriture de l'EBL, qui reste actuellement limité à la recherche et le développement permettant la réalisation des dispositifs de semi-conducteurs en faible volume ou à la fabrication de masques. C'est sur ce dernier que la nanofabrication s'appuie, puisque l'utilisation des masques est à la base de techniques lithographiques employées par l'industrie (cf. 1.3.3.1).

### **1.3.3.4 Faisceau d'ion focalisé (FIB, Focused Ion Beam)**

La structuration par un faisceau d'ion focalisé ne nécessite pas l'application d'une résine photosensible et permet la création de motifs directement dans le substrat. La technique offre la possibilité de créer des structures de haute qualité et avec précision ainsi que des structures en 3D [78]. La technique est appelée « écriture directe » (direct writing) et peut être réalisée par plusieurs approches comme : fraisage, implantation, déposition assistée par ions ou gravure assistée par ions. Un mode de fabrication par projection de faisceau à travers un masque (ion projection lithography) permet la fabrication parallèle d'un grand nombre de structures à la fois.

### 1.3.4 Structuration indirecte : Transfert

Le motif créé par les techniques lithographiques est transféré dans le substrat de silicium principalement par la gravure chimique humide ou la gravure sèche. D'un point de vue technique, la gravure chimique humide, est un procédé facile à mettre en œuvre. Cette technique présente des avantages, grâce aux taux de gravure élevés et une haute sélectivité par rapport au masque. En raison de l'anisotropie de vitesse de gravure par rapport aux différents plans cristallins la gravure verticale se limite aux structures de taille micrométrique (Figure 20a) [79]. Néanmoins, il a été démontré, que les nanostructures définies par la technique FIB, peuvent être réalisées dans le plan par la gravure humide (Figure 20b) [80]. La gravure électrochimique peut suivre un motif défini, la technique étant aussi limitée aux périodicités de tailles micrométriques, cependant, elle ouvre la possibilité de création de structures en 3D de macropores ordonnés, qui sont prédéfinis par lithographie optique (Figure 20c). Les structures avec grand rapport de forme, ordonnées et verticalement orientées, ont été obtenues par la gravure humide assistée par les métaux à partir de motif réalisé par auto-organisation de billes de polystyrène (PS NSL, Polystyrene NanoSphere Lithography). Les nanopiliers présentent les diamètres entre 140-170 nm et une hauteur de 2 μm après gravure.

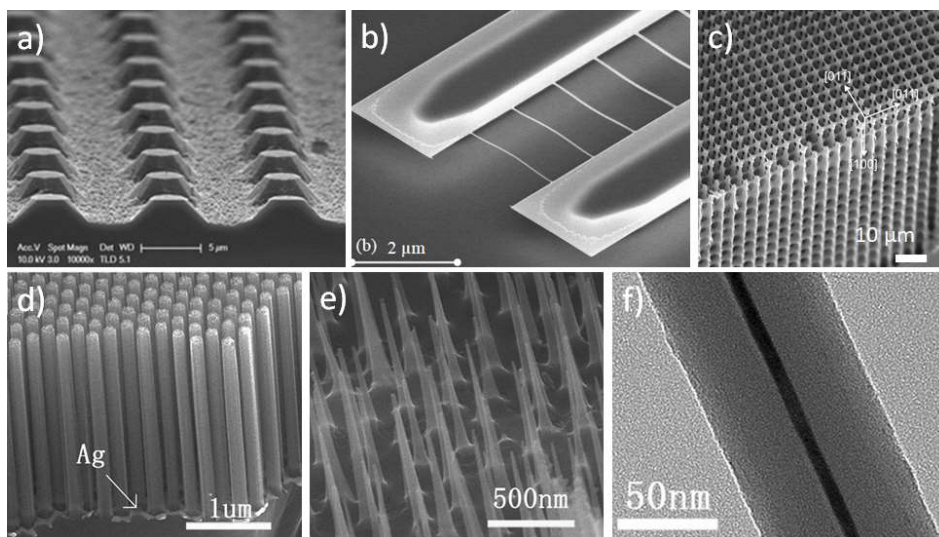


Figure 20 : Exemples de structures Si obtenus par transfert direct de motifs a) Pyramides de Si obtenus par gravure chimique humide sur un motif réalisé par lithographie optique [79], b) Nanofils de Si obtenus par technique FIB et gravure chimique humide [80] c) Structures de Si macroporeux obtenus par gravure électrochimique sur le motif obtenu par la lithographie optique [82], (d-f) Nanostructures de Si obtenues par auto-organisation de billes de PS et gravure assistée par métaux : d) gravure simple e) gravure et oxydation, f) structure cœur-coquille après oxydation à 800°C.

Une réduction de diamètre jusqu'à 50 nm peut être obtenue par l'oxydation des structures, des nanofils de Si de diamètre de 10 nm en structure cœur (Si) – coquille (SiO<sub>2</sub>) ont également été obtenus (Figure 20 d-f) [81]. La réalisation de nanostructures verticales, ordonnées et à grand rapport de formes peut se

faire par des procédés de gravure sèche, on utilisant la RIE conventionnelle ou la DRIE de l'anglais (Deep Reactive-Ions Etching) comme le procédé Bosch ou la gravure cryogénique. Le procédé Bosch est un procédé de gravure profonde du Si basé sur une alternance de cycles de gravure et de passivation, les cycles étant alimentés par les gaz  $\text{SF}_6$  et  $\text{C}_4\text{F}_8$ , respectivement [44]. La gravure peut être réalisée à travers un masque directement obtenu par lithographie. Le motif peut être aussi préalablement transféré dans un matériau plus dur, pour augmenter la sélectivité de la gravure.

Le procédé Bosch appliqué aux motifs de périodicité micronique définis par la lithographie optique permet d'obtenir des structures de diamètres de 550 nm pour une hauteur de 11  $\mu\text{m}$  amenant à un rapport de forme de 20 (Figure 19a). La vitesse de gravure peut atteindre jusqu'à 4  $\mu\text{m}/\text{min}$ . La gravure par cycles fait apparaître sur la surface des structures un effet de festonnage, qui peut être réduit par l'oxydation de la surface suivie par la dissolution de l'oxyde. Cet étape permet aussi de réduire le diamètre des structures jusqu'à 110 nm et dans ce cas les structures présentent un rapport de formes ultra-élevé de 100 (Figure 21 b et c) [83].

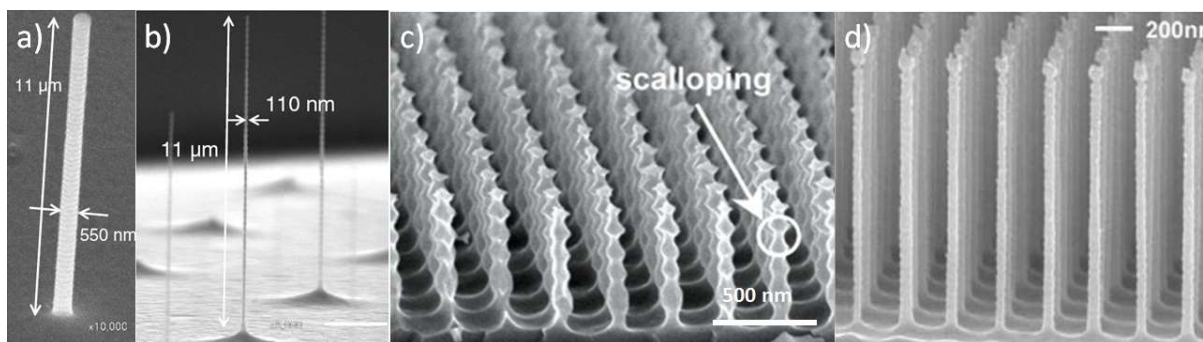


Figure 21 : Images SEM de nanofils de Si structurés par Procédé Bosch à partir de motifs de périodicité micronique obtenus par lithographie optique : a) procédé Bosch direct b) procédé Bosch suivi d'une oxydation [83]; Les structures de périodicité sub-micronique obtenues par procédé Bosch couplées à des motifs obtenus par: c) lithographie interférentielle [84] et d) nanoimprint [85].

La lithographie interférentielle permet de définir des motifs de périodicités submicroniques (230 nm), dont le transfert par procédé Bosch aboutit à des structures à grand rapport de formes, supérieure à 10 [84]. L'effet de festonnage sur la surface des structures de périodicité submicronique est encore plus prononcé (Figure 21c). La structuration peut être étendue sur une grande surface (substrat de 4 pouces) par une technique de nanoimprint en utilisant les moules fabriqués par la lithographie interférentielle. Le transfert par procédé Bosch de ce type de motif donne des structures de périodicité de 200 nm et 235 nm avec un rapport de formes de 100 (Figure 21d) [85]. Les tailles de structures de 10 nm ont été atteintes avec des motifs définis par lithographie électronique avec le rapport de formes de 50 [86]. Le procédé Bosch est souvent accompagné par une étape supplémentaire d'oxydation pour diminuer le diamètre de structures et adoucir les reliefs en utilisant une gravure par cycles [60]- [63].

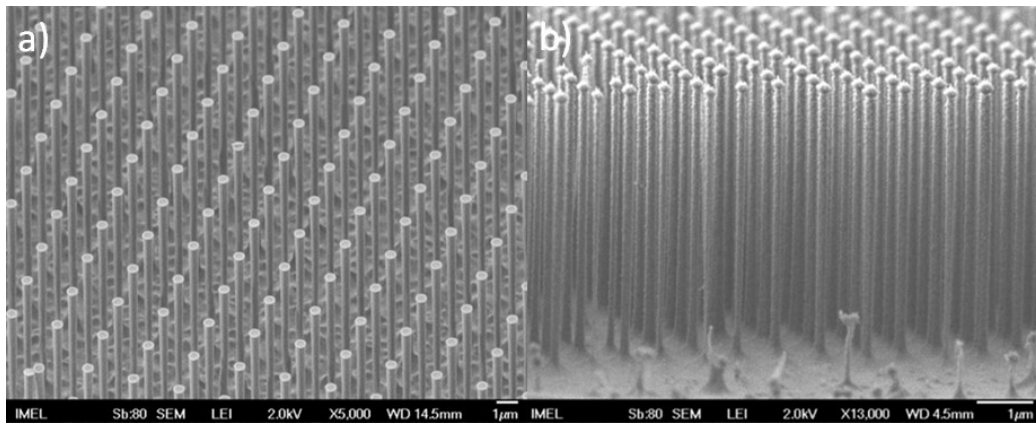


Figure 22 : Image MEB de nanostructures de silicium obtenus par gravure par procédé cryogénique à partir de motifs obtenus par a) Lithographie électronique (EBL) et b) auto-organisation de billes de polystyrène [87].

Des résultats similaires en terme de rapport de forme peuvent être obtenus par le procédé cryogénique [87]. Les motifs de périodicité de 2 μm obtenus par EBL et de 180 nm obtenu par auto-organisation de billes de PS (PS-NSL) transférés en utilisant le procédé cryogénique permettent d'obtenir des structures dont les rapports de formes sont 26 et 37 pour l'EBL et NSL respectivement (Figure 22). Bien que les structures obtenues par procédés DRIE présentent des grands rapports de forme, la fabrication de ces dernières exige des conditions spécifiques. Dans le cas du procédé Bosch, la durée de chaque cycle de gravure et la passivation est de l'ordre de quelques secondes, les cycles étant contrôlés par les vannes spécifiques. La gravure cryogénique exige des températures inférieures à -80°C. Il est donc impossible d'utiliser ces procédés dans un bâti de gravure conventionnelle RIE.

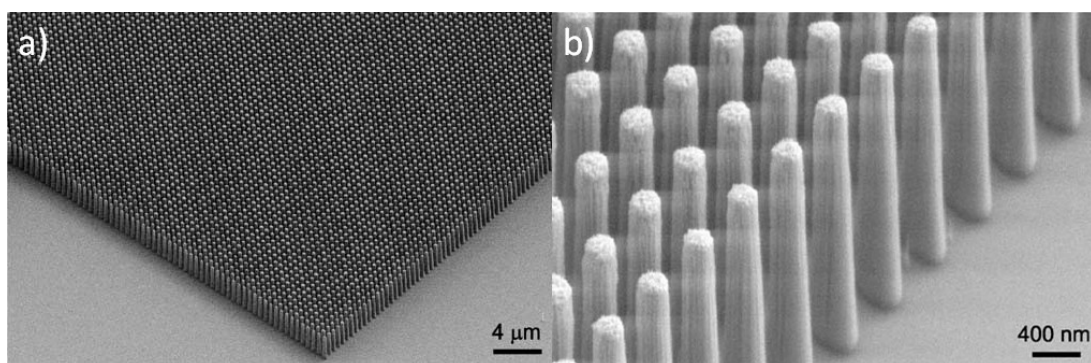


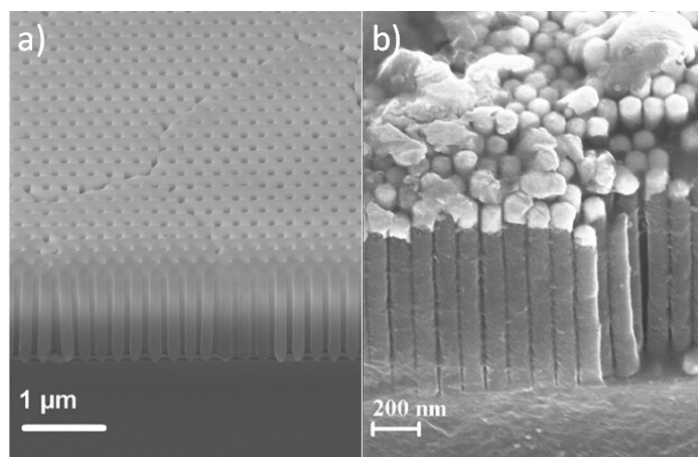
Figure 23 : a) Image MEB d'un réseau de nanostructures de Si obtenus par gravure RIE conventionnelle avec masque en Ni dont le motif a été défini par EBL [88].

Les structures obtenues par gravure conventionnelle RIE peuvent atteindre des rapports de formes de 10 et 20, pour les motifs déterminés par EBL de périodicités de 300 nm et 600 nm (Figure 23), respectivement [88]. Le traitement des structures de périodicité de 300 nm dans la solution « d'aqua regia » ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 6$  en volume) a permis de réduire leur diamètre jusqu'à 70 nm, dont

la taille initiale après gravure était de 120 nm. Un masque dur constitué de Ni a été utilisé pour cette gravure. La gravure conventionnelle RIE exige l'utilisation d'un masque dur, car la hauteur de structure gravée dépend de la sélectivité du masque. Cela implique des étapes additionnelles dans la fabrication des structures.

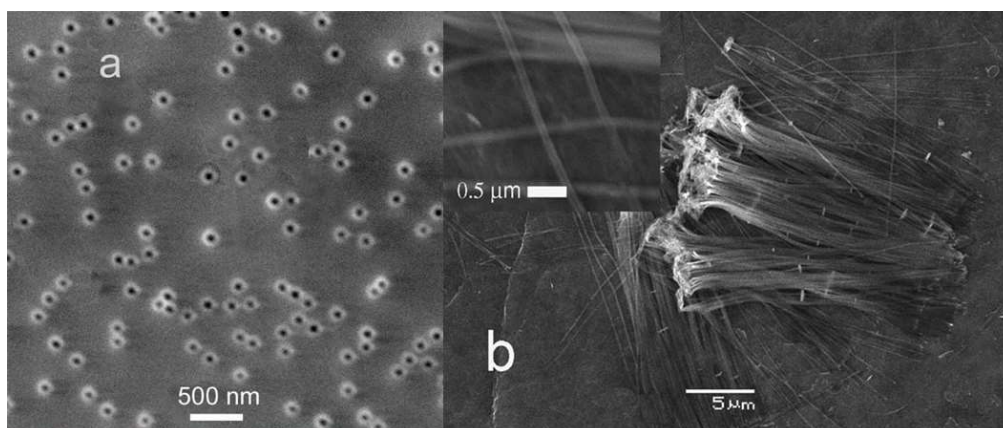
### 1.3.5 Techniques hybrides

On appellera ici techniques hybrides de nanostructuration du silicium toutes techniques de dépôt ou croissance par bottom-up assistée par template qui lui est généralement obtenu par une technique top down. Bien que la croissance de nanofils cristallins de Si permet d'obtenir des structures de grand rapport de forme, leur emplacement aléatoire et grande distribution de tailles limitent leur application (cf paragraphe 1.3.2). La combinaison des techniques bottom up avec la lithographie permet de tirer les avantages de ces deux approches.



*Figure 24 : a) Image MEB d'une membrane AAO, b) Les nanofils de Si de diamètre de 80 nm et périodicité de 100nm obtenus dans une membrane AAO.*

L'exemple le plus courant de ce type de techniques est l'utilisation de membranes d'oxyde d'aluminium anodisé (AAO, anodised aluminium oxide) pour la croissance de nanofils de Si par mécanisme VLS. La membrane d'oxyde d'aluminium, pré-structurée par nanoimprint, offre des pores entre 30nm et 150 nm de diamètre et de périodicité de 100 à 250 nm. L'application de membrane permet d'augmenter la densité des nanofils et de diminuer la dispersion des diamètres, entre 90-100nm [89] (Figure 24).



*Figure 25 : Image MEB de réalisation de nanofils par dépôt électrolytique dans membrane : a) membrane en polycarbonate (PC), b) de nanofils de Si amorphe obtenus dans la membrane en PC.*

Les membranes polycarbonate (PC) peuvent être utilisées pour obtenir les nanostructures de Silicium amorphe par la technique d'électrodéposition dans un liquide-ionique [90]. L'électrodéposition en liquide ionique, menée à basse température, est une technique relativement simple et bas coût, comparé aux techniques de croissance du Si. Néanmoins, la structuration par cette technique est possible uniquement par application d'un template. Grace au dépôt dans les membranes en PC, la synthèse de nanofils et nanotubes de Si a été rendue possible par cette technique. Bien que les pores de ce type de membrane ne soient pas ordonnés, ils permettent un contrôle de taille et diamètres de nanofils, qui présentent les diamètres entre  $400\pm 10$ ,  $110\pm 5$ , et  $15\pm 2$  nm et correspondent parfaitement aux diamètres des pores (Figure 25) [91].

## 1.4 Conclusion

Nous venons ici de présenter les différentes techniques connues de structuration du Silicium. Le Tableau 1 présente un récapitulatif de ces techniques en mettant en avant leurs possibilités et leurs limites. Un grand nombre de techniques a été développé et l'on constate que l'obtention de nanostructures ordonnées sur grande surface reste un défi. Les techniques de structuration directe sont pour la plupart rapides et simples à mettre en œuvre, à l'exception de la VLS et de la MBE qui exigent un équipement de mise sous vide. Bien que ces techniques permettent déjà de réaliser des structures atteignant des tailles nanométriques, et ce sur les grandes surfaces, elles restent limitées. En effet, elles ne permettent pas de contrôler la taille et l'emplacement de structures. Les techniques de masquage permettent en revanche d'introduire ce contrôle. Les techniques de grande précision (FIB, EBL) assurent le meilleur contrôle, mais l'utilisation d'un faisceau focalisé rend ces techniques lentes et les limite aux petites surfaces. Les techniques de lithographie par projection sont beaucoup

plus rapides et adaptées aux grandes surfaces. Néanmoins pour atteindre la résolution nanométrique il faut se doter d'un équipement permettant travailler en UV extrême.

*Tableau 1 : Tableau récapitulatif et comparatif des techniques de structuration du silicium par voies directe (Top-down et Bottom-up) et indirecte (masquage)*

Techniques	Structuration		Contrôle de structures		Vitesse de structuration	Nombre d'étapes
	Diamètre de structures	Surface cm <sup>2</sup>	taille	position		
<b>Directes : Top down</b>						
Dissolution électrochimique	Nano <2 nm 2<méso<50 nm 50 nm>macro (Poreux)	« wafer scale »	oui	non	rapide	1
Gravure humide	> 2 µm	« wafer scale »	non	non	rapide	1
Structuration par laser	> 1 µm	petite	non	non	lente	1
Gravure sèche	5 nm – 1 µm	« wafer scale »	non	non	rapide	1
<b>Directes : Bottom up</b>						
Croissance VLS	6 nm – 100 µm	« wafer scale »	oui	non	rapide	2
Croissance OAG	1-100 nm	-	non	non	rapide	2
Croissance SFLS et SLS	5-30nm	-	oui	non		2
MBE	50 nm	« wafer scale »	oui	non	lente	2
<b>Indirecte : Masquage</b>						
Lithographie optique	130 nm	« wafer scale »	oui	oui	rapide	2 - 3
LIL	100 nm	« wafer scale »	oui	oui	rapide	2 - 3
EUV	<10 nm	« wafer scale »	oui	oui	rapide	2 - 3
FIB	10-15 nm	petite	oui	oui	lente	2 - 3
EBL	<10 nm	petite	oui	oui	lente	2 - 3

Pour des applications alternatives à la microélectronique, le facteur déterminant pour le choix de la technique est certainement la possibilité de faire le meilleur compromis entre la résolution souhaitée (la taille des structures) et la simplicité de la technique à mettre en œuvre. Dans le chapitre suivant nous allons présenter la technique de lithographie interférentielle utilisée dans ce travail pour le masquage. Cette technique a été combinée à la gravure ou à un dépôt sélectif pour obtenir des nano structures de Si.

## Chapitre 2.

# Techniques de structuration utilisées et développées

## 2.1 Lithographie interférentielle

La technique de lithographie interférentielle (LIL, Laser Interference Lithography) fait partie des techniques de lithographie optique, basées sur le principe de création du motif suite à une exposition d'une couche de résine photosensible à la lumière. Dans le cas de lithographie interférentielle aucun masque physique n'est nécessaire pour la création du motif, ceci résulte de l'interférence de deux ou plusieurs faisceaux lumineux, cohérents, provenant d'une même source laser.

En fonction de nombre de faisceaux interférents, le nombre et la symétrie d'exposition, la lithographie interférentielle permet la création de motifs périodiques de différentes formes et symétries de réseau et de périodicité allant de micronique jusqu'à sub-micronique.

### 2.1.1 Interférence de deux faisceaux

Nous considérons deux ondes planes électromagnétiques, monochromatiques, linéairement polarisées, qui proviennent de la même source. Chaque onde peut être exprimée par son champ électrique:

*Équation 2-1*

$$\vec{E}_i(\mathbf{r}, t) = E_i e^{i(\omega_0 t - \varphi_i(\mathbf{r}, t))} \vec{u}$$

avec  $E_i$ - amplitude du champs électrique,  $\omega$  - pulsation,  $\varphi_i$  -phase,  $\vec{u}$  -vecteur de polarisation linéaire,  $i = 1, 2$ . Ces deux ondes, provenant initialement d'une même source, peuvent être maintenant considérées comme provenant de sources (S1 et S2) et ayant la même pulsation, comme illustré sur la Figure 26.



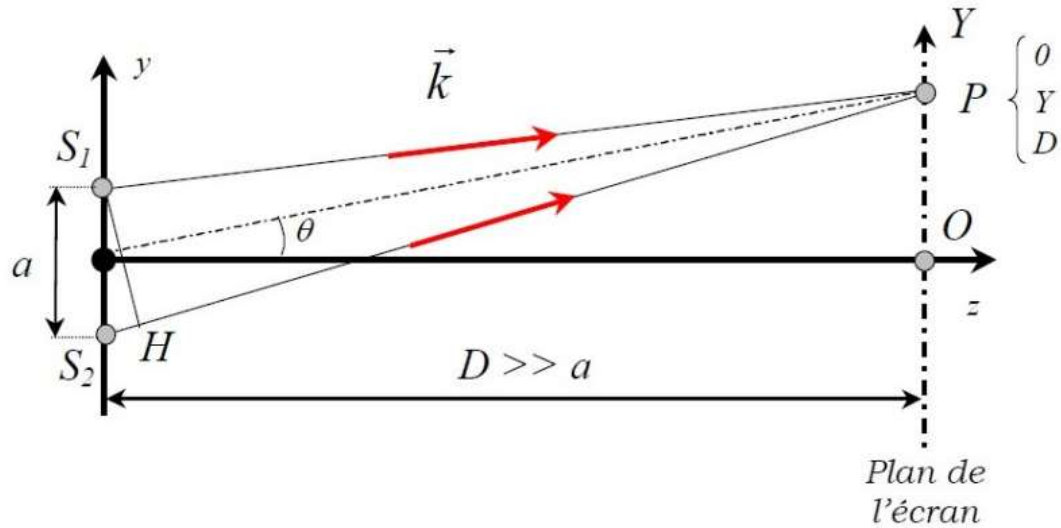


Figure 26 : Schéma illustrant deux faisceaux lumineux partants de deux sources  $S_1$  et  $S_2$  et superposés dans un point  $P$  sur un plan de l'écran.

Le phénomène d'interférence a lieu lorsque ces deux ondes sont superposées dans un point  $P$  d'espace. En ce point, le champ peut être exprimé de façon suivante :

Équation 2-2

$$\vec{E}_1(\mathbf{P}, t) = E_1 e^{i(\omega_0 t - \varphi_1(\mathbf{P}, t))} \vec{u}$$

Équation 2-3

$$\vec{E}_2(\mathbf{P}, t) = E_2 e^{i(\omega_0 t - \varphi_2(\mathbf{P}, t))} \vec{u}$$

Nous pouvons déterminer une onde résultante de cette superposition comme étant la somme de deux ondes dans un point  $P$  d'espace :

Équation 2-4

$$\vec{E}(\mathbf{P}, t) = \vec{E}_1(\mathbf{P}, t) + \vec{E}_2(\mathbf{P}, t) = E_1 e^{i(\omega_0 t - \varphi_1(\mathbf{P}, t))} \vec{u} + E_2 e^{i(\omega_0 t - \varphi_2(\mathbf{P}, t))} \vec{u}$$

Le champ résultant est de même polarisation que les deux champs incidents. L'expression de l'intensité peut alors être scalaire. L'intensité au point  $P$  est le carré du module de champ résultant et s'exprime :

Équation 2-5

$$I(\mathbf{P}) = E^2(\mathbf{P}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{P}, t) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{P}, t)$$

Équation 2-6

$$E^2(P, t) = E_1^2 + E_2^2 + E_1 E_2 (e^{i(\varphi_1(P, t) - \varphi_2(P, t))} + e^{-i(\varphi_1(P, t) - \varphi_2(P, t))})$$

En remplaçant la différence de phases  $(\varphi_1(P, t) - \varphi_2(P, t))$  par l'expression  $\Delta\varphi$  et en utilisant la formule d'Euler,  $\cos(x) = \frac{e^{i(x)} + e^{-i(x)}}{2}$ , nous exprimons l'Équation 2-6 par :

Équation 2-7

$$E^2(P, t) = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1 E_2 \cos\Delta\varphi(P, t)$$

L'intensité mesurée par un détecteur est une moyenne temporelle du carré du module du champ, calculé :

Équation 2-8

$$\langle E^2(P, t) \rangle = \frac{1}{T_r} \int_0^{T_r} E^2(P, t) dt$$

Équation 2-9

$$I_m(P) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \langle \cos\Delta\varphi(P, t) \rangle$$

L'intensité résultant de la superposition de deux ondes, dépend de l'intensité de ces ondes et de la valeur moyenne des fluctuations temporelles de la phase entre ces deux ondes.

Ainsi l'intensité résultant peut prendre les valeurs :

Maximales ( $I_{max}$ ), quand :

Équation 2-10

$$\Delta\varphi(P, t) = 2n\pi, \quad I_{max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}$$

Minimales ( $I_{min}$ ), quand :

Équation 2-11

$$\Delta\varphi(P, t) = (2n + 1)\pi, \quad I_{min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2}$$

Le contraste, ou MTF (en anglais : *modulation transfer function*) qui correspond à la visibilité de franges d'interférence, est donné par :

Équation 2-12

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$$

Les meilleurs résultats d'exposition sont obtenus pour le contraste maximale ( $C=1$ ), quand  $I_1=I_2$  ( $I_{min}=0$ ,  $I_{max}=4*I_1$ ), mais la différence de 20 % entre les intensités  $I_1$  et  $I_2$  ne fait varier le contraste que de 0,01 ( $C=0,99$ ). Cette remarque est importante et montre que la contrainte sur l'intensité peut être relâchée dans un domaine de l'ordre de 20%.

Dans le cas d'un montage symétrique par rapport à l'axe z, la périodicité de franges est déterminée par :

Équation 2-13

$$P = \frac{\lambda}{2 n \sin\theta}$$

$\lambda$  - la longueur d'onde (nm),  $n$  - l'indice du milieu,  $\theta$  - l'angle d'inclinaison du faisceau incident par rapport à l'axe z.

### 2.1.2 La création du motif

L'intensité de lumière, résultant d'une interférence de deux faisceaux, est de forme sinusoïdale, caractérisée par les maxima ( $I_{max}$ ) et minima ( $I_{min}$ ). Dans un plan xy, on obtient une figure d'interférences, présentée par les franges sombres et lumineuses (Figure 27). Suite à l'exposition d'un matériau photosensible (ex. résine photosensible), la figure d'interférence peut être reproduite à la surface de ce matériau.

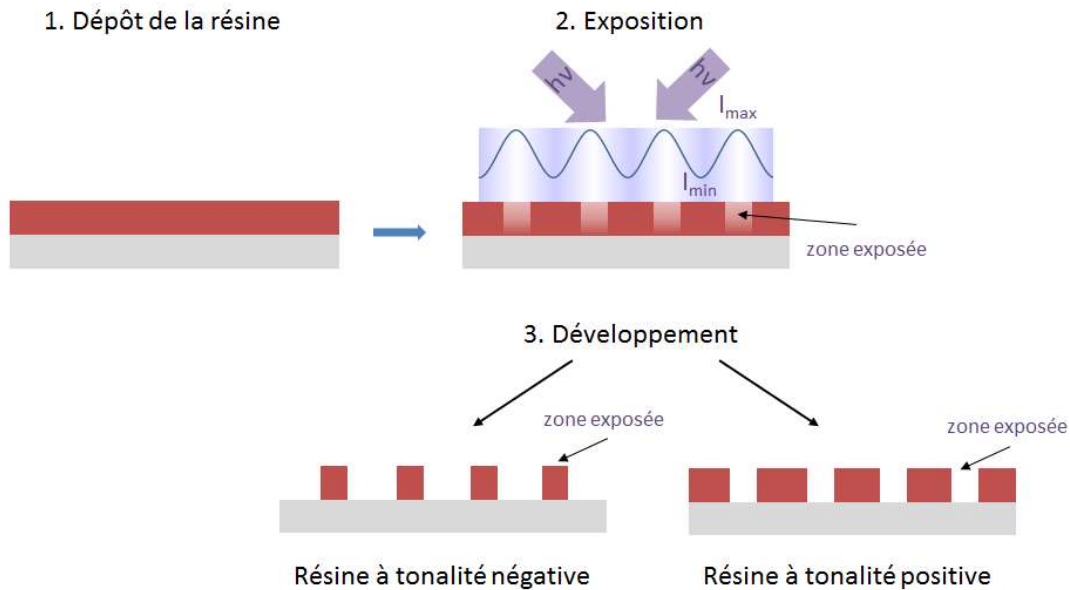


Figure 27 : Schéma de fabrication d'un motif par la lithographie interférentielle dans une couche de résine photosensible.

Le procès de création d'un motif commence par un dépôt d'une couche mince de la résine photosensible sur un substrat. A l'étape d'exposition, la résine rentre en interaction avec la lumière par absorption des photons d'une longueur d'onde donnée (UV dans notre cas). Une fois que la dose nécessaire est atteinte, l'énergie absorbée modifie la solubilité de la résine dans les endroits exposés. Ils existent deux types de résines : résines de tonalité positive et résines de tonalité négative. La résine de tonalité positive devienne plus soluble dans les endroits exposés, qui apparaissent creux lors de développement. La résine de tonalité négative réticule dans les endroits exposés et donc devienne moins soluble. Après le développement, les endroits exposés sont retenus sur la surface.

Une simple exposition de la résine à l'interférence de deux faisceaux donne un motif de type lignes. La création d'un réseau carré 2D est possible par deux expositions consécutives, avec une rotation du substrat à 90° par exemple dans le plan xy lors de la deuxième exposition. Un réseau 2D de symétrie hexagonale est obtenu par trois expositions avec une rotation du substrat de 60° et 120° (dans le plan xy) pour la deuxième et troisième exposition.

### 2.1.3 Montage

Les Figure 28 et Figure 29 présentent respectivement le schéma et la photographie du montage de lithographie interférentielle. Le système est équipé d'une source de lumière laser (1) (Coherent Genesis CX-Series SLM) émettant à une longueur d'onde  $\lambda=355\pm 2$  nm. Le laser monomode (TEM00)

possède une cohérence spatiale de  $<20$  MHz. Le faisceau de diamètre de 1mm est une premier fois étendu par un beam expander (2), composé d'une lentille d'objectif plano-concave ( $f = -30$  mm) et lentille image plano-convexe ( $f = 150$  mm). Après le beam expander nous obtenons un faisceau collimaté de diamètre d'environ  $1\text{ cm}^2$ . Le faisceau est ensuite dirigé à l'aide des miroirs (3) sur un cube séparateur (4) et divisé en deux, en gardant la même polarisation (parallèle à la surface à l'échantillon) dans chaque faisceau. Les deux faisceaux sont ensuite dirigés sur des miroirs (5) qui les dirigent sur le porte échantillon (7). Les deux faisceaux passent ensuite par les filtres spatiaux (6), constitués d'une lentille plano-convexe ( $f = 75$  mm) et d'un pin-hole ( $D = 5\mu\text{m}$ ). A partir du cube séparateur le système est symétrique de manière à garder la même distance parcourue par chaque faisceau.

La périodicité ( $P$ ) de structures peut être variée par changement de l'angle de l'inclinaison des

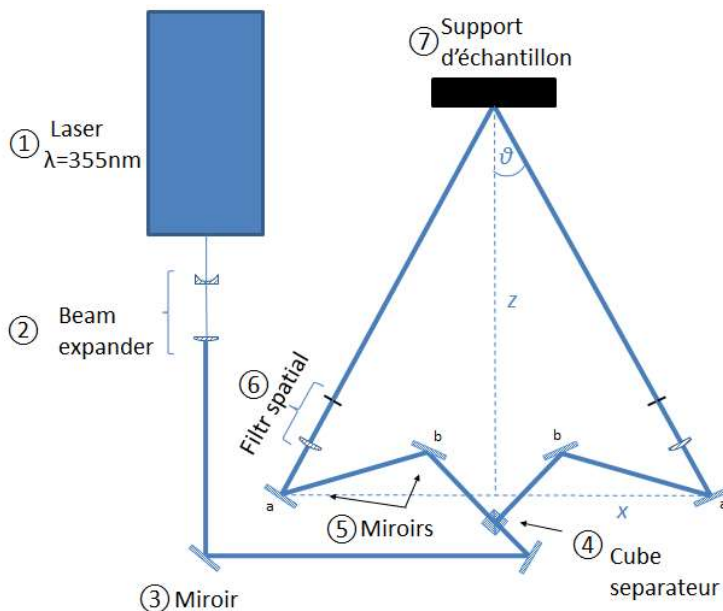


Figure 28 : Schéma de montage pour la lithographie interférentielle (montage « étendu » pour les périodicités sub-microniques).

faisceaux ( $\theta$ ) par rapport à la direction ( $z$ ), perpendiculaire à la surface du support (Équation 2-13). Plus cet angle est large, plus la périodicité obtenue est petite. Cela revient à varier les distances dans les directions  $x$  et  $z$ . L'espace sur la table optique étant limitée, pour pouvoir suffisamment élargir l'angle ( $\theta$ ) et obtenir la périodicité de 500 nm et moins, nous avons privilégié la configuration présentée sur les Figure 28 et Figure 29.

- Limite de périodicité :

En lithographie interférentielle, la périodicité ( $P$ ) du motif est limitée par la longueur d'onde de la source (Équation 2-13). Théoriquement, la plus petite périodicité, que nous sommes capables d'obtenir avec notre système est de 178 nm ( $\lambda = 355\text{nm}$ ,  $n = 1$ ,  $\theta = 90^\circ$ ). Pour les raisons techniques, la plus petite périodicité réalisée avec ce système a été de 260 nm. La difficulté d'obtenir les périodicités plus petites est liée au réglage du système :

- L'espace sur la table,
- Plus l'angle ( $\theta$ ) est grand, plus l'intensité obtenue sur la surface d'échantillon diminue,
- Stabilité du système (conditions de salle blanche)

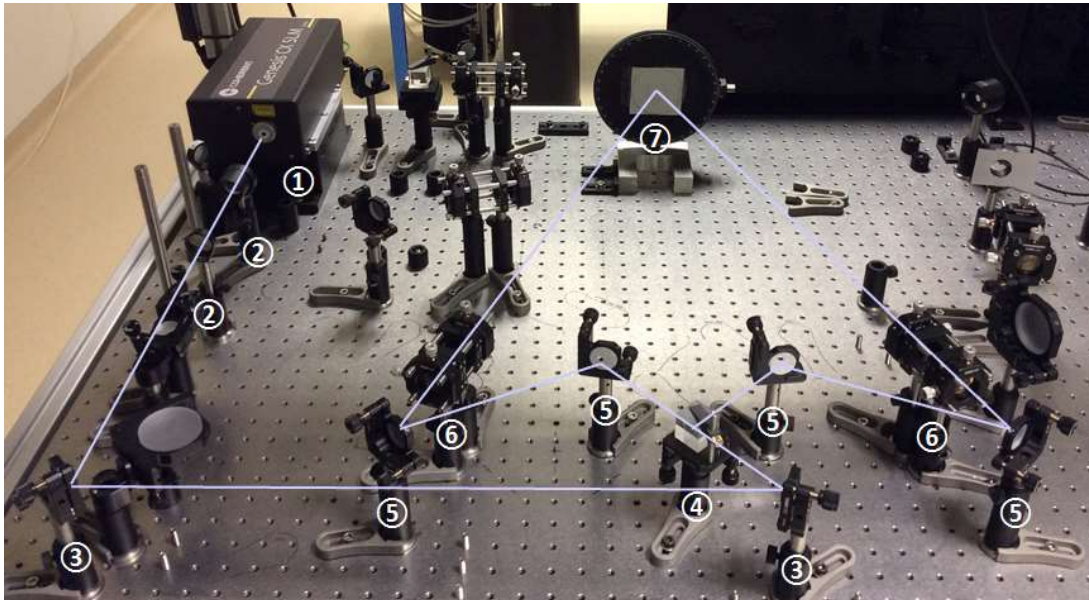


Figure 29: Image du montage pour la lithographie interférentielle, permettant d'obtenir une périodicité de 500nm.

- Limite de surface :

La lithographie interférentielle est une technique adaptée aux grandes échelles. Nous avons démontré la possibilité d'exposer une surface de substrat de diamètre de 2 pouces de façon homogène avec une périodicité de structures de  $4\mu\text{m}$ . Cependant, nous sommes limités aux surfaces typiquement de  $2 \times 2 \text{ cm}$  pour les périodicités submicroniques. Pour obtenir une surface exposée de façon homogène il est nécessaire d'étaler les faisceaux sur une surface cinq fois plus grande. Cela signifie que la distance en direction (z) doit être suffisamment grande et à laquelle il faut adapter la distance en (x). Une surface homogène de taille de 2 pouces avec une périodicité de 500 nm, nécessite d'avoir une distance en (z) d'environ de 153 cm, avec 50 cm en direction (x) de chaque côté du cube séparateur (Les dimensions de la table sont  $90 \times 180 \text{ cm}$ ). Une exposition sur grande surface implique aussi les pertes de puissance liées à l'étalement des faisceaux et à l'augmentation du temps d'exposition.

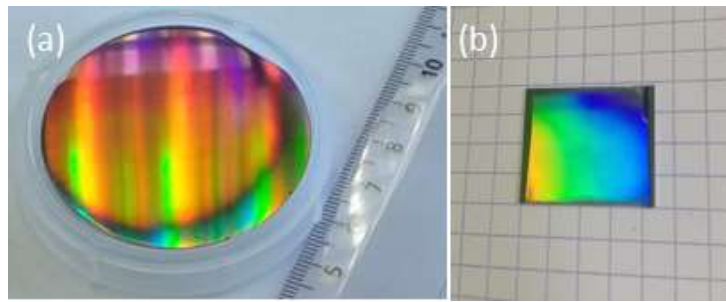


Figure 30 : Surfaces structurées par lithographie interférentielle a) surface homogène sur un substrat de diamètre de 2 pouces avec une périodicité de  $4 \mu\text{m}$ , b) surface de  $2 \times 2 \text{cm}$  de périodicité de  $500 \text{nm}$ . Eclairage en lumière blanche qui montre les couleurs de diffraction, qui de plus révèlent inhomogénéités de surface sur l'image (b)

## 2.2 Gravure sèche par Reactive-Ion etching (RIE)

La structuration d'un matériau par gravure est une technique dite « top down » et consiste à la suppression de la matière par un agent qui réagit avec la surface (structuration chimique) ou encore par un transfert d'énergie cinétique (structuration physique). Pour obtenir des structures bien définies dans un matériau donné, un masque définissant un motif est créé directement sur la surface du matériau à graver. Ce masque est constitué d'un matériau de nature différente, qui est chimiquement ou physiquement plus résistant à la gravure. Par ce biais, il empêche que la gravure se produise dans les endroits couverts par le motif. Selon la nature de l'agent qui rentre en interaction avec le matériau gravé, nous différencions la gravure liquide et la gravure sèche. La gravure liquide se produit en solution grâce à une réaction chimique entre les molécules de la solution et le matériau gravé. Ce processus est isotrope, car le liquide rentre dans le matériau à la même vitesse dans toutes les directions. Dans le cas d'un matériau monocristallin, la direction de la gravure sera déterminée par la direction des plans cristallins. C'est aussi un processus sélectif, puisque suivant le choix de l'agent de gravure, la réaction chimique se produit seulement dans le matériau à graver, le masque n'étant pas attaqué.

Durant cette thèse, la structuration du silicium cristallin a été réalisée par la gravure sèche, en utilisant la gravure ionique réactive (RIE, en anglais Reactive-Ion Etching). La gravure sèche consiste à porter un gaz ou un mélange de gaz dans un état ionisé afin de créer les espèces chimiques qui rentrent en interaction avec le matériau à graver. La création de l'état ionisé du gaz, autrement dit l'état de plasma, est provoquée par l'application d'un potentiel électrique au gaz, qui se trouve sous une basse pression. Les espèces chimiques qui sont ensuite créées, suivant leur nature, donnent lieu à une interaction physique ou/et chimique avec le matériau gravé. Les ions de nature chimique inerte (ex.

Ar+) sont accélérés par la différence de potentiel, entre la paroi et le support d'échantillon, afin de bombarder la surface du matériau à graver. Par cet apport d'énergie cinétique, les atomes du matériau seront arrachés dans la zone non protégée par le masque. Les espèces réactives comme les ions et les radicaux libres, rentrent en réaction chimique avec le matériau à graver. Il est préférable que les produits de ces réactions soient volatiles pour éviter toute re-déposition.

## 2.2.1 Equipement

La gravure a été réalisée dans le réacteur MU 400 de PLASSYS, faisant partie de l'équipement du L2n au sein de plateforme Nano'mat (Figure 31). La chambre de diffusion est un réacteur à double portes frontales avec un porte-substrat refroidi. La double porte permet à la fois en fonction de la position de l'échantillon une gravure de type RIE ou par bombardement ionique IBE (ion beam etching). Le système possède deux générateurs de fréquences. Le premier est un générateur RF (radio fréquence) dont la fréquence d'opération est de 13,56 MHz et une puissance maximale de 300 W avec une charge de 50  $\Omega$ . Le second générateur est lié à une source ICP (Inductively Coupled Plasma) qui permet de générer une puissance maximale de 2500 W avec une impédance de 50  $\Omega$ .

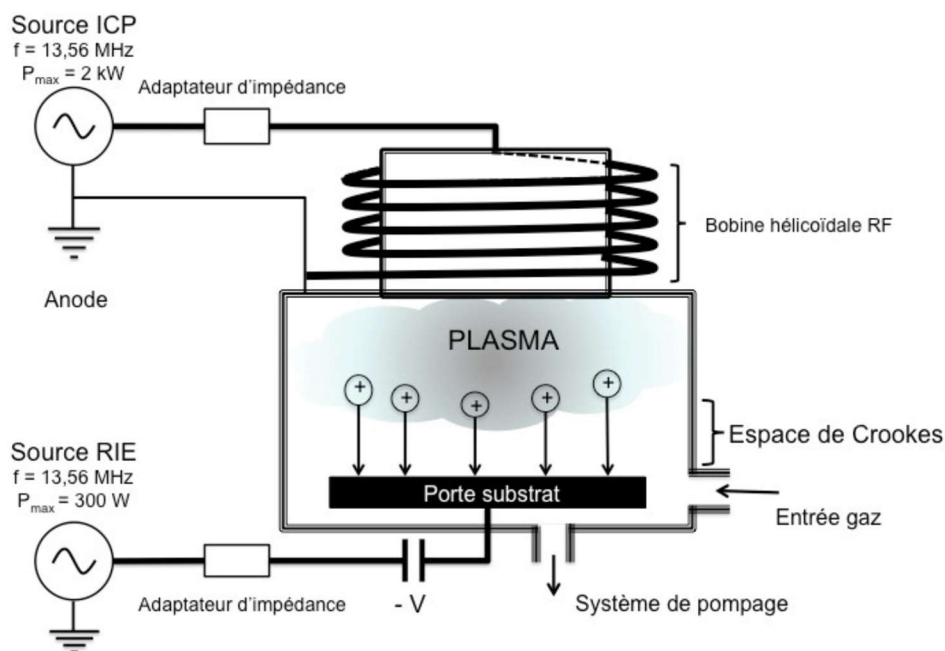


Figure 31 : Schéma représentant le bâti de gravure RIE utilisé [92].

Le support de substrat est relié au générateur RF et joue le rôle d'une cathode, tandis que les parois de la chambre reliées à la masse jouent le rôle d'anode. La pression résiduelle ainsi que celle de travail dans l'enceinte sont atteintes à l'aide d'une pompe turbomoléculaire assistée d'une pompe



primaire à palettes (Alcatel : 63 m<sup>3</sup>/h). Le système de pompage est relié à la chambre par une vanne papillon de régulation de la pression.

### 2.2.2 Le principe de la gravure

Le réacteur est alimenté par l'arrivée de gaz et maintenu à une basse pression, lorsqu'une tension de haute fréquence est appliquée entre les électrodes. La décharge électrique provoque les collisions des électrons avec les molécules du gaz qui entrent en état ionisé. Les ions et radicaux réactifs, générés par cette décharge électrique, forment un plasma, qui émet une lueur caractéristique. En fonction du signe de l'alternance de la tension RF ce sont les électrons ou les ions positifs qui sont attirés par la cathode. Les électrons, plus légers et à l'énergie plus élevée par rapport aux ions positifs, diffusent plus rapidement vers la cathode, causant un excès de charge positive dans le plasma. Le substrat, qui se trouve sur la cathode est alors chargé négativement. La polarisation d'équilibre de la cathode (-V) est atteinte lorsque les électrons sont neutralisés par les ions positifs. La recombinaison de charges sur la cathode provoque l'épuisement de charges dans le gaz qui l'entoure et formation d'une fine gaine. Cette zone est appelée « espace sombre de Crookes » et paraît comme une zone sombre où l'ionisation ne se produit pas. Les ions positifs arrivants par un mouvement aléatoire à la frontière de cette zone rencontrent une chute de tension qui peut varier de 10-1000V. Ils seront accélérés par ce champ électrique perpendiculaire à la surface du substrat [92],[93].

### 2.2.3 Mécanismes physiques et chimiques de la gravure

La gravure par plasma peut être engendrée par quatre mécanismes, qui comprennent 1) la pulvérisation, qui est un phénomène purement physique, 2) les mécanismes chimiques suite à une réaction chimique, les mécanismes renforcés par les ions, dont les mécanismes pouvant : 3) faciliter la réaction ou 4) assister les mécanismes d'inhibition (Figure 31). La pulvérisation se produit suite au bombardement du matériau par les ions énergétiques. En arrivant à la surface du matériau, les ions rentrent dans un champ électrique perpendiculaire à la surface. Ils y sont accélérés dans la direction imposée par le champ. L'énergie de ces ions permet d'arracher les atomes de la surface du matériau et les pulvériser. Puisque les ions bombardent le matériau dans la direction perpendiculaire, la gravure va se produire de façon anisotrope, uniquement dans la direction verticale. Ce mécanisme permet d'obtenir des structures dont les parois sont verticales. Néanmoins, le processus doit être mené à basse pression, pour que le libre parcours moyen des ions soit assez long. Cela évite les collisions entre les ions et déviation de leur trajectoire. La pulvérisation est un processus purement physique et il n'est

donc pas sélectif. Cela signifie que le masque et le matériau à graver sont consommés à quasiment la même vitesse.

La gravure chimique survient lorsque des espèces actives en phase gazeuse, réagissent avec la surface du matériau en formant un produit volatil. La volatilité de ce produit joue un rôle essentiel, car il permet d'enlever la matière gravée. La création d'un produit non volatil durant la gravure conduit à l'apparition d'une couche de passivation sur la surface du matériau, qui empêche la gravure. Ce processus est très sélectif, car en fonction de l'espèce réactive, la réaction chimique se produit seulement dans le matériau à graver. Les espèces réactives sont des radicaux qui ne possèdent pas de charge électrique, de même, la gravure chimique n'est donc pas directionnelle. La réaction chimique est poursuivie dans toutes les directions à la fois et est souvent un processus isotrope. Pour certains matériaux, comme le Si non dopé, la gravure chimique par les chlorures est directionnelle suivant les plans cristallins  $\langle 111 \rangle$  [94].

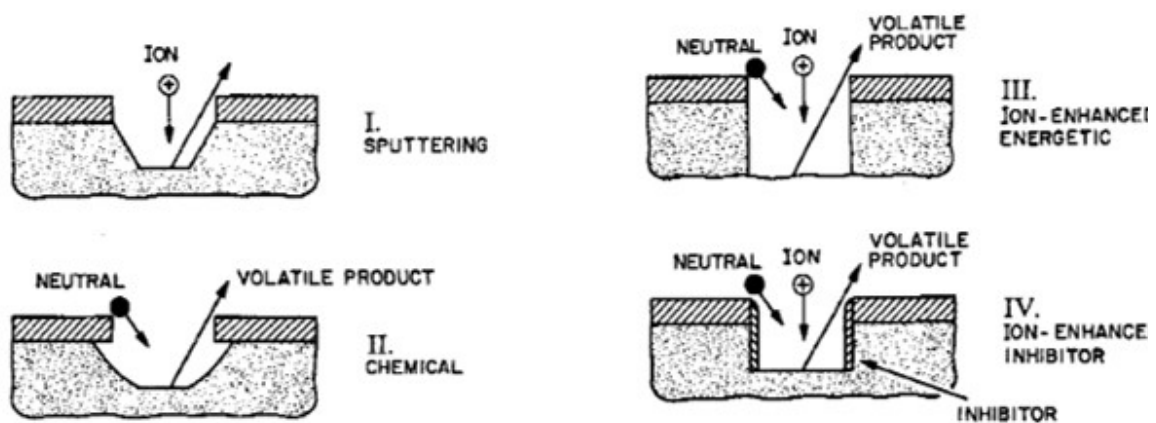


Figure 32 : Schéma des quatre mécanismes de gravure par plasma [94].

La gravure chimique peut être assistée par les ions, dont le rôle sera de faciliter la réaction chimique ou encore prévenir la création de la couche de passivation dans les mécanismes d'inhibition. Dans le premier cas les ions aident à enlever la matière qui ne peut pas être gazéifiée ou encore à rendre la surface plus réactive par introduction de défauts dans le réseau ou dissociation de la surface. C'est donc la réaction qui est induit par les ions et ce mécanisme est autrement dit « gravure à réaction contrôlée ». Dans le cas où la réaction est stoppée par les inhibiteurs, les ions qui arrivent perpendiculairement à la surface du matériau préviennent leur déposition sur les surfaces horizontales. La gravure pourra être donc poursuivie dans la direction perpendiculaire à la surface, tandis que les parois verticales seront couvertes par les inhibiteurs. Ce mécanisme est dit « gravure à désorption contrôlée » [95]. Ces deux mécanismes sont fortement anisotropes et permettent d'obtenir les parois verticaux (Figure 32).

La gravure par RIE implique que les mécanismes chimiques soient assistés par les ions. Le gaz qui alimente le plasma doit être composé d'espèces chimiques contenant les éléments réactifs avec le matériau donné. Dans le cas du silicium se sont les composés contenant le fluor ou le chlore qui participent à la gravure. Le système dont nous disposons est adapté pour la gravure avec les gaz fluorés. Pour réaliser la structuration du silicium nous avons utilisé un mélange de gaz SF<sub>6</sub> et O<sub>2</sub>. Le SF<sub>6</sub> est souvent utilisé dans la gravure conventionnelle du silicium, car il permet d'atteindre une grande sélectivité et vitesse de gravure, du fait que tous les produits de réaction soient des composés volatiles [96]. La gravure ionique réactive profonde, cryogénique et le procédé dit « Bosch » développés par la firme allemande [97], utilise le gaz SF<sub>6</sub>, mais implique aussi les mécanismes d'inhibition. Dans le premier cas la basse température du procédé cryogénique (<-90 °C) mène à la création de composés SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> qui protègent les parois de la gravure. Dans le procédé Bosch les cycles de gravure par SF<sub>6</sub> sont alternés avec les cycles de passivation en utilisant du gaz carbofluoré (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>). Les deux procédés sont assistés par les ions qui empêchent la création d'une couche de passivation sur les surfaces horizontales.

Le mécanisme de gravure de silicium par le fluor se déroule en plusieurs étapes. Premièrement, la décomposition du gaz SF<sub>6</sub> permet la création de radicaux F qui sont responsables de la gravure du Si. La décomposition du SF<sub>6</sub> donne aussi les produits intermédiaires comme SF<sub>x</sub> (x<5), F<sub>2</sub>. La présence d'oxygène en quantité modérée favorise la décomposition du SF<sub>6</sub> et augmente la concentration du F. La surface de Si est progressivement couverte par fluor atomique et peut atteindre une épaisseur de cinq monocouches. Cette couche est par la suite pénétrée par le fluor qui attaque les liaisons Si-Si. Cela résulte en création de produits volatiles SiF<sub>2</sub> et SiF<sub>4</sub> qui sont ensuite désorbés de la surface.

#### 2.2.4 Les caractéristiques du procédé de gravure

Les caractéristiques essentielles du processus de gravure par plasma sont le taux de pulvérisation (vitesse d'attaque) et la sélectivité. La vitesse d'attaque ( $V_{\text{matériau}}$ ) dépend principalement du matériau mais peut être variée par les conditions de gravure. Elle est déterminée par la profondeur de gravure (H) divisé par le temps, ce qui correspond à la vitesse d'attaque verticale ( $V_v$ ). Pour calculer la vitesse de gravure latérale ( $V_l$ ) nous prenons en compte le rayon initial du motif (mesuré à la base) et le rayon final de la structure (mesuré au sommet), la différence entre ces deux valeurs est divisée par le temps de gravure. La sélectivité (S) du procédé met en relation les vitesses de gravure verticale du masque et du substrat.

- Calcul de la vitesse de gravure verticale et de la sélectivité :

$$V_{v \text{ materiau}} = \frac{H}{t}$$

$$S = \frac{V_{v \text{ materiau}}}{V_{v \text{ masque}}}$$

Ce qui détermine en outre le processus est aussi l'uniformité de la gravure, la qualité de la surface gravée et le degré d'anisotropie des structures. Le degré d'anisotropie (A) est déterminé par :

$$A = 1 - \frac{V_L}{V_V}$$

Où  $V_L$  est la vitesse de gravure latérale et  $V_V$  est la vitesse de gravure verticale.

### 2.2.5 Influence des paramètres sur la gravure

Les conditions maintenues durant la gravure influent sur les caractéristiques du procédé en jouant sur le comportement des ions ainsi que sur le déroulement des mécanismes de gravure. Le contrôle des conditions de gravure est essentiel pour obtenir les surfaces souhaitées. Néanmoins, les paramètres qui rentrent en jeu durant la gravure ne sont pas tous variables. Certains sont déterminés par la nature du gaz et la géométrie du réacteur et restent constants. Ce sont le rapport (E/N) du champ électrique (E) au nombre de densité (N) ou encore le produit (Nd) avec N nombre de densité et de la longueur caractéristique de la géométrie du réacteur (d). Les paramètres mis sous contrôle sont la puissance d'entrée du RF ainsi que la fréquence, la pression dans le réacteur, la température, le débit et la composition des gaz d'alimentation.

La pression influence la plupart des phénomènes dans le plasma. Lorsque la pression diminue en dessous de 100 mTorr, le potentiel au travers de la décharge augmente avec l'augmentation du potentiel de la gaine. Cela provoque l'augmentation du flux d'ions énergétiques vers la surface ainsi que l'augmentation de leur énergie. Quand la pression est basse, la densité des réactifs est faible et le libre parcours moyen augmente. Plus la pression est basse, plus les mécanismes de gravure sont dits physiques (pulvérisation). La gravure devient directionnelle et peu sélective. Lorsque la pression est élevée, l'énergie des ions diminue et cela favorise la gravure chimique et des mécanismes assistés par les ions.

La température joue aussi un rôle important dans les processus chimiques et physiques. La mise sous contrôle de ce paramètre dans le plasma est difficile, car la température dépend des paramètres locaux dans le gaz. Néanmoins, la température du substrat peut être contrôlée et par ce biais on arrive à contrôler la température de la gravure qui se déroule sur la surface. De plus, la même température est

maintenue sur une distance proche de la surface, ce qui permet aux réactants et ions qui rentrent en interaction d'être déjà à la même température avec la surface. La température influence la diffusion de réactants et la physisorption à la surface. De plus, les constantes de vitesse de réactions chimiques sont aussi fonction de la température, d'après la loi d'Arrhenius. Par ce biais, la température influence donc la sélectivité, la vitesse de gravure, mais aussi la dégradation du masque. Finalement, la morphologie de surface après gravure est aussi affectée par la température [98].

## 2.2.6 Influence du masque sur la gravure

Le masque pour la gravure est l'un des paramètres qui influencent les caractéristiques du processus de gravure. Sa réactivité détermine la sélectivité du processus par rapport au matériau gravé ainsi que la qualité de surface obtenue. Les procédés de gravure de silicium utilisent souvent comme masque les matériaux les plus simples comme les résines photosensibles. L'avantage de ce type de masque est la facilité de fabrication des motifs dans le polymère. Néanmoins, la sélectivité de ce matériau par rapport au silicium n'est pas très élevée. La résine réagit avec les atomes de fluor et d'oxygène présent dans le plasma. De plus, la chaleur produit par la gravure peut provoquer l'augmentation de la température au-dessus de la transition vitreuse de la résine. La sélectivité va donc encore diminuer. La réactivité de la résine peut être réduite, par le moyen d'un refroidissement (gravure cryogénique, refroidissement du substrat, introduction d'un gaz refroidissant (He)) soit par l'ajout de gaz (ex.  $\text{CHF}_3$ ) qui rentre en compétition avec les autres radicaux par l'adsorption sur la surface de la résine ( $\text{CF}_x$ ). Pour cause de faible résistivité à la gravure, les masques en résine sont dits les masques mous (en anglais soft mask).

Les masques durs (en anglais Hard mask) sont constitués de matériaux inorganiques. La création de ce type de masque est souvent compliquée car la structuration d'un matériau inorganique n'est pas faite d'une façon directe. Le procédé de fabrication d'un tel masque implique l'utilisation de plusieurs étapes. De manière générale la définition du motif est fait dans une résine photosensible suivi d'un transfert du motif dans le matériau souhaité (gravure chimique, dépôt physique suivi d'un lift-off). Parmi les matériaux constituant les masques durs on trouve les métaux (Al, Cr, Ni), semi-conducteurs et oxydes ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et aussi les nitrures (SiN). Les masques durs, surtout métalliques, utilisés pour la gravure du Si donnent des sélectivités très élevées car ils sont plus résistants à la température ou à l'attaque chimique et physique. Toutefois, en fonction des autres conditions de gravure, la réactivité du masque change. Le masque peut réagir simultanément avec les radicaux et donner les produits non volatiles qui se redéposent sur la surface du matériau. Comme dans le cas de l'aluminium, le masque peut être pulvérisé par les ions et aussi redéposé sur la surface de structures. Cela peut

introduire de la rugosité sur la surface des structures. L'utilisation de certains matériaux comme masque de gravure est parfois limitée et convient à des conditions bien spécifiques [95].



## Chapitre 3.

# Structuration par la lithographie interférentielle

### 3.1 Le choix de la résine photosensible

Pour la création des motifs nanométriques de grande densité, nous avons utilisé les résines photosensibles de tonalité positive permettant une résolution nanométrique. Nous avons testé les résines S1813 (Shipley, Microposit S1800 series), SPR 220 (Dow, Megaposit SPR 220 series i-line) et AZ MIR 701 (Merck, AZ MIR 701 series). Les trois résines sont de type *Novolac*, contenant le composé photoactive DQN (diazonaphthoquinone), elles sont compatibles au développeur basé sur du TMAH (tetramethylammonium hydroxide). Le dépôt des résines a été réalisé par spin-coating sur des surfaces de 3 pouces. Les conditions d'exposition données par les fabricants sont résumées dans le Tableau 2.

Nous avons travaillé avec deux types de motif : les plots et les trous. Le motif plots a été utilisé comme un masque de transfert dans le substrat de façon directe ou afin obtenir les nanofils de silicium. Le motif trous était envisagé en tant qu'une membrane pour un dépôt sélectif de Si amorphe. Les critères de choix de la résine pour réaliser ces motifs étaient la haute résolution, l'épaisseur de la résine ainsi que son profil après exposition. La résine S1813, d'une épaisseur initiale de 1,4  $\mu\text{m}$  (non diluée, dépôt homogène), a permis d'obtenir des « plots » de périodicité micronique (1 $\mu\text{m}$  et plus). Les périodicités sub-microniques (1 $\mu\text{m}$  - 400 nm) exigeaient une diminution de l'épaisseur initiale de la résine, qui a été obtenue par dilution avec le solvant Microposit EC (dilution 1:1, épaisseur initiale : 350nm).

Tableau 2 Paramètres d'exposition donnés par le fabricant de résines

Etape de procès	Paramètres pour les résines :		
	S1813	SPR 220	AZ MIR 701
Epaisseur	1,23	1,1-4,0 $\mu\text{m}$	1,08 $\mu\text{m}$
Pré-recuit (Soft-bake)	115°C/60s	115°C/90sec	90°C/90s
Exposition	G-Line <sup>1)</sup> (0.54 NA)	i-line <sup>2)</sup> (0.48 NA, 0.50 $\sigma$ )	i-line <sup>2)</sup> stepper (0.56NA, 0.75 $\sigma$ )



	150 mJ/cm <sup>2</sup>	-	220 mJ/cm <sup>2</sup>
Recuit (Post exposure Bake)	-	115°C/90s	110°C/90s
Développement	MF <sup>®</sup> -321 15 + 50 s à 21°C <sup>3)</sup>	MF <sup>™</sup> 24A 21°C, 60 s	AZ 300MIF 60 s

<sup>1)</sup> g-line : ligne spectrale de maximum d'intensité à  $\lambda=436$  nm, <sup>2)</sup> i-line : ligne spectrale de maximum d'intensité à  $\lambda=365$  nm, <sup>3)</sup> développement par double pulvérisation,

Les résultats obtenus pour le motif « trous » n'étaient pas satisfaisants. Le contraste trop faible durant l'exposition résultait en un profil de trous trop inclinés en faisant apparaître des plots dans la partie non exposée de la résine. De fait ce type de profil limite la hauteur des trous à une profondeur de 300nm (Figure 33a). La résine AZ MIR 701 a donné des résultats semblables pour un motif « trous » (Figure 33b).

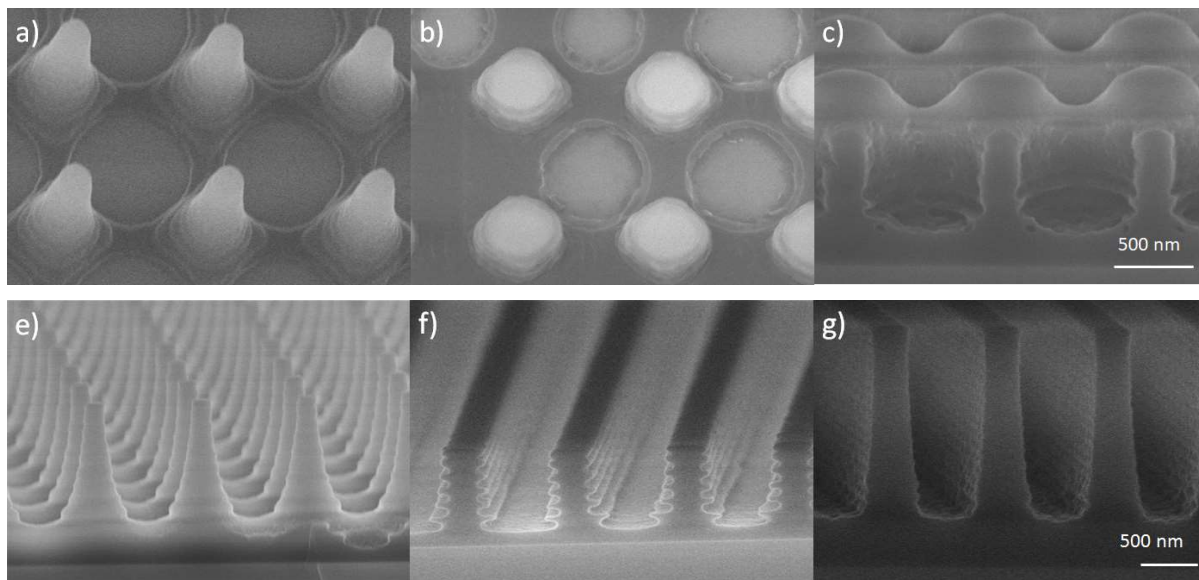


Figure 33 : Comparaison de motifs trous (a-c), plots (e) et lignes (f-g) obtenus avec différentes résines : a, e) S1813 ; b, f) AZ MIR 701 ; c, g) SPR 220.

La résine SPR 220, plus visqueuse, donnait avec une épaisseur initiale de 2,4  $\mu\text{m}$  (vitesse de dépôt 4000rpm, accélération 3000rpm/s, 30s) un dépôt moins homogène. Les premières réalisations de lignes de périodicité de 1  $\mu\text{m}$  avec la résine SPR 220 non diluée donnait les structures à grand rapport de formes (Figure 33g). Néanmoins, pour la réalisation de trous le meilleur résultat (le profil quasi-droit) a été obtenu avec la résine diluée (3:1, 75%) d'épaisseur initial d'1,1  $\mu\text{m}$  (Figure 33c). Nous avons tracé les courbes d'épaisseur pour plusieurs dilutions pour adapter l'épaisseur de la résine aux périodicités souhaités (Figure 34)

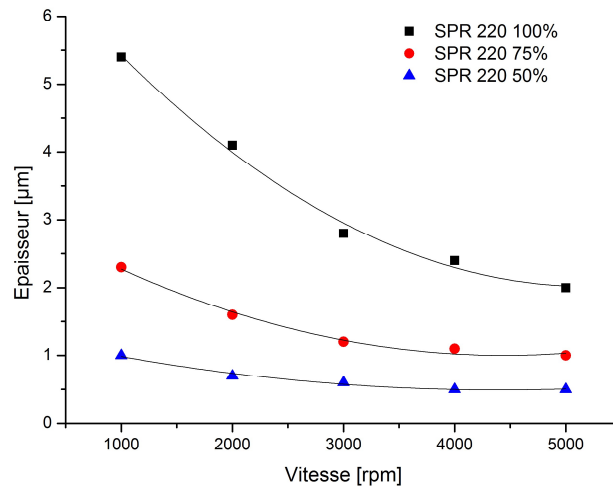


Figure 34 : Courbe d'épaisseur de résine SPR 220 en fonction de vitesse de spin-coating avec une accélération de 3000 rpm/min et un temps de dépôt de 30s.

### 3.2 Détermination de la dose et du contraste

Nous avons déterminé la courbe de contraste pour la résine SPR 220 dans différentes conditions d'exposition. La résine d'épaisseur initiale de 1,9 μm (+/- 0,1 μm) a été déposée sur un substrat de Si (de diamètre de 3"). Les échantillons ont été exposés de façon uniforme, la dose a été variée par augmentation du temps d'exposition avec une intensité fixe, mesurée avant exposition pour chaque échantillon (photo détecteur Newport, 918D-UV-OD3R UV). L'épaisseur de la résine retenue après exposition a été mesurée à partir d'images MEB. La courbe de contraste a été obtenue pour l'épaisseur de la résine retenue normalisée en fonction du logarithme de la dose appliquée.

La dose d'exposition est calculée par :

Équation 3-1

$$Dose \left( \frac{mJ}{cm^2} \right) = Intensité \left( \frac{10^{-3} \mu W}{cm^2} \right) \cdot temps (s)$$

Dans un premier temps, avec l'intensité sur la surface d'échantillon ( $I_e$ ) fixée à 0,137 μW/cm<sup>2</sup>, nous avons effectué l'exposition de deux séries d'échantillons de résine: a) sans recuit et b) après le recuit. Ensuite, pour ( $I_e$ ) fixée à 200 μW/cm<sup>2</sup>, nous avons exposé une troisième série d'échantillons de résine avec le recuit (série c). Dans tous les cas, la réponse de la résine photosensible n'est pas linéaire et présente deux régimes (Figure 35). Dans un premier temps, avant que le seuil de dose ( $D_0$ ) soit atteint,

l'épaisseur de la résine ne variait pas et ce malgré l'augmentation de la dose. Une fois que  $D_0$  soit dépassé, l'épaisseur de résine retenue diminue avec l'augmentation de la dose et ce de façon linéaire. Ces deux régimes sont représentés sur la Figure 35 par les droites rouges, dont l'intersection correspond au seuil de dose ( $D_0$ ). La dose nécessaire pour enlever toute épaisseur de la résine correspond au point ( $D_{100}$ ).

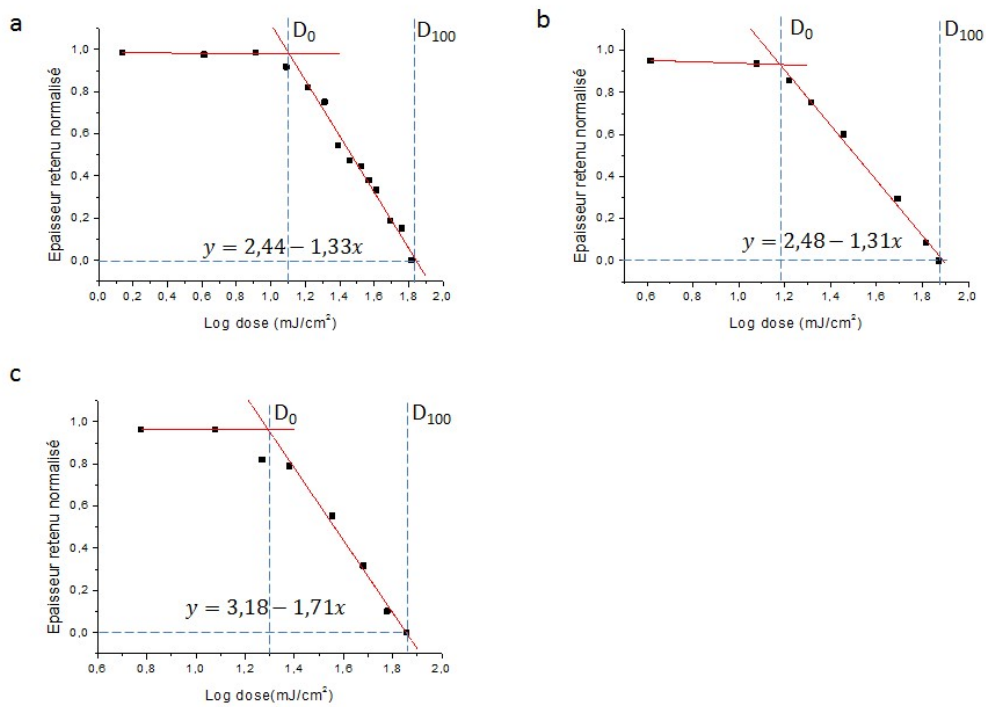


Figure 35: Courbes de contraste de la résine SPR220, pour une puissance d'excitation  $I_e=137 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ; a) sans recuit, b) avec recuit ( $115^\circ\text{C}$ , 2min) et c) pour une puissance d'excitation  $I_e= 200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , avec un recuit ( $115^\circ\text{C}$ , 2min).

Les valeurs  $D_0$  et  $D_{100}$  permettent de calculer le contraste de la résine pour chaque série :

Équation 3-2

$$\gamma = \frac{1}{\log\left(\frac{D_{100}}{D_0}\right)}$$

Le contraste de la résine est la mesure de sa réponse optique et permet de déterminer le profil de structures obtenu après exposition. Les résines de faible contraste donnent un profil plus incliné, tandis qu'un grand contraste donne un profil droit après exposition.

Une deuxième mesure de la réponse de la résine utilisée est CMTF (en anglais : Resist critical modulation transfer function), qui, par analogie à l'équation Équation 2-12, s'exprime par :

Équation 3-3

$$CMTF = \frac{D_{100} - D_0}{D_{100} + D_0} = \frac{10^{1/\gamma} - 1}{10^{1/\gamma} + 1}$$

Les petites valeurs de CMTF (< 0,4) donnent après exposition les profils de résine droits, de façon général CMTF doit être plus petit que MTF (Équation 2-12), le CMTF et MTF étant tous deux limités à 1.

En variant les conditions d'exposition, par l'ajout de l'étape de soft-bake ainsi que la variation de l'intensité d'exposition, nous avons essayé de déterminer les facteurs pouvant varier le contraste de la résine SPR 220. Les valeurs de dose et contraste, correspondants aux courbes a, b et c sur la Figure 35 sont présentés dans le Tableau 3.

*Tableau 3 Les valeur de  $D_0$ ,  $D_{100}$  et de contraste  $\gamma$  de la résine SPR 220 pour différentes conditions d'exposition*

Série	Soft-bake 115°C (min)	Developpement MF - 26A (s)	Intensité (mW/cm <sup>2</sup> )	$D_0$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	$D_{100}$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	Contraste $\gamma$
a	-	30	137	12,5	68,7	1,35
b	2	30	137	15,1	78,2	1,4
c	2	30	200	19,8	72,4	1,8

Pour la même intensité ( $I_0$ ) le recuit avant exposition (Soft-bake) augmente de 20% le seuil de résine  $D_0$  et de 14% la dose  $D_{100}$ , L'augmentation de l'intensité ( $I_0$ ) de 137 à 200  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  (résine après recuit) fait augmenter le seuil  $D_0$  jusqu'à 30%, mais la dose  $D_{100}$  diminue de 7%. La résine SPR présente un faible contraste, qui augmente après le recuit et aussi avec l'augmentation de l'intensité. Sachant que pour obtenir les structures de profil droit le contraste doit être élevé, nous avons donc besoin travailler avec la résine précurite et avec une intensité adaptée.

### 3.3 Structuration à périodicité micro- et nanométriques.

Rappelons d'abord que la dose d'exposition par la lithographie interférentielle est calculée par Équation 3-1 en prenant en compte l'intensité  $I_{\text{Max}}$  exprimé par

Équation 2-10 :

$$I_{\text{max}} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}$$
$$D = I_{\text{max}} \cdot t \left[ \left( \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} \right) = \left( \frac{10^{-3} \mu\text{W}}{\text{cm}^2} \right) \cdot (\text{s}) \right]$$

#### 3.3.1 Réalisation de membranes micrométriques

Dans le but d'obtenir des membranes pouvant servir comme motif (template) pour la déposition de silicium amorphe, nous avons réalisé une structuration avec le motif « trous ». Pour cela nous avons visé une profondeur maximale avec les diamètres les plus petits possibles pour une périodicité donnée. La réalisation du motif « trous » dans la résine épaisse (d'épaisseur de  $2\mu\text{m}$ ) présentait certaines difficultés. Les structures avaient la forme de plots entre-connectés (Figure 36) et ce, avant même que la dose d'exposition soit suffisante pour exposer le fond de la résine.

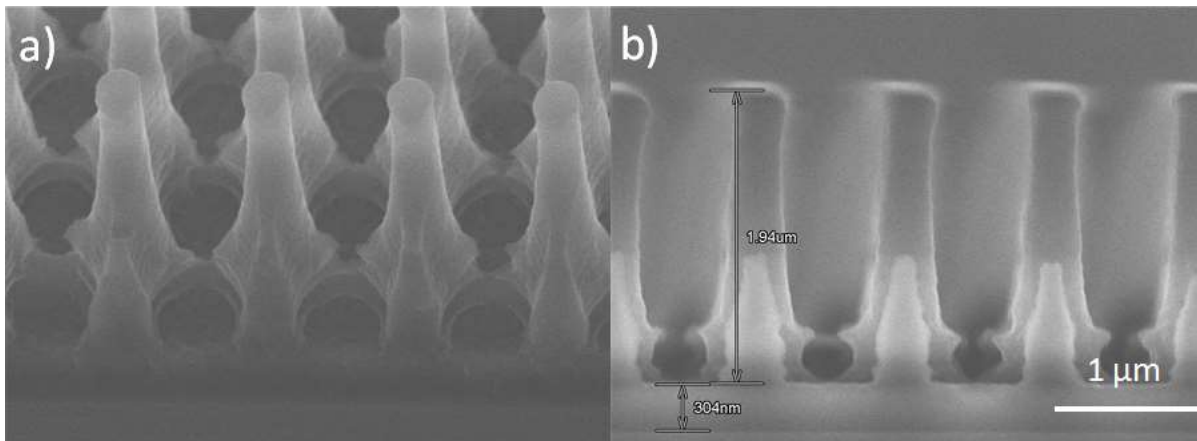


Figure 36 : Structures de périodicité  $1\mu\text{m}$  obtenues avec la résine SPR 220 d'épaisseur initiale de  $2\mu\text{m}$  (dose  $74\text{ mJ/cm}^2$ ).

Cela était dû au faible contraste de la résine ( $\gamma=1,35-1,8$ ). Pour obtenir des structures de type « trous » la résine devrait présenter un contraste  $\gamma=3,32$ , ce qui correspond à une dose  $D_{100}=2xD_0$ . Dans ce cas les parois de trous reçoivent la dose  $D_0$ , tandis que la zone correspondante aux trous devrait être exposée avec une dose  $D_{100}$ . Pour s'approcher de ces conditions, il a été nécessaire de diminuer

l'épaisseur de la résine, le contraste étant dépendant de l'épaisseur initiale de la résine [99]. La diminution de l'épaisseur initiale jusqu'à 1,2  $\mu\text{m}$  a permis d'obtenir un profil de trous amélioré (Figure 37b et e). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour l'échantillon exposé après le soft-bake (115°C, 1min). Néanmoins, malgré la variation de dose entre 58-74  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , l'exposition au fond de la résine n'était pas complète. Un traitement par plasma d'oxygène (gaz  $\text{O}_2$ , 50W, 6 min) a été utilisé pour enlever cette épaisseur résiduelle (d'environ de 300nm), comme présenté sur la Figure 37c et d.

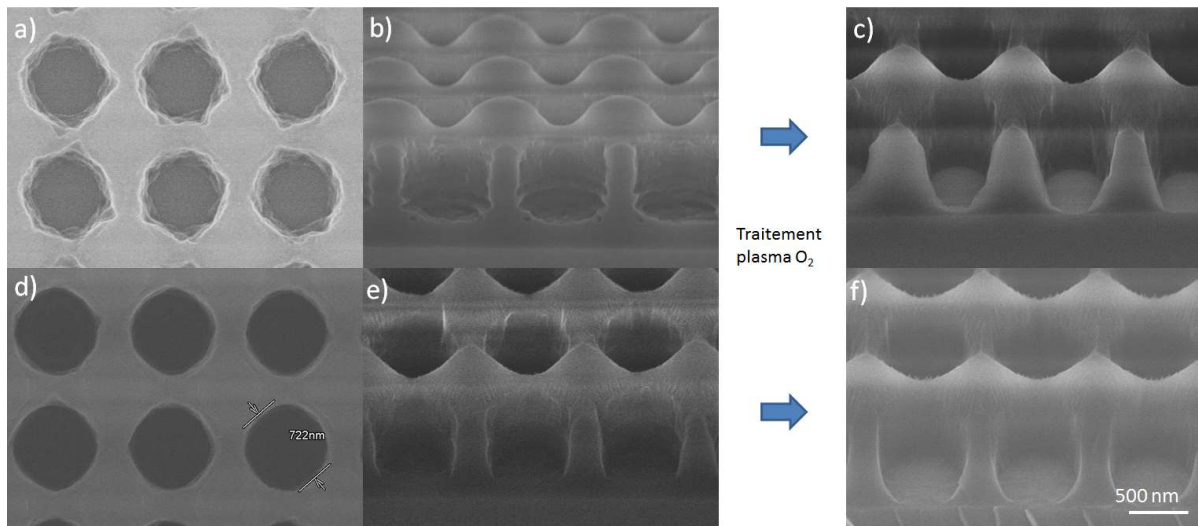


Figure 37 : Structures de type « trous » de périodicité 1  $\mu\text{m}$  obtenues avec la résine SPR 220 d'épaisseur initiale 1,2  $\mu\text{m}$  : (a-b) sans recuit (dose=52  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) ; (d-e) après un Soft-bake (dose=74  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ). Les images (a) et (d) présentent une vue du haut, (b) et (e) profil incliné. Les images (c) et (f) montrent les résultats après traitement avec un plasma  $\text{O}_2$

### 3.3.2 Dépôt de Si amorphe dans les membranes micrométriques

Cette partie du travail a été réalisé en collaboration avec le LRN (URCA) dans le cadre d'une autre thèse [100], [101]) également inclut dans le projet SYNAPSE et qui a porté sur l'électrodépôt en liquide-ionique. Cette technique, développée et brevetée par le LRN, permet d'obtenir les nanofils et nanotubes de silicium amorphe par un moyen simple et bas cout à partir d'une matrice [1]. Le matériau déposé sur un substrat conducteur prend la forme définie par la matrice [91].

Les premiers essais de dépôt de Si amorphe dans les templates préparés par la lithographie interférentielle, ont été réalisés dans les matrices poreuses constitués de résine positive S1813 (échantillon SYN35) et SPR 220 (échantillon SYN45). Ces matrices ont été obtenues par double exposition de la résine, de manière à obtenir des réseaux de trous. Après exposition les échantillons ont été traités par plasma  $\text{O}_2$  (50 W, 6 min), dans le but d'enlever l'excès de la résine au fond des pores. Avant le dépôt, les membranes ont été traitées pendant 5min par une solution de fluorure

d'ammonium et d'acide fluorhydrique pour enlever la couche d'oxyde natif (SiOx). Le dépôt a été réalisé sur des substrats de Si dopé « n » (Phosphore, résistivité < 0,01 Ωcm) dans un électrolyte de liquide ionique constitué de SiCl<sub>4</sub> (0.1 M) dans 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (température 50 ° C, potentiel appliqué -2.8 V vs. Pt). Le temps de dépôt était de 30 min pour les deux substrats.

Les résultats de dépôt de Si amorphe et les matrices correspondantes de périodicité 1,2 μm (S1813) et 1 μm (SPR 220) sont présentés sur la Figure 38. Nous obtenons un dépôt sélectif en forme de plots de Si amorphe avec des tailles correspondants au diamètre et à la hauteur des pores.

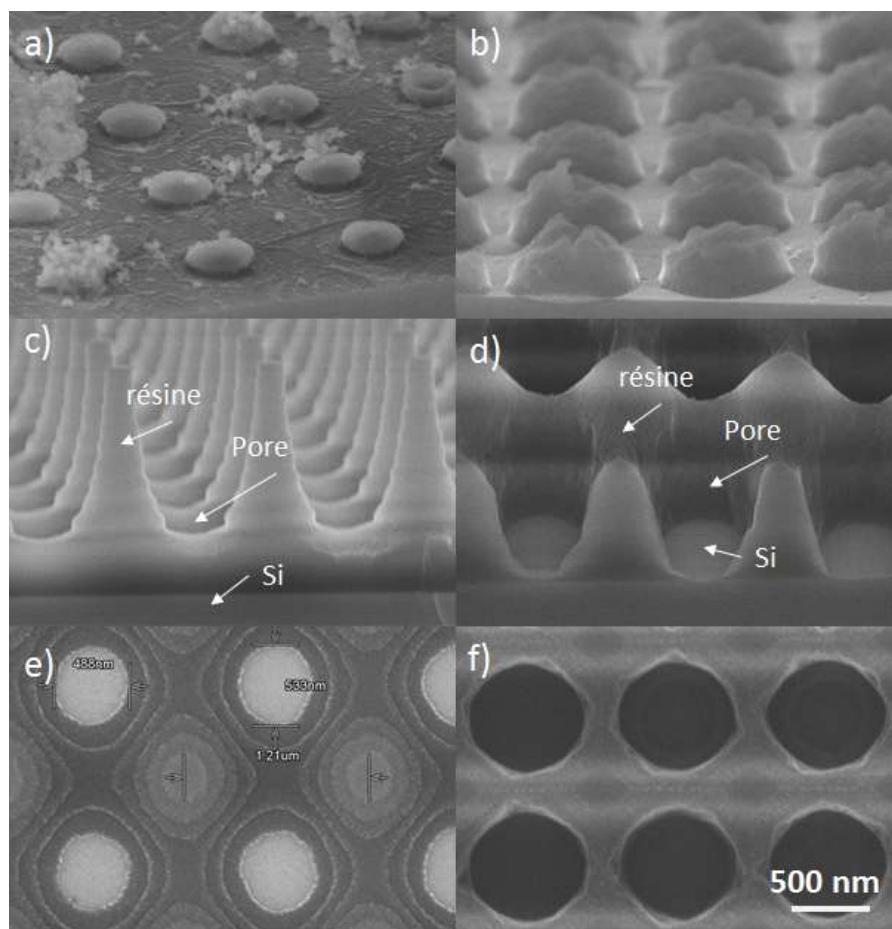


Figure 38 : Dépôt de Si amorphe dans les membranes réalisés par la lithographie interférentielle par une double exposition directe de résine a) S1813 (SYN 35) et b) SPR 220 (SYN 45). Membrane en résine S1813 : c) vue de profil et e) vue du dessus. Membrane en SPR 220 d) vue de profil et f) vue du dessus.

Nous avons déjà évoqué dans le sous chapitre précédent (3.3.1), que la création de trous en résine positive par la lithographie interférentielle présente certaines limites. Après exposition de la résine S1813, de l'épaisseur initiale de 1,4 μm, nous obtiendrons un réseau de plots de hauteur de 1,4 μm dont seulement les bases interconnectées créent un réseau de trous de profondeur de 350 nm et de



diamètre de 400nm à la base (Figure 38 c et e). Seulement la base de membrane est exploitable pour le dépôt (Figure 38 e). Nous obtenons les plots de Si amorphe de la hauteur de 130 nm, limitée par la forme conique des pores en S1813. Dans le cas de la résine SPR 220 le dépôt de Si atteint une hauteur de 430 nm (Figure 38b). La résine a été diluée à 75% pour diminuer l'épaisseur déposée, ce qui a permis d'obtenir des trous avec les parois plus verticales (Figure 38 d). Les matrices préparées par exposition directe de la résine SPR 220 se sont avérées mieux adaptées au dépôt. La profondeur de trous était de 500 nm et peut être entièrement exploitable pour le dépôt. Le diamètre de trous varie très peu avec la profondeur et atteint à la base une valeur de 400nm (Figure 38 f).

Les premiers essais de dépôt de Si amorphe dans les membranes préparés par LIL nous ont permis d'obtenir un dépôt sélectif de type plots. Néanmoins, l'utilisation de ce type de matrices pour l'électrodéposition est limitée aux structures sub-microniques. La profondeur et diamètre de pores ne convient pas pour réaliser les structures de type nanofils. Pour diminuer la taille de pores, nous avons diminuée la périodicité des structures. La réalisation de membranes sub-microniques est présente dans le sous-chapitre suivant.

### 3.3.3 Réalisation de membranes sub-microniques

Sur la même idée, on constate que pour la réalisation de trous de périodicité nanométrique il est nécessaire de diminuer l'épaisseur de la résine.

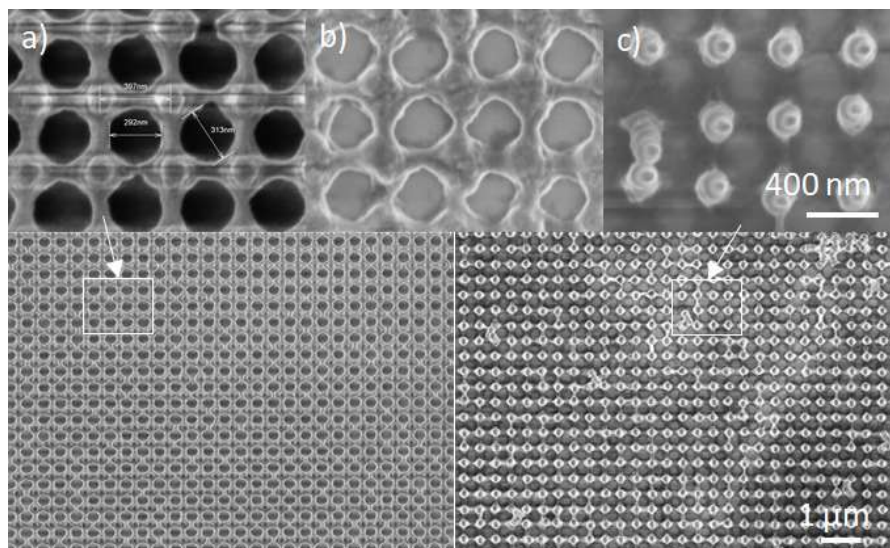


Figure 39 : Structures de type « trous » de périodicité 400 nm obtenus avec la résine SPR 220 d'épaisseur 500 nm pour différentes doses d'exposition : a) 13 mJ/cm<sup>2</sup>, b) 14 mJ/cm<sup>2</sup>, c) 17 mJ/cm<sup>2</sup>.

Nous avons réalisé des structures de périodicité de 400nm et 260 nm (Figure 39 et Figure 40, respectivement). La structuration de type « trous » de périodicité de 400nm est homogène sur les



longues distances (10  $\mu\text{m}$ ) présenté sur la Figure 39. Néanmoins, la profondeur de trous est seulement de 200 nm, à comparer aux 500 nm d'épaisseur initiale de la résine.

Dans le but de diminuer la taille de trous, des expositions avec une périodicité de 260 nm ont été effectués. Les résultats sont présentés sur la Figure 40. Les structures de type « trous » de périodicité de 260 nm ont été obtenues en utilisant une résine d'épaisseur de 400 nm et 200 nm. On obtient des motifs varies, plus on diminue l'épaisseur plus on devient sensible aux franges d'interférences et donc aux hétérogénéités de l'illumination. La variation de l'épaisseur de la résine sur la surface de l'échantillon a résulté en structuration non homogène.

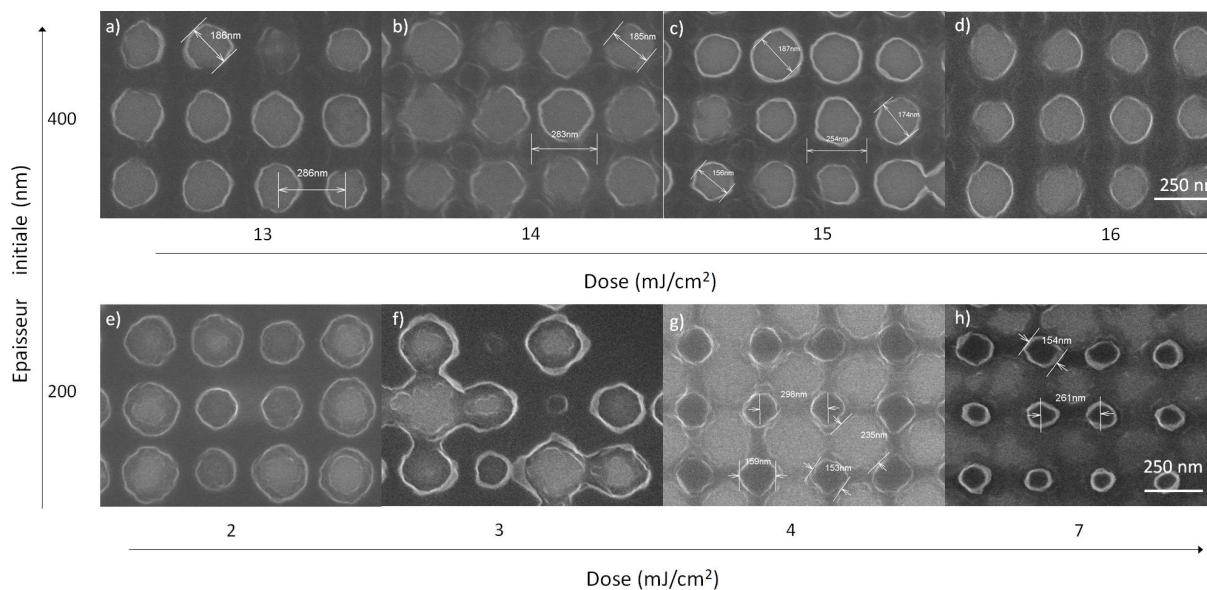


Figure 40 : Les structures de périodicité 260 nm obtenus avec résine SPR 220 de l'épaisseur (a-d) 400 nm et (e-h) 200 nm pour différentes doses d'exposition.

### 3.4 Conclusion

La Figure 40 montre les limites de ce qui peut être obtenu par LIL directe pour la réalisation des trous. Bien que le diamètre de pores soit de l'ordre de 200 nm, le rapport de formes obtenu est limité. Nous avons conclu que la réalisation de membranes à grand rapport de formes qui soit adapté pour le dépôt de nanofils de Si-amorphe n'est pas possible par un simple procédé de la lithographie interférentielle. Nous avons donc proposé un autre procédé de fabrication de membranes permettant d'obtenir un profil de trous souhaité. Ceci est présenté dans le chapitre 4.

## Chapitre 4.

### Fabrication de membranes

Comme déjà précisé, dans le cadre du projet SYNAPSE, en vue d'application de type capteur optiques fluorescents, nous nous sommes intéressés à la fabrication d'un réseau dense de structures luminescentes de Si à grand rapport de forme et ordonnées sur une grande surface. La technique d'électrodéposition en liquide ionique, élaboré par la LRN, permet d'obtenir une couche mince de Si amorphe déposé sur un substrat. La synthèse de nanofils et nanotubes de Si amorphe, par cette technique a été démontré par un dépôt à l'intérieur de membranes isoporeuses [90], [91]. Ce type de membranes isoporeuses sont principalement faites à base de matériaux inorganiques, par anodisation d'oxyde d'aluminium (AAO) avec des pores auto organisés à courte distance. L'organisation des pores peut être augmentée par la pré-structuration du substrat [102]. Dans le cas de matériaux organiques, les membranes isoporeuses sont fabriquées par bombardement ionique d'une couche de polymère et présentent un réseau aléatoire de pores [103]. Les membranes accessibles dans le commerce en polycarbonate ou en AAO sont utilisées plus particulièrement comme masque pour un dépôt de nanomatériaux (nanofils, nanoparticules) [104]. Le mode de fabrication de ce type de membranes reste difficile et l'emplacement aléatoire des pores ne permet pas d'obtenir un dépôt de nanomatériaux ordonné.

Un des objectifs de ce travail de thèse, était la fabrication par une technique simple et bas coût de membranes meso et nanoporeuses avec un contrôle à la fois de la taille et de la position des pores. La technique simple et bas coût proposée a été la lithographie interférentielle. Bien que la fabrication de réseaux périodiques sur grandes surfaces puisse être réalisée par lithographie interférentielle, cette technique présentait des limitations connues. Il apparaissait difficile de fabriquer une membrane qui serait à la fois, à grand rapport de forme et constituée d'une résine positive et donc pouvant être facilement dissoute dans les solvants. D'autre part si la structuration de résine négative (par exemple : SU-8) par la lithographie interférentielle permettrait elle de fabriquer une membrane isoporeuse avec des pores ordonnés de grand rapport de forme, ce type de résine négatives réticulées devient très difficile à dissoudre et de ce fait limite leurs applications comme masque pour le dépôt localisé de nanomatériaux.

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré la réalisation de membranes par simple procédé LIL, en utilisant des résines positives (S1813 et SPR220). Nous avons aussi démontré la difficulté d'obtenir dans ces conditions un réseau de trous à grand rapport de formes. En revanche, par exposition d'une résine épaisse, nous avons réussi à obtenir des réseaux de plots de grand rapport de forme. Ce sur ces structures, que nous avons créé un template pour la membrane.

Notre approche pour la création d'une membrane isoporeuse, qui soit à la fois à grand rapport de formes et soluble, a été basée sur la technique de lithographie interférentielle et l'utilisation de deux résines de solubilité différente dans un développeur (ici TMAH). Une telle membrane reste facilement soluble dans les solvants (par ex. l'acétone, PGMEA). L'idée d'utiliser la différence de solubilité entre deux matériaux avait déjà été employée dans le cas du lift off de résines négatives. La dissolution d'une couche sacrificielle, constituée d'un matériau comme PS, PMMA, résines positives ou des métaux permet d'enlever le matériau réticulé [105], [106]. Cette approche a été aussi utilisée pour la fabrication de micro-tubes pour les systèmes micro fluidiques [107].

## 4.1 Descriptif du procédé

La Figure 41 illustre les principales étapes de fabrication de la membrane. Premièrement, la résine photosensible positive (SPR 220) est structurée par lithographie interférentielle de manière à obtenir un réseau de plots (Figure 41a-b). Les plots sont ensuite traités par plasma  $SF_6/O_2$  (Figure 41c). Lors de l'étape suivant, une couche de résine non soluble dans TMAH (par ex. SU-8, PMMA), est déposée par spin-coating sur la surface des échantillons, de manière à couvrir les plots (Figure 41d). Ensuite, la surface obtenue est traitée par plasma  $O_2$  (Figure 41e). Le réseau de pores est ensuite créé par la dissolution de plots en résine SPR 220 dans le développeur TMAH (Figure 41f).

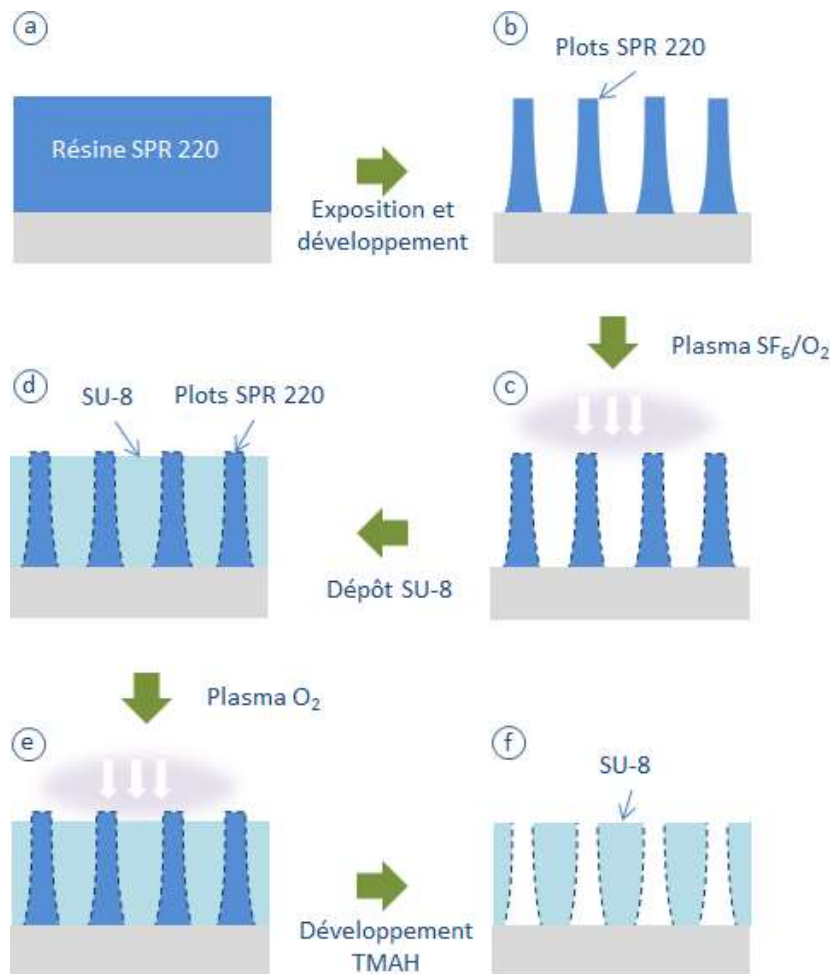


Figure 41 : Schéma de fabrication d'une membrane isoporeuse par la technique développée au cours de cette thèse reposant sur l'utilisation de deux résines de solubilité différente.

## 4.2 Démonstration du concept

La démonstration du concept a été réalisée à partir d'un échantillon de périodicité de  $1\mu\text{m}$ . Un réseau de plots de hauteur de  $2\mu\text{m}$  en résine SPR 220 a été utilisé comme template. Les plots ont été traité par plasma obtenu dans un mélange  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  (17/6 sccm, RF 90W 4 mTorr,  $0^\circ\text{C}$ , 4min). Ce traitement rend la surface de la résine hydrophobe par, ce que nous supposons, création d'une couche de polymère fluoré. C'est une étape importante, car la résine SU-8, qui est déposée par la suite contient le solvant dans lequel la résine SPR 220 peut être dissout. Le traitement plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  rend donc la surface des plots immiscible avec la résine déposée. Comme nous pouvons remarquer sur la **Figure 42b**, le traitement de plasma de 4 min a réduit la hauteur de plots à  $1\mu\text{m}$  et le substrat en Si a été légèrement gravé. Ensuite, une couche de résine négative SU-8 d'épaisseur de  $1\mu\text{m}$  a été déposée sur la surface de l'échantillon de manière à couvrir les espaces entre plots en SPR 220 (**Figure 42c**). Le traitement par plasma  $\text{O}_2$ , appliqué ensuite, avait pour but de faire apparaître les plots sur la surface.

L'étape finale de la fabrication de la membrane consiste à dissoudre des plots en résine SPR 220 (**Figure 42**).

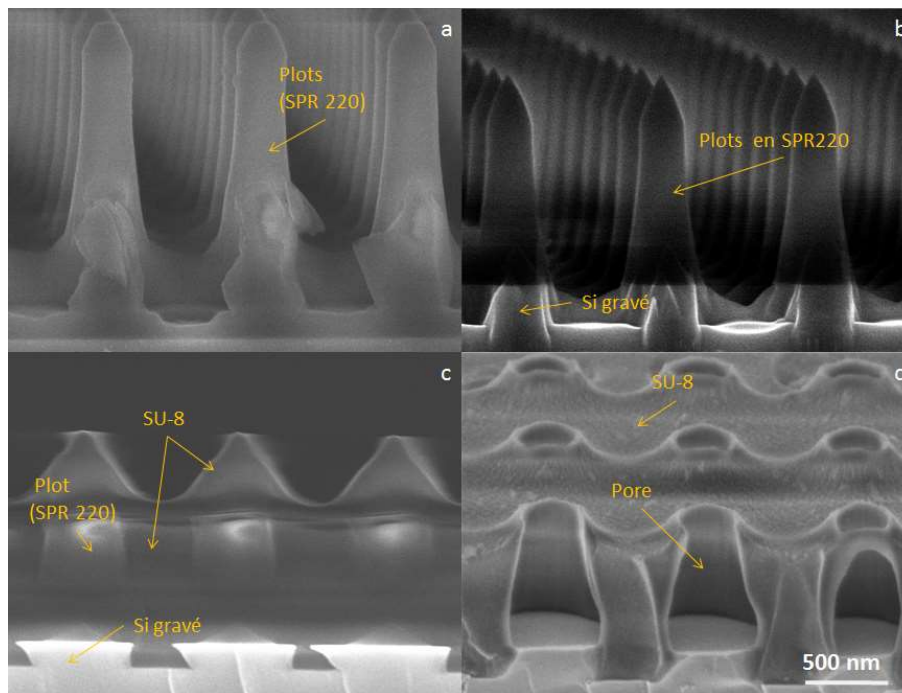


Figure 42 : Images par microscopie électronique illustrant les principales étapes de fabrication de la membrane : a) Plots en résine SPR 220, b) Plots après traitement plasma  $SF_6/O_2$ , c) Plots couverts par la résine SU-8, d) Réseau de pores en SU-8 après dissolution des plots de SPR220 (vue en section transversale).

La Figure 43 montre une vue du dessus de la membrane après fabrication. Les pores ont un diamètre de 350 nm et une profondeur de 600 nm (cf. Figure 42d). On peut observer que le réseau est très homogène. Le rapport de formes est ici égal à 3 ce qui est assez grand pour les pores d'une membrane obtenu par LIL. Par rapport aux membranes présentées au Chapitre 3, obtenus par LIL directement, le rapport de forme est 10 fois plus élevé. Les pores ont une forme conique avec le diamètre plus large à la base, ce qui correspond à la forme des plots en résine SPR 220. Cette forme présente un avantage pour certaines applications, comme par exemple un dépôt localisé de métal par évaporation et procédé lift-off. Le grand rapport de forme permet un dépôt épais et l'aspect conique facilite le processus lift-off. Le profil inversé permet d'éviter tout contact entre le métal déposé et les flancs de la résine. La taille des structures est ici limitée par le diamètre d'ouverture des pores (diamètre au sommet). Néanmoins, pour l'électrodéposition cette forme n'est pas adaptée car le dépôt va remplir toute l'espace de pores. Pour la fabrication de nanostructures, il a été nécessaire d'optimiser les conditions d'exposition des plots pour obtenir des pores d'aspect plus vertical.

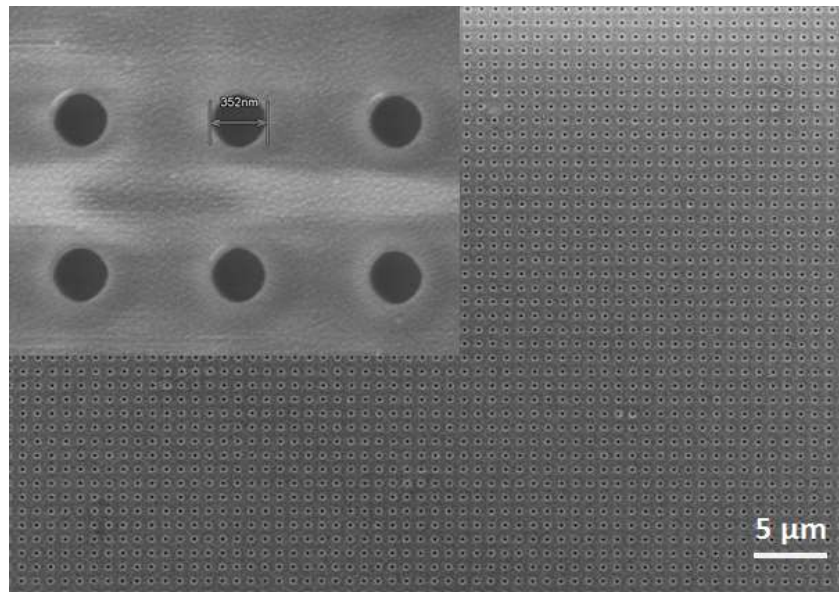


Figure 43 : Membrane de périodicité de 1  $\mu\text{m}$  en SU-8 vue de dessus.

### 4.3 Influence du recuit sur la fabrication de plots

Les conditions d'exposition de plots exigeaient une optimisation non seulement par rapport à leur profil mais aussi par rapport à leur stabilité mécanique. Les plots de périodicité de 1  $\mu\text{m}$  obtenus dans une résine épaisse (2 $\mu\text{m}$ ) étaient instables mécaniquement et collait entre eux à l'étape de séchage de l'échantillon (Figure 44a). Tandis que l'exposition de plots dans une résine épaisse à une périodicité de 500-400 nm n'était pas possible (Figure 44b et c). La diminution de l'épaisseur à 1 $\mu\text{m}$  a permis d'obtenir les plots, mais eux aussi instables mécaniquement (Figure 44d).

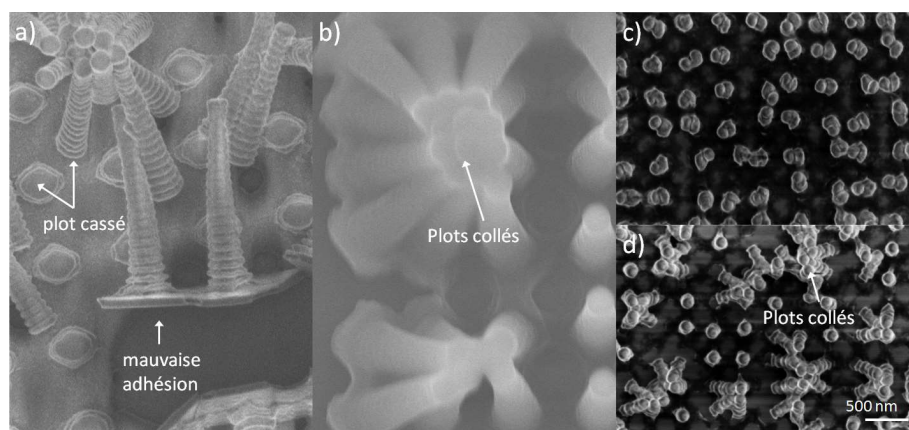


Figure 44 : Plots obtenus dans la résine SPR 220 d'épaisseur : 2 $\mu\text{m}$  et de périodicité (a, b) 1 $\mu\text{m}$ , (c) 400nm ; d) d'épaisseur 1 $\mu\text{m}$  et de périodicité 400nm.



La résine SPR 220 déposée sur le substrat contient un excès du solvant qui peut être diminué par un *recuit avant l'exposition* (en anglais : Softbake, SB). Grâce au SB la résine durcie et les structures obtenues après exposition sont plus stables, mais le recuit modifie aussi la dose nécessaire pour l'exposition. Différentes raisons peuvent expliquer qu'un *recuit post-exposition* (en anglais : Post-Exposure Bake, PEB) soit nécessaire. Les raisons pour cela sont :

- Le PEB catalyse et complète la photoréaction initiée par l'exposition (c'est le cas des résines chimiquement amplifiées),
- Le PEB réduit le stress mécanique formé pendant le soft-bake et pendant l'exposition, notamment dans le cas de résines épaisses (expansion du nitrogène). Adhésion au substrat est alors améliorée, ce qui évite la sous-gravure dans les étapes suivantes du procès, utilisant la gravure humide. Néanmoins en certain délai entre exposition et PEB doit être maintenu pour dégager N<sub>2</sub>, autrement l'expansion du N<sub>2</sub> pendant PEB va augmenter le stress mécanique dans la résine.
- Le PEB favorise la diffusion thermiquement activée de l'acide carboxylique formé pendant l'exposition du composé photo-actif. Cette étape de diffusion permet de lisser les ondulations périodiques ayant leur origine dans l'exposition par les ondes stationnaires dues aux substrats hautement réfléchissants (visibles sur la Figure 44a). Ces motifs seraient sinon transférés au profil de la résine.

Le temps et la température du recuit sont déjà optimisés par le fabricant de la résine pour les conditions d'exposition donnée. Nous avons cherché à améliorer la résolution de la résine SPR 220 d'épaisseur initiale de 2,4 µm (la résine non dilué) pour les structures de type plots, de périodicité de 500 nm. Pour cela nous avons varié le temps du soft-bake afin d'obtenir les structures de grand rapport de formes.

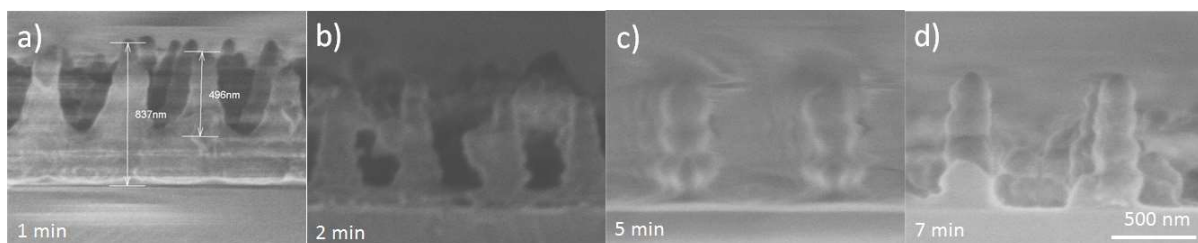


Figure 45 : L'influence du soft-bake sur la hauteur des structures.

Le recuit a été effectué sur une plaque chauffante à la température de 115°C durant un temps de t1=1min, t2=2min, t3=5min et t4=7min. L'augmentation du temps du recuit SB exigeait l'augmentation de la dose d'exposition. La Figure 45 présente les meilleurs résultats obtenus pour chaque temps du

recuit et pour différentes doses d'exposition. Le temps du recuit  $t_1=1\text{min}$  s'avérait trop court, les sommets de structures collaient entre eux après le développement. Nous avons constaté que l'augmentation du temps du recuit SB (entre 2 à 5 min) améliore la stabilité de structures. Le recuit de 7 min était trop long car l'adhésion de structures au substrat était diminuée.

Pour diminuer le stress mécanique introduit durant le soft-bake et améliorer l'adhésion au substrat nous avons varié le temps du SB (3 min, 2 min) et PEB (0 min, 1 min, 2 min), en gardant la même dose d'exposition pour tous les échantillons. Pour les structures obtenues avec un temps de SB de 3 min, nous constatons, que l'introduction du PEB augment le rapport de formes des structures (Figure 46a et b). Quand le temps de SB est de 2 min, on obtient des structures encore plus hautes (586 nm et 613 nm, cf. Figure 46 c et d respectivement).

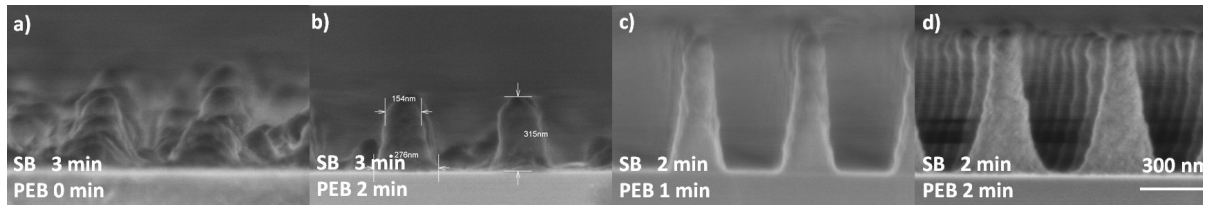


Figure 46 : L'influence du temps de recuit SB et PEB sur le profil des structures obtenues pour la même dose d'exposition ( $t_{exp} = 1 \text{ min } 30\text{s} \times 2$ ).

Nous avons constaté, que les structures les plus hautes sont obtenues pour le temps de PEB de 1min. avec l'augmentation du temps de PEB jusqu'à 4min la hauteur de structures diminue. Cela peut être dû à la diffusion de l'acide carboxylique (Figure 47).

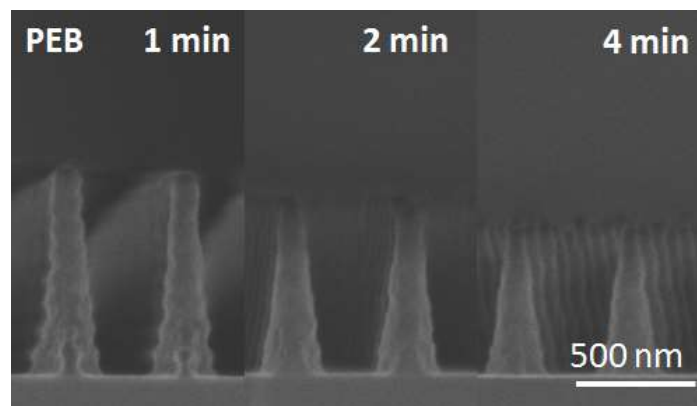


Figure 47 : L'influence du temps de recuit PEB sur la hauteur de structures (SB=2min,  $t_{exp}=1\text{min}30\text{s} \times 2$ ).

Nous obtenons les résultats similaires pour les structures de type lignes, présentées sur la Figure 48. La résine a été exposée sur quasi toute la profondeur (épaisseur de  $2,4 \mu\text{m}$ ) avec une périodicité de 500nm (Figure 48a et d). Néanmoins, les structures n'étaient pas suffisamment mécaniquement



stables et malgré un recuit SB et PEB de 2min, elles cassent et collent entre elles. L'augmentation du temps du PEB n'a pas permis de résoudre ce problème. L'augmentation de la dose (Figure 48 b et e) a permis de diminuer la hauteur de structures, pour éviter qu'elles ne cassent. Finalement l'augmentation du temps de recuit Sb et PEB a permis d'obtenir les structures de type ligne avec une hauteur de 850nm et de périodicité de 500nm et stables mécaniquement.

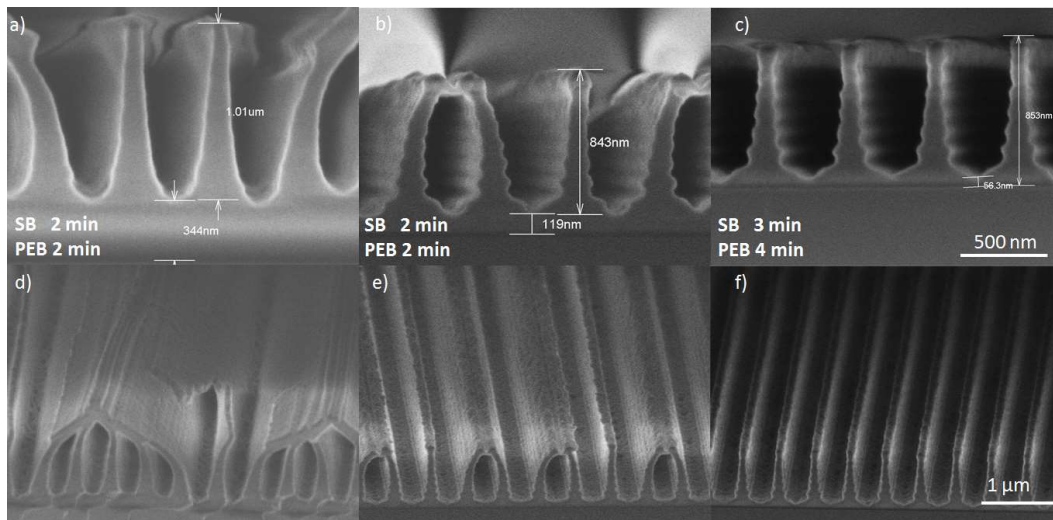


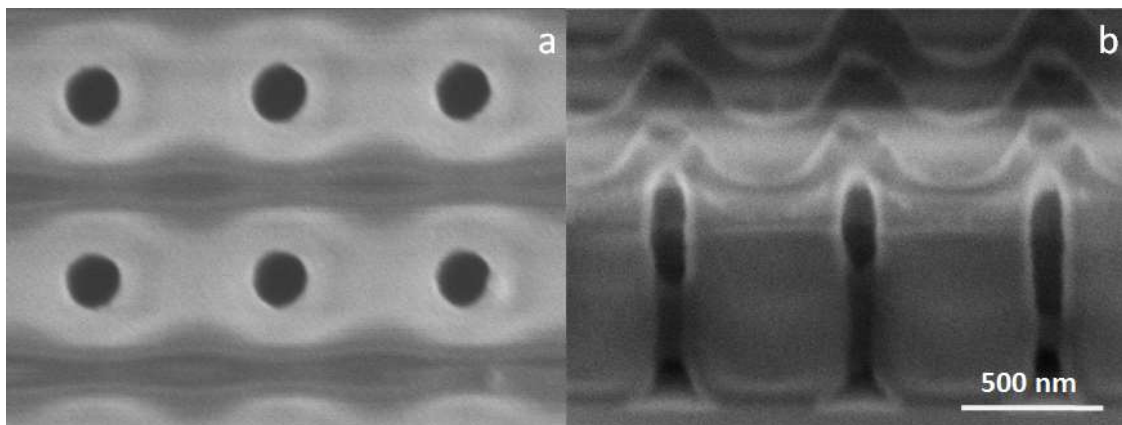
Figure 48 : Les profils de structures de type lignes a, d)  $t_{exp}= 2min30s$ , SB=2min, PEB= 2min ; b, e)  $t_{exp}= 3min$ , SB=2min, PEB= 2min ; c, f)  $t_{exp}= 3min$ , SB=3min, PEB= 4min.

Nous avons conclu, que le recuit SB et PEB influencent de façon significative l'aspect de structures, surtout quand l'épaisseur de la résine est importante par rapport à la périodicité. Le recuit améliore la stabilité mécanique et évite l'effondrement des structures après l'étape de séchage. Ce comportement de résine structurée est un phénomène bien connu, lorsqu'on atteint les dimensions critiques. Cela s'explique par les forces capillaires exercées sur les structures par le liquide de rinçage (l'eau) pendant le séchage de échantillon [108]. Lorsque le niveau du liquide retenu entre les structures diminue, cela introduit un changement de la pression qui est inversement proportionnel à la demi-distance entre des structures. Suivant la loi de Laplace, plus cette distance est petite, plus le changement de la pression et les forces capillaires sont importants. Si ces forces sont plus importantes que les forces d'adhésion au substrat, les structures tombent. Un moyen de surmonter cette difficulté, à part de renforcement de structures, est de diminuer la tension surfacique du liquide de séchage [109] ou en appliquant un séchage supercritique ( $CO_2$ ) [110].

## 4.4 Membranes submicroniques

La fabrication de membranes submicroniques a été réalisée pour des périodicités de 660nm, puis 500nm. Pour la fabrication des plots, nous avons utilisé la résine SPR 220 d'une épaisseur de 2µm. Cette étape représente une difficulté en termes de création de plots à grand rapport de forme, car l'exposition d'une résine épaisse avec une petite périodicité exige la création d'un contraste important dans la figure d'interférence. De plus, ce type de structures est mécaniquement instable, à cause du grand rapport de formes. Après développement et suite à un séchage trop rapide, on observe que les structures se collent entre elles. Pour les plots de périodicité de 660 nm, nous avons contourné cette difficulté en optimisant l'étape de séchage. Les échantillons ont été séchés à l'air libre en position incliné à 80° par rapport au plan.

La **Figure 49** présente une membrane en SU-8 d'épaisseur de 1 µm et de périodicité de 660 nm. La vue transversale (**Figure 49b**) montre que les pores ont ici un aspect uniforme et conservent le même diamètre sur toute la profondeur. Le rapport de formes est ici égal à 7. Ce type de membrane a pu être utilisé comme template pour la croissance ou déposition de nanostructures.

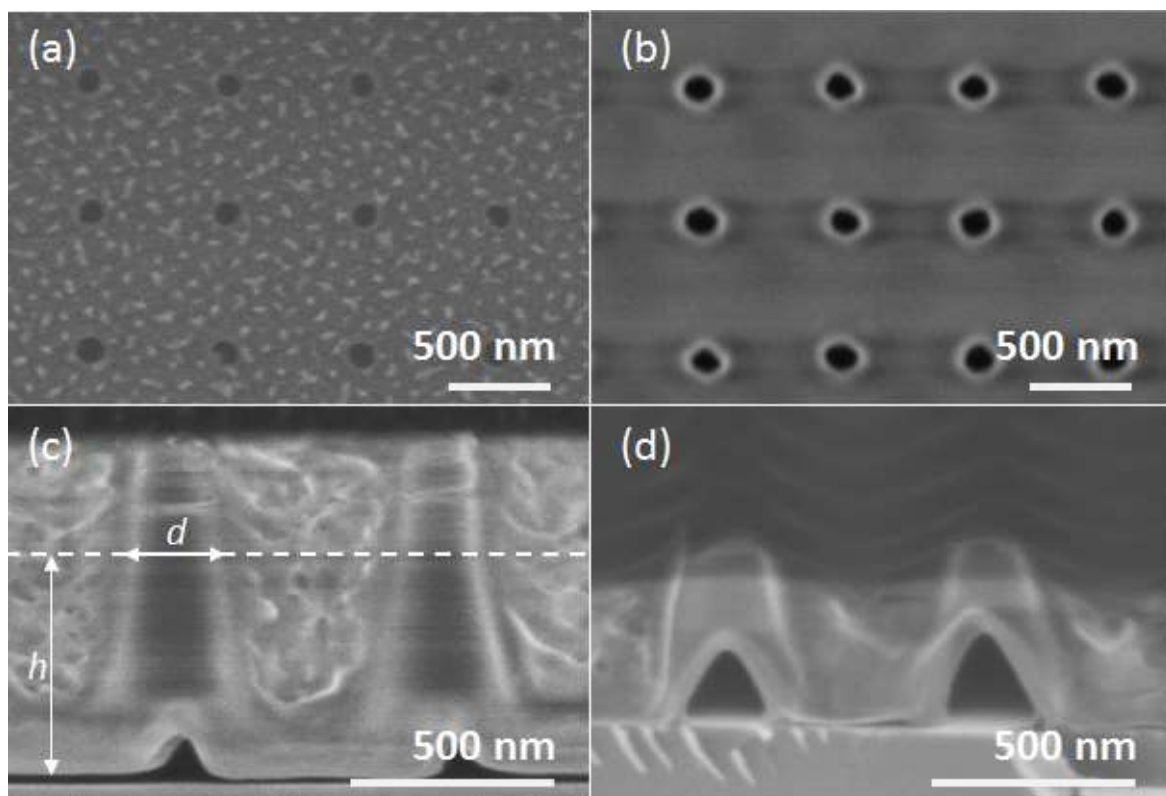


*Figure 49 : Membrane submicronique de périodicité de 660 nm en SU-8, a) vu du dessus, b) vue transversale.*

Le choix de la résine SU-8 pour la fabrication de membranes a été dicté dans un premier temps par le fait qu'elle n'est pas soluble dans le développeur TMAH. De plus c'est une résine très visqueuse donc elle permet d'obtenir des couches épaisses, nécessaires à la création de pores à grand rapport de formes. Néanmoins, la résine SU-8 est photosensible aux UV et fait partie des résines négatives, son application est donc limitée. Bien que la résine qui constitue la membrane n'ait pas subi d'exposition aux UV, ce type de résine peut être facilement réticulé par un apport d'énergie en forme de rayonnement ou par un recuit. La résine une fois réticulée n'est pas facile à enlever. Pour cela nous avons cherché la possibilité d'appliquer de ce procédé à d'autres matériaux polymères. Nous avons

choisi le PMMA, puisqu'il n'est pas soluble dans le développeur TMAH et il peut être utilisé comme matériaux constituant de la membrane. Le PMMA est utilisé principalement dans la lithographie électronique comme résine électrosensible positive, non réticulée. Les résines positives sont donc facilement dissoutes dans les solvants et peuvent être supprimées après l'utilisation.

Sur la **Figure 50** sont présentées les images de membranes en PMMA de périodicité de 660 nm. Les membranes ont été obtenues à partir de plots de hauteur de 1 $\mu$ m. Pour varier les épaisseurs de la membrane, deux dilutions de PMMA de 60 g/L et 45 g/L ont été utilisées pour le dépôt. Les épaisseurs obtenues étaient de 850 nm (60 g/L, **Figure 50** a et c) et 430nm (45 g/L, **Figure 50b** et d). Comme nous pouvons constater à partir des images (a et b), le diamètre d'ouverture des pores varie en fonction de l'épaisseur du PMMA. Cela est lié à la forme conique des plots au départ. Le diamètre des pores des membranes (d) va être donc déterminé par le diamètre du plot au niveau (h) de l'interface supérieure (cf la Figure 50 c). Plus l'épaisseur sera importante, plus les trous seront petites, ce qui peut paraître surprenant mais constitue un avantage de la technique.



*Figure 50 : Membrane réalisée en résine positive (PMMA) de périodicité de 660 nm. Membrane d'épaisseur de 850 nm (PMMA 60 g/L) vue de dessus (a) et en vue transversale (c). Membrane d'épaisseur de 430 nm (PMMA 45 g/L) vue de dessus (b) et en vue transversale (d).*

Nous avons cherché à diminuer la périodicité de pores pour obtenir un réseau de structures encore plus dense. Les plots de hauteur de 700nm et périodicité 500nm ont été obtenus à partir d'une

épaisseur initiale de la résine SPR de 2 $\mu$ m. Il a fallu optimiser les conditions d'exposition de la résine pour cette petite périodicité en ajoutant une étape de recuit avant et après exposition.

La Figure 51 montre un résultat de fabrication d'une membrane en PMMA de périodicité de 500 nm. La membrane obtenue a une épaisseur de 250 nm et le diamètre de pores varie entre 20-50 nm. La faible épaisseur de la membrane et la variation de la taille de pores est lié au fait que les conditions de dépôt de PMMA (dilution 30g/L) et le traitement plasma n'ont pas été optimisés pour cette périodicité. Cela n'en reste pas moins un très bon résultat avec des diamètres de pore <50nm et un rapport de forme de 5.

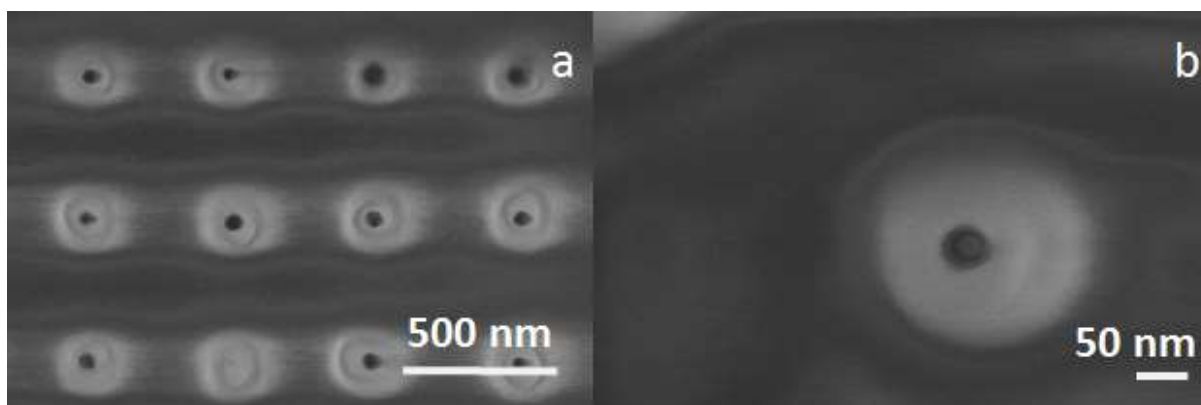


Figure 51 : Membrane submicronique de périodicité de 500 nm en PMMA et d'épaisseur de 250 nm (PMMA 30 g/L) vue de dessus (a) et zoom sur un pore (b) de diamètre compris entre 20 et 30nm environ.

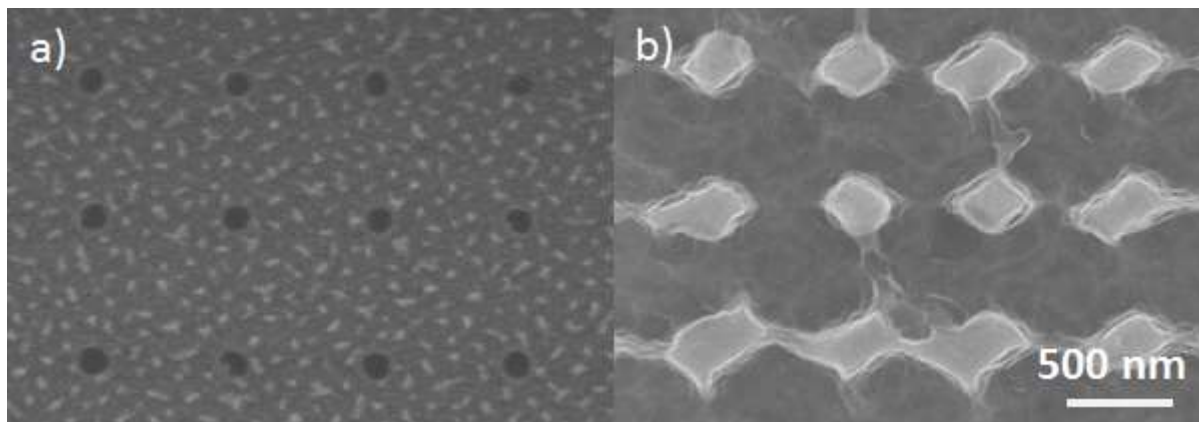
## 4.5 Utilisation des membranes

Le concept de ces membranes a été basé sur les critères imposés par le projet SYNAPSE, ayant pour but principal la fabrication par électrodéposition sélective de nanofils de silicium amorphe en milieu liquide-ionique. Dans le cadre de ce travail nous avons cherché également à élargir le champ d'application de ces membranes en les utilisant pour un dépôt sélectif de matériau tel que les métaux et oxyde de zinc.

### 4.5.1 Dépôt sélectif de Si amorphe

La matrice en PMMA de périodicité de 660 nm avant le dépôt est présentée sur la **Figure 52a**. L'ouverture de pores est de 140 nm et leur profondeur est de 850 nm. La forme de pores reste conique, mais cette fois toute la profondeur de pores est exploitable pour le dépôt. Malheureusement faute de

temps, un seul dépôt de Si amorphe dans la membrane en PMMA aura pu être réalisé. Le résultat de ce dépôt est présenté sur la **Figure 52 b**.



*Figure 52 : Dépôt de Si amorphe dans les matrices préparées par utilisation consécutive de deux résines (SPR 220/PMMA) : a) membrane de périodicité 660 nm avant le dépôt, b) structure obtenue après dépôt.*

Nous avons obtenu des plots de Si amorphe de hauteur de 200 nm, ce qui ne correspond pas à la profondeur totale des pores. Les plots ont une forme pas bien déterminée et entre les plots nous pouvons remarquer la présence d'un film de Si amorphe. Cela correspond au profil des pores qui s'avèrent être connectés par le fond. Bien que la forme de plots ne soit pas bien déterminée, les structures obtenues ont un rapport de formes de 4, ce qui constitue le meilleur résultat pour un dépôt dans une matrice obtenue avec une résine positive.

Dans le cadre de ce travail nous n'avons pas pu aller plus loin dans cette étude. Cela s'explique par le décalage entre les deux thèses, le développement de membranes s'est avéré plus long que prévu et des matrices de PMMA ont été disponibles en fin de la thèse réalisée au LRN sur le dépôt. De ce fait, nous nous sommes intéressés à d'autres techniques de dépôt et notamment la CBD, disponible au laboratoire, technique utilisée pour la croissance sélective de nanofils de ZnO.

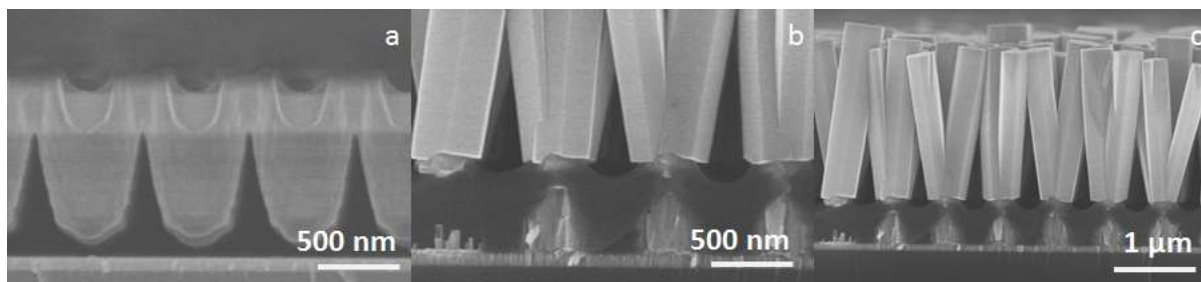
#### 4.5.2 Croissance sélective de nanofils de ZnO

L'idée d'utiliser la membrane en tant que matrice pour la croissance de nanofils d'oxyde de zinc est directement liée aux possibles applications du matériau. L'oxyde de zinc au tant que matériau multifonctionnel fait objet d'études dans notre laboratoire en vue d'application dans les capteurs, mais aussi l'éclairage, le photovoltaïque ou encore pour la mouillabilité des surfaces. La technique de synthèse du ZnO, développée dans notre laboratoire est la croissance de nanofils par la technique dite CBD (en anglais chemical bath deposition). L'utilisation de membrane pendant la croissance est

intéressante car la membrane peut ensuite servir de couche isolante dans des diodes électroluminescentes faites à la base de nanofils de ZnO. Pour d'autres applications, la membrane peut être également retirée en fin de croissance, pour créer un réseau ordonné de nanofils « poreux ».

La Figure 53 présente les premiers résultats obtenus de croissance de nanofils dans une membrane de périodicité de 660nm et ouverture de pores de 250 nm. La membrane a été fabriquée sur un film mince de ZnO. Ce film mince, déposé par pulvérisation RF, sert comme couche d'amorce (en anglais seed) pour la formation et croissance des meso et nano cristaux. Nous pouvons remarquer sur la Figure 53a que les pores ont une forme conique avec un diamètre plus large à la base jusqu'à créer un espace entre la membrane et la couche d'accroche en certains endroits.

Par la Figure 53 b et c nous pouvons aussi remarquer que la croissance de nanofils se fait en deux étapes. Dans un premier temps, la croissance prend place sur toute la surface disponible à la solution, en remplissant tout le volume des pores. Une fois que le sommet des pores est atteint, la croissance se poursuit seulement à partir de cet endroit. Les structures sont réparties de façon périodique, mais ont différentes orientations. Il est important de noter que les conditions de croissance avaient été préalablement choisies pour obtenir des structures de même diamètre et hauteur que le diamètre et la profondeur des pores. La présence de la membrane a clairement influencé la croissance et la hauteur des structures dépasse celle de la membrane. Cet effet a été plus particulièrement étudié dans le cadre de la thèse de Junze Zhou [111] qui porte sur la croissance et propriétés optiques de réseau de nanofils.



*Figure 53 : Dépôt sélectif de ZnO a) Membrane en SU-8 fabriqué sur une couche mince de ZnO avant la croissance. La croissance de nanofils de ZnO dans la membrane b) zoom en coupe transversale sur la couche d'accroche, c) vue sur les nanofils en coupe transversale.*

Le deuxième essai de croissance de ZnO dans la membrane a permis d'obtenir un réseau ordonné de structures avec une même orientation de fils (Figure 54a, b). Dans certains endroits nous avons réussi à obtenir de structures du même diamètre que le diamètre de pores (Figure 54c). On peut noter ici que pour obtenir un diamètre uniforme il faudrait être en condition d'épitaxie [112]. Ce qui pourrait être facilement réalisé par CBD à partir d'une membrane réalisée sur un film mince épitaxié (ce type de dépôt est en cours d'étude).



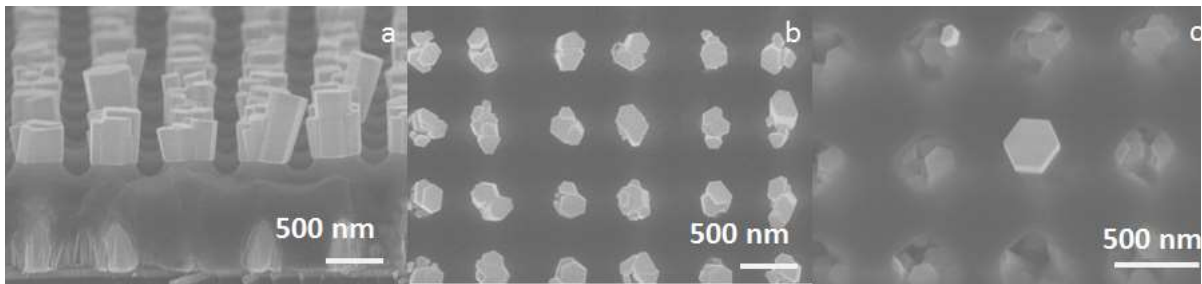


Figure 54 : Croissance de nanofils uniques de ZnO ordonnés dans une membrane en SU-8. a) vue en coupe transversale, b) vue du dessus, c) zoom sur une structure.

#### 4.5.3 Dépôt localisé d'or par lift-off

La Figure 55 montre un premier résultat d'utilisation de la membrane pour un dépôt localisé de matériaux par évaporation. Nous avons déposé 50 nm d'or dans une membrane en SU-8 de périodicité de 1  $\mu\text{m}$  et de profondeur de pores de 700 nm. Nous avons obtenu un réseau de plots très homogènes dont le diamètre est très exactement délimité par l'ouverture des pores avec l'effet de rétrécissement bien connu lié au dépôt sur le bord des trous. Ce dépôt donne lieu à la forme inclinée de flancs.

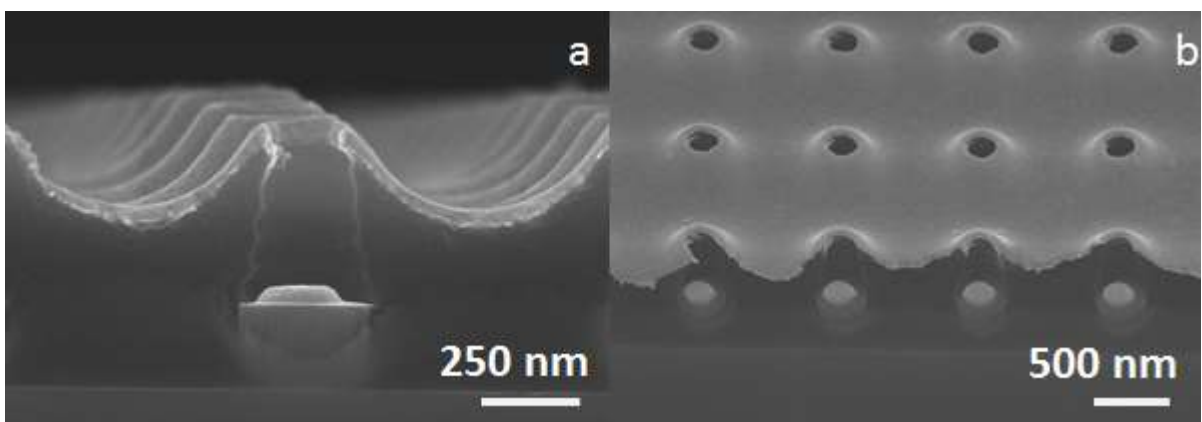


Figure 55 : Image MEB d'un dépôt de 50 nm d'or dans une membrane en SU-8 de périodicité de 1  $\mu\text{m}$ . a) vue en coupe transversale, b) vue du dessous.

L'essai de lift-off avec la membrane s'est avéré par contre difficile du fait que la résine utilisée pour la fabrication de la membrane était de type négatif. La résine SU-8 peut facilement être réticulée par le rayonnement UV ou par un recuit thermique. Il est donc possible que durant le dépôt d'or ou pendant le traitement plasma de la membrane, la résine se soit réticulée et de ce fait ne soit plus soluble.

Comme déjà expliqué, le lift – off des membranes est cependant possible si on remplace la résine négative par une résine positive comme le PMMA par exemple. Une autre possibilité est de fabriquer la membrane sur une couche sacrificielle comme du ZnO, par exemple. La Figure 56 présente la

membrane en SU-8 qui a été décroché du substrat, grâce au procédé lift-off avec l'utilisation d'une couche de ZnO comme couche sacrificielle, le ZnO étant dissout chimiquement.

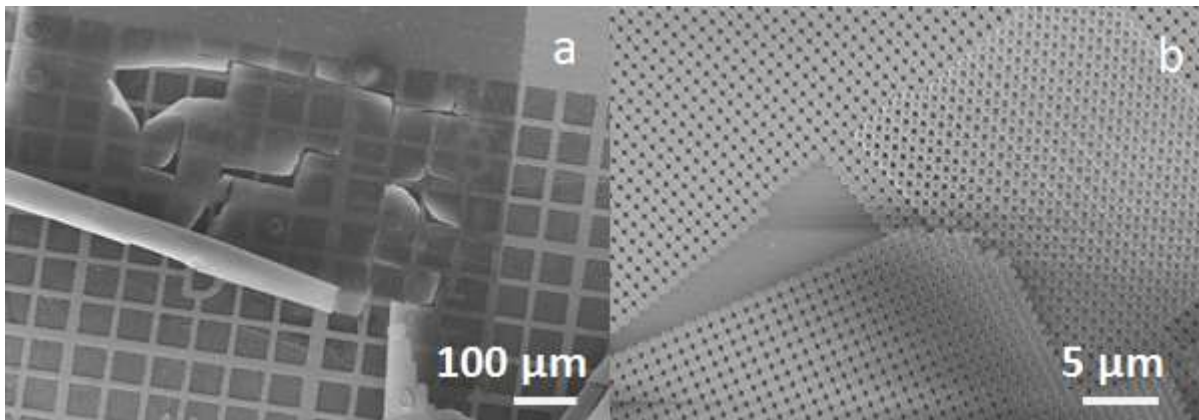


Figure 56 : Images MEB de membranes en SU-8 obtenus par Lift-off. a) membrane déposée sur une grille TEM, b) membrane décroché et redéposé sur le substrat.

## 4.6 Conclusion

La technique de fabrication de membranes, que nous avons développée, a permis d'obtenir des membranes de différentes périodicités et tailles de pores avec une ouverture bien déterminée, dont les diamètres varient entre 50 nm et 350 nm, des pores plus hauts sont également possibles. Les pores peuvent atteindre un rapport de forme allant jusqu'à 7. Les membranes ainsi fabriquées ont été utilisées pour réaliser des dépôts sélectifs de matériaux et réalisation de nanostructures. Trois différents modes de dépôt ont été démontrés : l'électrodépôt de Si, la croissance par CBD de ZnO et dépôt localisé de métaux. Un premier travail d'optimisation a été réalisé pour obtenir des membranes solubles à grand rapport de forme. Il a également été possible d'obtenir des pores droits. Nous avons aussi montré la possibilité de créer des membranes isoporeuses autosupportées grâce à un lift-off d'une couche sacrificielle.

Parallèlement au dépôt sélectif une deuxième voie a été utilisée pour la réalisation de nanostructures de Si comme initialement prévu. Cette deuxième voie fait l'objet du chapitre 5.



## Chapitre 5.

### Structuration du Silicium par gravure sèche

La gravure sèche permet d'obtenir des nanostructures de Si cristallin à grand rapport de forme grâce aux mécanismes physico-chimiques sélectives et directionnelles. La structuration du silicium par la gravure sèche (RIE) a été réalisée à partir du silicium cristallin. Nous avons utilisé les wafers de Si de diamètre de 3 pouces, avec une orientation cristalline (100) et dopés n (Phosphore) de résistivité  $> 0,001 \Omega\text{cm}$ . L'utilisation de ce dopage de Si est liée à l'idée d'utiliser les surfaces nanostructurées après la gravure pour l'électrodépôt de Si amorphe. La technique d'électrodéposition dans les liquides ioniques exige l'existence de porteur de charge négatif dans le substrat.

Pour le transfert du motif, deux techniques de masquage ont été utilisées. La première technique dite « directe », consiste à utiliser comme masque le motif créé dans la résine photosensible et à graver directement à travers ce motif. La deuxième technique, dite « indirecte », consiste à utiliser pour la gravure sèche un masque dur, qui est créé par le transfert du motif en résine dans le matériau plus résistant à la gravure. Le matériau utilisé comme masque est ici l'oxyde de zinc (ZnO). Cette technologie développée dans le cadre de la thèse sera présentée au chapitre 0. On a ici considéré le ZnO comme un masque dur.

#### 5.1 Masquage par la résine photosensible

La résine photosensible utilisée pour la création du motif et transfert direct dans le Si était la résine positive de type Novolac, SPR 220. Cette résine d'épaisseur initiale de  $2,5 \mu\text{m}$  donne la possibilité de créer des motifs à grand rapport de forme, grâce à l'optimisation des conditions d'exposition et de recuit et ce même pour les périodicités entre  $1 \mu\text{m}$  -  $500 \text{ nm}$ . Ce motif peut donc être utilisé comme masque pour la réalisation de nanostructures de Si par gravure.

##### 5.1.1 Structures microniques

Les premiers essais de transfert direct dans le Si ont été réalisés avec un motif de plots de périodicité de  $6,6 \mu\text{m}$  et hauteur  $2,36 \mu\text{m}$  en forme d'un réseau carré. La gravure a été menée dans un bâti de gravure RIE conventionnelle (cf chapitre 2.2). Pour graver le Si nous avons utilisé un mélange de gaz

SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> avec un flux de 17 et 6 sccm respectivement. La puissance de la source RF a été maintenue à 90W, avec une pression de 4mTorr et une température de support de 15°C.

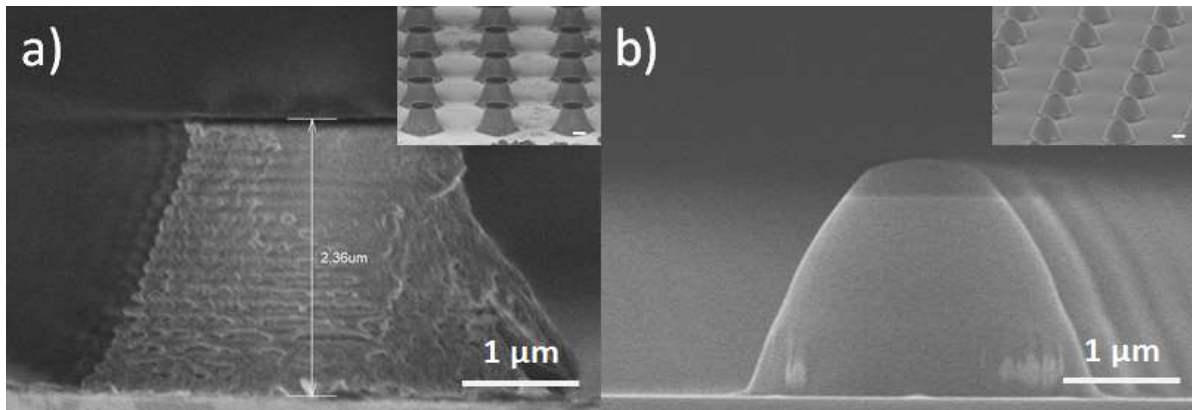


Figure 57: a) Le plots en résine SPR 220 ( $h = 2,36 \mu\text{m}$ ) avec présence de franges d'interférence verticales, b) le résultat du transfert du motif dans le Si. La résine résiduelle après la gravure est visible au sommet de structure.

La Figure 57b présente le résultat du transfert direct du motif en résine SPR (Figure 58a) dans le silicium. Après un temps de gravure de 10 min nous avons obtenu des structures de Si de 1,65 μm de hauteur. Par comparaison des hauteurs de résine avant et après la gravure, nous avons estimé la vitesse verticale de gravure de résine à 202 nm/min et la vitesse latérale à 143 nm/min. La vitesse verticale de gravure de Si était de 168 nm/min et la vitesse latérale de gravure de 88 nm/min. Les conditions sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Vitesses ( $V$ ) de gravure du Si et de la résine SPR220.

15°C	V gravure Si (nm/min)		V gravure résine (nm/min)	
	Verticale	Latérale	Verticale	Latérale
<b>RF 90W</b>	168	88	202	143
<b>Degré d'anisotropie</b>	0,48			

La gravure de Si par ce procédé a un caractère anisotrope, la vitesse de gravure verticale est plus importante que la vitesse latérale. La sélectivité du masque en résine comparée au Si est de 0,8. La vitesse de gravure latérale de la résine est très élevée, ce qui peut être provoqué par la forme en cône tronqué. Les parois inclinées du masque sont gravées à la fois par la gravure verticale et par la gravure latérale. La consommation latérale du masque durant la gravure résulte en une structure de silicium avec des parois inclinées et un degré d'anisotropie de 0,48.

### 5.1.2 Profil de gravure de Si

L'étude du profil de gravure de le Si a été réalisé par deux procédés de gravure dans lesquelles nous avons utilisé la source plasma RF (procédé 1, P1) ou RF - ICP (procédé 2, P2). Les conditions de ces deux procédés sont récapitulées dans le Tableau 5. Le but étant d'obtenir les nanostructures de Si à grand rapport de forme, nous avons cherché les conditions de gravure qui permettent d'augmenter le degré d'anisotropie. Pour cela il était nécessaire d'augmenter la sélectivité du procédé. Nous avons alors choisi de maintenir la température du support d'échantillon à 0°C pour réduire la consommation du masque en résine.

Tableau 5 : Conditions de gravure.

Procédé	Puissance de source plasma (W)		Pression (mTorr)	Gaz (sccm)		Temperature (°C)
	RF	ICP		SF <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>	
P1	90	-	4	17	6	0
P2	20	340	2,5	17	6	0

Le masque en résine utilisé pour la gravure était un réseau carré de plots de périodicité de 2µm avec une hauteur de 2µm et un rapport cyclique de 0,6 (Figure 58a). Le temps de gravure utilisé pour les les deux procédés est de 3 min. Les images de structures après la gravure suivant le procédé 1 et procédé 2 sont présentées sur la Figure 58 (b et c respectivement). A partir de ces images nous avons calculé les vitesses de gravure de Si et de la résine et les résultats sont présentés dans le

Tableau 6.

Tableau 6 Les vitesses de gravure du Si et résine suivant le procédé

Procédé	Vitesse de gravure (nm/min)			
	Si		Résine	
	Verticale	horizontale	Verticale	horizontale
<b>P1 (RF)</b>	<b>209</b>	<b>45</b>	<b>270</b>	<b>185</b>
<b>P2 (RF +ICP)</b>	<b>533</b>	<b>248</b>	<b>70</b>	<b>31</b>

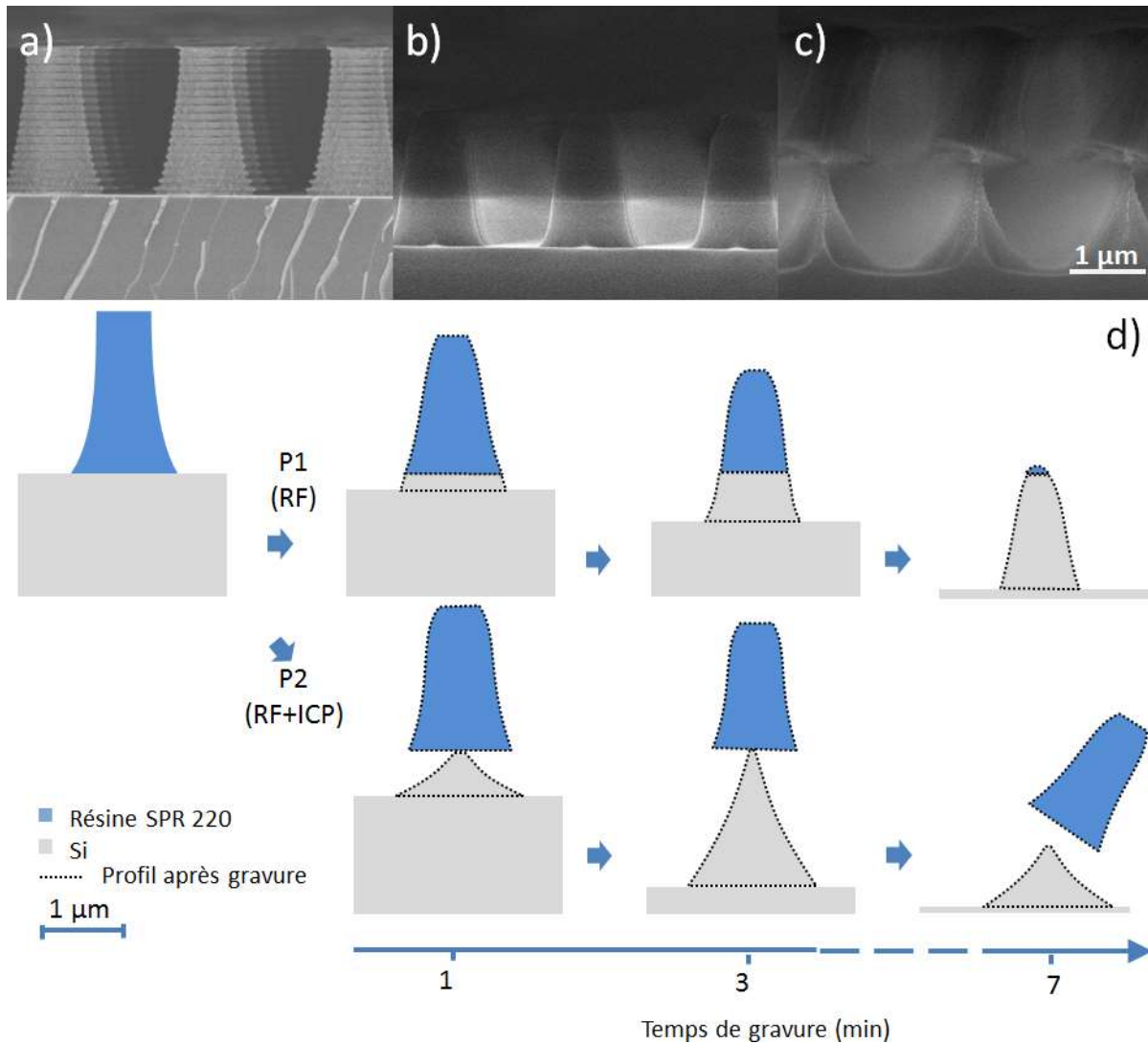


Figure 58 : Profil de gravure avec masque obtenu par LIL (a) Profil du masque en résine SPR 220 en forme de plots de périodicité de  $2 \mu\text{m}$  avant la gravure. Profil du motif en Si et de la résine après 3 min de gravure suivant : (b) le procédé 1 et (c) le procédé 2, (d) Schéma d'évolution du profil de gravure de Si et du masque suivant le procédé 1 (P1) et le procédé 2 (P2).

La Figure 58d présente un schéma d'évolution du profil de Si et de la résine durant la gravure, suivant les deux procédés (P1 et P2). Le résultat présenté sur la Figure 58a permet de conclure, qu'en utilisant le procédé 1 nous avons obtenu une structure de Si dont le profil correspond au profil du masque avant la gravure. Le procédé est donc fortement anisotrope car la vitesse verticale de gravure du Si est beaucoup plus grande que la vitesse horizontale. Néanmoins, la sélectivité est ici inférieure à 1, car le masque en résine est consommé avec une vitesse verticale plus grande que la vitesse de gravure du substrat. La vitesse de gravure latérale du masque est aussi très élevée dans ce procédé. Le schéma (Figure 58d, P1) permet de comprendre l'évolution du profil durant la gravure. On observe que la taille du motif diminue au cours de la gravure et donc la structure de Si obtenue après 7 minutes de gravure sera arrondie au sommet.

Dans le cas du procédé 2 nous avons obtenu un profil de structure inversé par rapport au procédé 1. L'utilisation d'une source ICP a pour but de densifier le plasma et donc la création d'un plus grand nombre d'espèces chimiques réactives (ions et radicaux). Le caractère plutôt chimique de la gravure dans ce procédé a pour effet de le rendre plus isotrope, car la vitesse de gravure horizontale de Si est ici du même ordre de grandeur que la vitesse verticale. Pour la même raison, ce procédé est aussi plus sélectif, car la résine est peu attaquée au cours de la gravure. Nous avons estimé la sélectivité égale à 7 en prenant en compte la vitesse verticale de gravure du Si et de la résine. Cependant, la vitesse de gravure horizontale de Si est ici tellement élevée qu'après 3min de gravure, le sommet de la structure devient trop petit pour supporter le masque en résine. Le masque tombe avant d'être entièrement consommé (Figure 58c). Comme présenté sur le schéma (Figure 2d, P2), une fois tombé, le masque ne protège plus la structure dont la hauteur diminue au cours de la gravure.

### 5.1.3 Optimisation du procédé de gravure - Nanostructures

L'étude du profil de la gravure suivant les deux procédés P1 et P2 nous a permis de conclure, qu'en utilisant chacun des deux procédés, nous ne pouvons pas obtenir de structures à grand rapport de forme avec le masque en résine. L'idée était donc de combiner ces deux procédés en les appliquant successivement pour la gravure.

Pour réaliser les nanostructures de Si nous avons utilisé comme masque, un réseau de plots en résine de périodicité 500 nm et une hauteur de 650nm (Figure 59). La gravure a été réalisée en deux étapes suivant les deux procédés décrits précédemment, P1 et P2 pour la première et deuxième étape, respectivement (les conditions de gravure suivant les procédés se trouvent dans le Tableau 5).

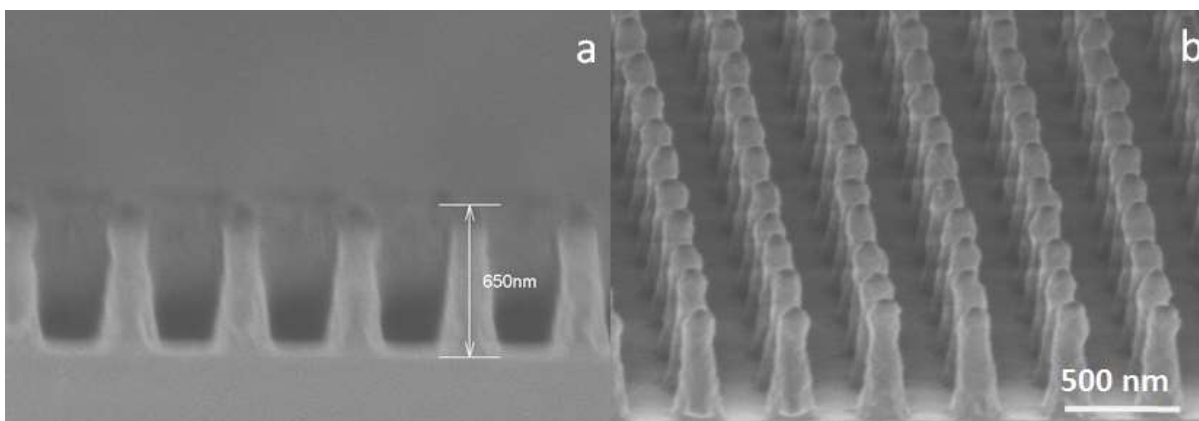


Figure 59 : Masque en forme de plots en résine SPR 220 de 500 nm de périodicité et 650 nm de hauteur, a) vue en coupe transversale, b) vue du dessus.

Durant la première étape, les conditions de gravure étaient les suivantes : source RF maintenue à 90W, mélange de gaz SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> avec un flux de 17sccm et 6 sccm respectivement, 4mTorr, 0°C (Procédé 1, P1). La deuxième étape consiste à graver avec la source ICP maintenue à 340 W et source RF à 20 W, 2,5 mTorr, 0°C avec le même flux de gaz (Procédé 2, P2). Afin d'optimiser la gravure pour obtenir un grand rapport de forme et un degré d'anisotropie élevé des nanostructures, le temps de gravure a été optimisé pour chaque étape.

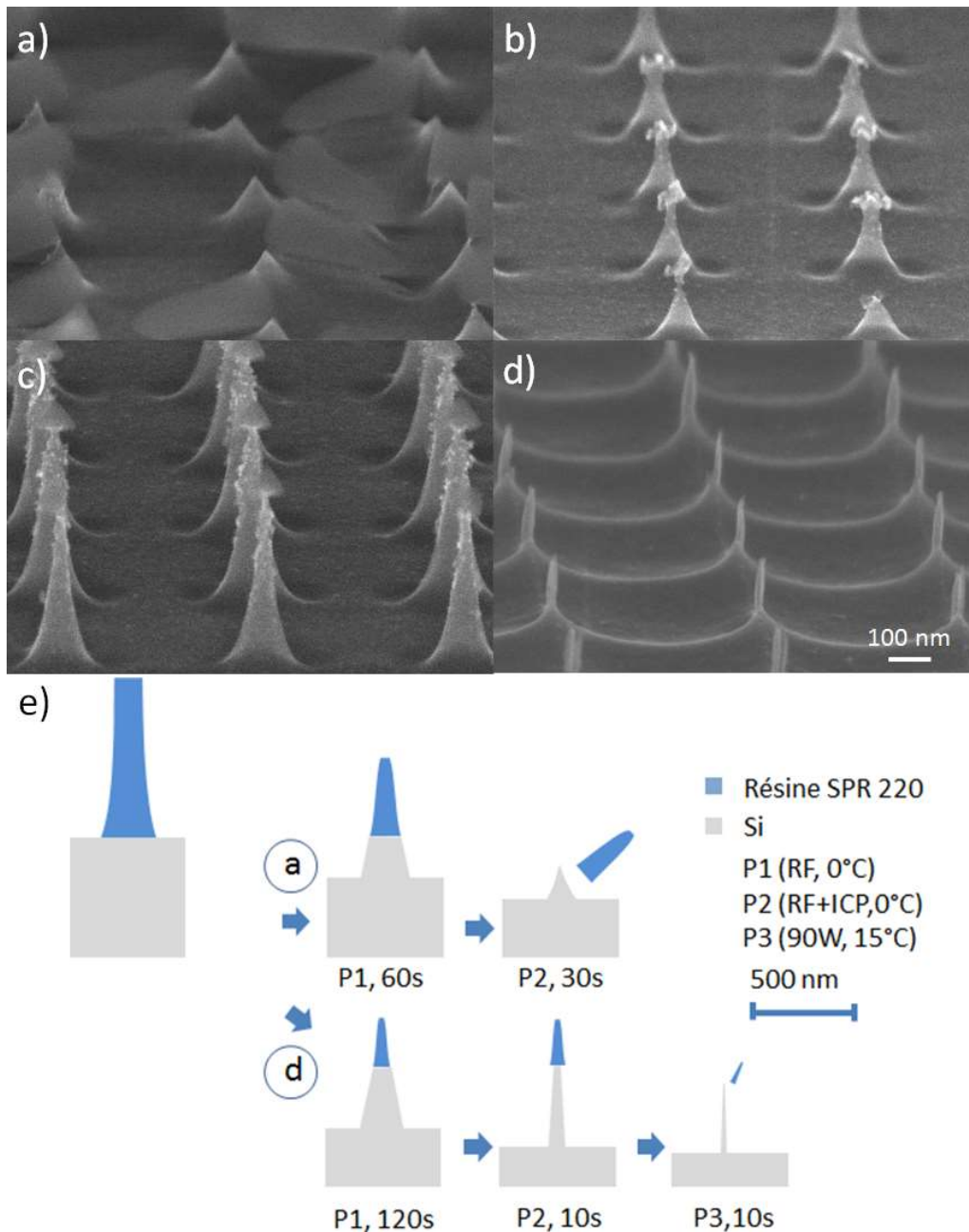


Figure 60 : Nanostructures obtenues par une gravure en deux étapes suivant les procédés a) P1 60s, P2 30s, b) P1 120s, P2 10s, c) P1 90s, P2 10s et en trois étapes d) P1 90s, P2 10s, P3 10s ; e) Schéma d'évolution du profil des structures durant la gravure en deux et trois étapes correspondants aux structures (a) et (d).

Les images de nanostructures obtenues après la gravure de quatre échantillons (a-d) sont présentées sur la Figure 60 ainsi que le schéma expliquant l'évolution du profil des structures correspondant uniquement aux échantillons « a » et « d » i.e. aux deux extrêmes. Le schéma prend en compte le temps et les vitesses de gravure pour chaque étape. Les structures sont présentées à la même échelle. Le premier échantillon (a) a été gravé 60s pendant la première étape et 30s pendant la deuxième étape. Le résultat montre un effet de sur-gravure sous le masque. Le degré d'anisotropie est très faible (0,18), la structure est trop vite gravée latéralement et le masque tombe avant d'être consommé. Durant la gravure de l'échantillon (b) nous avons augmenté le temps de gravure de la première étape jusqu'à 2 min. Cette étape, qui est plus anisotrope, permet d'obtenir une structure à plus grand rapport de formes. Nous avons aussi diminué le temps de gravure de la deuxième étape, étant plus isotrope, à 10s pour cet échantillon. Le degré d'anisotropie était ici de 0,58. Dans ce cas, le temps de gravure de la première étape a été trop long et le masque consommé en quasi-totalité durant cette étape. A partir des conditions appliquées à l'échantillon (c), nous avons obtenu un résultat satisfaisant, donnant au maximum un degré d'anisotropie de 0,83 et un plus grand rapport de formes pour la gravure en deux étapes avec un temps de gravure de 90s pour la première étape et 10s pour la deuxième étape. L'optimisation de la gravure s'est poursuivie en ajoutant une troisième étape (P3) de 10s qui reprend les conditions du procédé P1 (RF 90W) mais en changeant seulement la température à 15°C (échantillon d). En ajoutant cette troisième étape nous avons pu trouver des conditions optimales de gravure avec un degré d'anisotropie élevé de 0,97 et aboutissant à des structures à grand rapport de forme.

*Tableau 7 Temps et vitesse de gravure pour les procédés en deux et trois étapes, calcul du degré d'anisotropie et du rapport de formes suivant les échantillons.*

Echantillon	Temps de gravure (s)				Vitesse de gravure de Si (nm/min)		Degré d'anisotropie	Rapport de formes
	P1	P2	P3	Total	verticale	latérale		
a	60	30	-	90	129	105	0,18	1,2
b	120	10	-	130	58	24	0,58	1,5
c	90	10	-	100	260	43	0,83	3,7
d	90	10	10	120	146	4	0,97	18

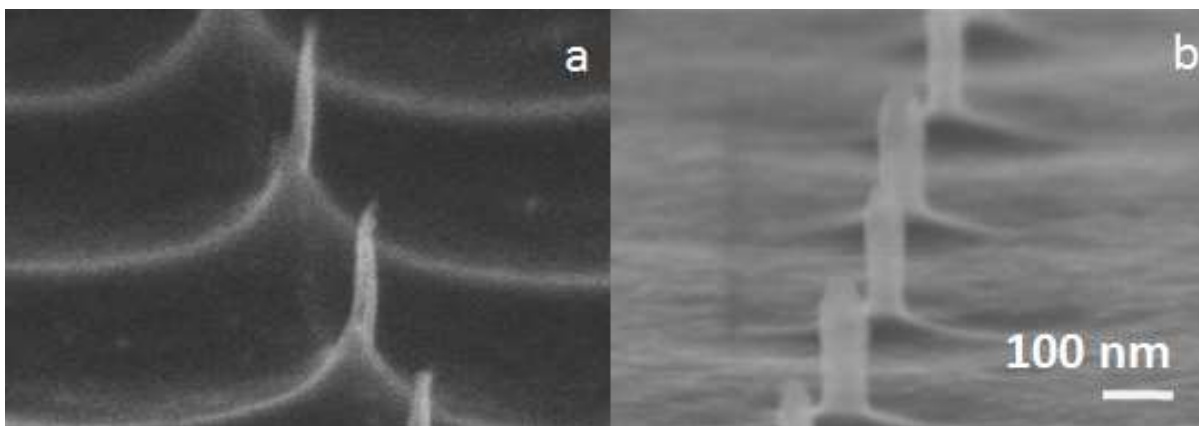
Le Tableau 7 récapitule les données concernant la gravure pour chaque échantillon et pour chaque étape. Les vitesses de gravure de Si verticale et latérale présentées dans ce tableau ont été calculées

à partir de la mesure de la hauteur et de la largeur des structures et divisées par le temps de gravure total. Ces vitesses servent ensuite pour calculer le degré d'anisotropie pour chaque échantillon. Le rapport de formes a été calculé en divisant la hauteur de la structure par son diamètre moyen.

La gravure en trois étapes a permis obtenir un réseau dense de nanofils de Si, de diamètres allant jusqu'à 15 nm, ce qui est difficile à obtenir en utilisant un masque en résine et la gravure conventionnelle. Ces tailles de structures sont obtenues habituellement pour des masques durs ou en utilisant les conditions de gravure du procédé Bosch ou encore gravure cryogénique. Nous avons ensuite cherché encore à diminuer le diamètre de structures de Si afin d'obtenir des tailles compatibles avec un effet de confinement quantique i.e. typiquement 2-5 nm, dans le cas du Si.

#### 5.1.4 Oxydation thermique des nanostructures

Pour diminuer le diamètre de nanostructures de Si nous avons procédé à un traitement thermique à 800°C dans un four RTA dans l'air. Le traitement thermique dans ces conditions résulte en une oxydation du Si en profondeur et la création d'une couche de SiO<sub>2</sub>, dont l'épaisseur augmente avec le temps de traitement. Dans le cas d'oxydation thermique de nanostructures la vitesse d'oxydation dépend de la taille et forme de nanostructures [113]. La couche d'oxyde peut être ensuite dissoute dans l'HF. Pour la dissolution du SiO<sub>2</sub> présent sur les nanostructures de Si nous avons utilisé une solution tamponnée de HF/ NH<sub>4</sub>F (1:9).



*Figure 61 : Nanofils de Si de diamètre initial de 15-20 nm a) avant l'oxydation, b) après oxydation. Le diamètre des nanofils de Si/SiO<sub>2</sub> après oxydation est de 70 nm.*

La Figure 61a présente les nanofils de Si de diamètre entre 15 - 20 nm avant oxydation. La durée du traitement était de 2 min, avec une vitesse d'oxydation d'environ 3nm/min déterminée préalablement par l'oxydation et mesure d'épaisseur de couche d'oxyde sur une surface plane de Si. Après le



traitement, le diamètre de nanofils était de 70nm. Cette épaisseur est cohérente avec une expansion de volume d'un facteur de 2, typique pour le Si à cause de l'oxyde qui s'est formée sur les nanofils (Figure 61b). Cela signifierait par contre, que pour cet échantillon l'oxydation de Si s'est produite dans la quasi-totalité de volume des nanofils. Nous l'avons confirmé par la dissolution dans HF ou toutes les structures ont été dissoutes. Le contrôle de la couche d'oxyde pour les diamètres initiaux de nanofils de 20 nm s'avère critique.

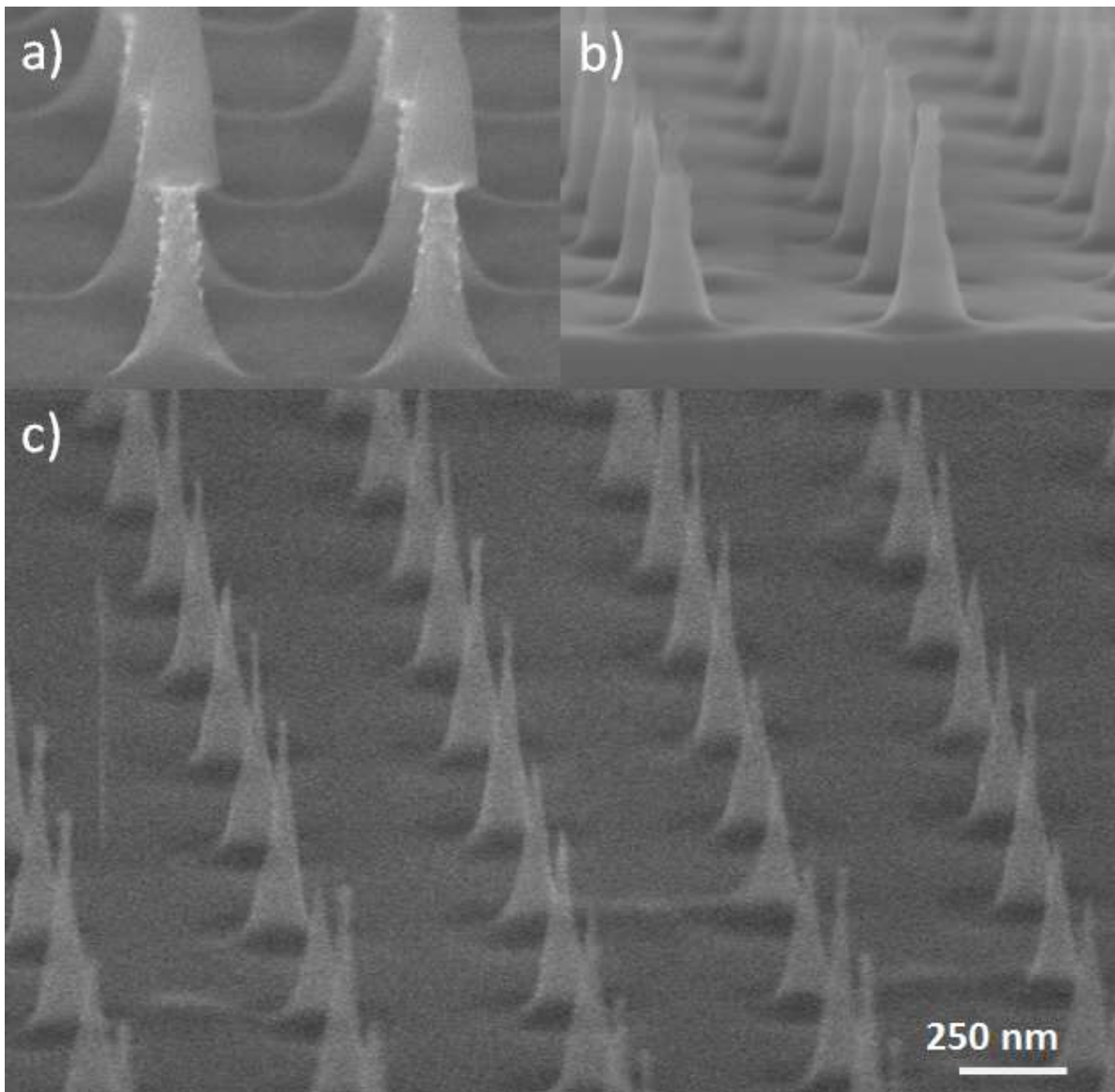


Figure 62 : Images MEB de nanostructures de Si de diamètre initial de 80 nm a) avant oxydation avec le masque en résine aux sommets de structures, b) après dissolution du masque et l'oxydation thermique, c) après la dissolution de l'oxyde dans HF/NH<sub>4</sub>F.

Les essais d'oxydation ont été poursuivis pour les nanostructures de diamètre initial de 80nm (cf. Figure 62a). Sur la Figure 62b nous observons le résultat d'oxydation de ces structures dans les mêmes conditions que précédemment. Les structures ont été oxydées sur une profondeur limitée, ce qui a permis d'obtenir des nanofils de Si de diamètres entre 10-15 nm aux sommets après la dissolution de l'oxyde dans l'HF (Figure 62c).

## 5.2 Transfert indirect : procédé MUZ

Le transfert indirect du motif lithographique dans le silicium a également été fait par le biais d'un masque dur, constitué d'oxyde de zinc (ZnO). La technique de masquage par le ZnO a fait objet d'un brevet (FR1452514, 2014) et le travail sur le développement de cette technique a été réalisé durant cette thèse. Ce travail a également donné lieu à une publication [114]. Le chapitre ci-dessous reprend les principales parties de la publication.

Le ZnO est un matériau possédant des propriétés très intéressantes par rapport à son utilisation comme masque pour la gravure sèche. Premièrement, l'oxyde de zinc est caractérisé par un faible taux de pulvérisation, ce qui le rend extrêmement difficile à graver par gravure sèche et ce qui est un atout pour son utilisation comme masque. Deuxièmement, l'oxyde de zinc est facilement dissout par les acides, ce qui permet la création du masque par un simple transfert du motif lithographié en résine dans la couche du ZnO par dissolution chimique. Le procédé est nommé MUZ, abrégé de « Masque Universelle de ZnO ». L'oxyde de zinc peut être appliqué comme masque pour la gravure d'autres matériaux que le Si, ce qui a été aussi démontré.

### 5.2.1 Description du Procédé

Le schéma du procédé est montré sur la Figure 63. Une couche de ZnO est premièrement déposée sur le substrat, suivie par le dépôt de la résine photosensible (Figure 63a). Ensuite, en utilisant la technique de lithographie interférentielle un motif est créé dans la résine par une simple ou double exposition. La résine est ensuite développée (Figure 63b). Le motif ainsi créé est ensuite transféré dans la couche de ZnO par une gravure liquide chimique dans une solution acide contenant du chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $10^{-2}$  M, Figure 63c). Après le transfert du motif dans la couche de ZnO, la résine est supprimée par une dissolution dans l'acétone (Figure 63d). Le motif obtenu dans la couche du ZnO constitue un masque et est ensuite transféré dans le substrat par la gravure sèche RIE (Figure 63e). Le masque de ZnO résiduel après la gravure peut être facilement dissout dans une solution de  $\text{FeCl}_3$  (Figure 63f).

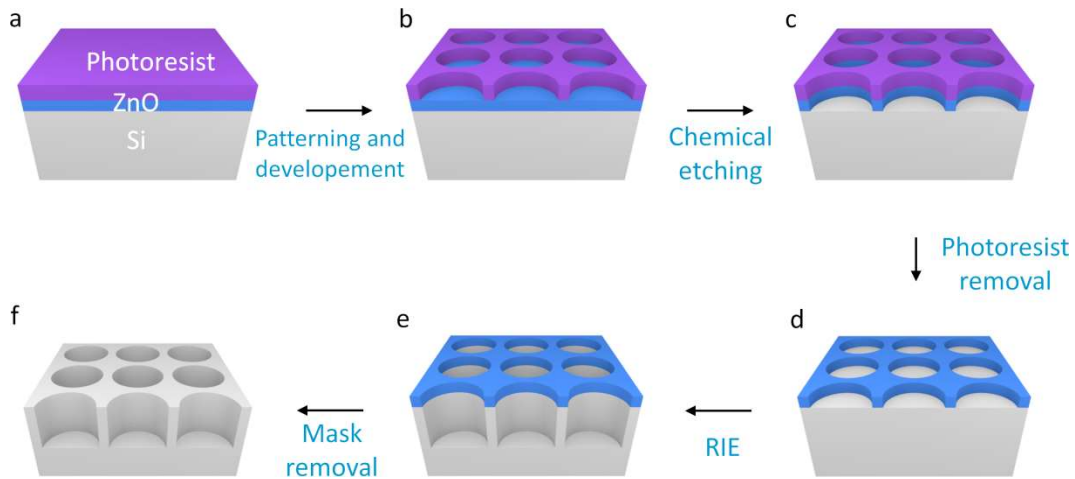


Figure 63 : Principales étapes du procédé MUZ (Masquage Universel à base d'Oxyde de Zinc).

La fabrication du masque est faite à partir d'une couche mince de ZnO déposée directement sur le substrat. Nous avons utilisé deux techniques de dépôt du ZnO. Le dépôt physique a été réalisé par Radio Frequency (RF) magnetron sputtering (Intercovamex system) sous une pression de 2,5 mTorr, en utilisant l'Argon (15sccm) comme gaz et une cible de ZnO (99,99 %). La puissance RF a été maintenue à 200W pendant le dépôt. La vitesse de dépôt était 10nm/min et la taille de grain de la couche mince obtenue était d'environ 70 nm. Pour obtenir une plus petite taille de grain (environ 30nm) nous avons changé les conditions de dépôt en utilisant un mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub> (15sccm et 7sccm respectivement) et une pression de 4mTorr. La vitesse de dépôt est de 5nm/min dans ces conditions.

Des masques de ZnO ont pu être également obtenus à partir d'une couche mince déposée par voie sol-gel. Une solution d'acétate de zinc mélangée à de l'éthanol a été déposée sur un substrat par spin-coating qui a ensuite été recuit à une température de 400°C. Grâce au recuit l'acétate est transformé en oxyde de zinc. La couche ainsi obtenue a une épaisseur de 10-20 nm avec une taille de grain d'environ 5 nm. Pour obtenir une couche de 100 nm, nous avons répété le dépôt et le recuit cinq fois. Pour la fabrication de micro et nanostructures nous avons travaillé avec une épaisseur de ZnO comprise entre 50 et 100nm.

## 5.2.2 Premières réalisations et démonstration de principe

Un exemple de structure micronique obtenue par gravure sèche et en utilisant le ZnO comme masque est présenté sur la Figure 64. Nous avons utilisé un motif en forme d'un réseau hexagonale de trous de périodicité 3  $\mu$ m. Le motif en résine a été transféré par la gravure liquide dans la couche de ZnO d'épaisseur de 100nm. Après 10 min de gravure par RIE (SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, RF 90W, 4mTorr, 15°C) nous avons

obtenu des structures de profondeur de  $2\ \mu\text{m}$ . Comme nous pouvons remarquer sur la Figure 64b, le masque ZnO est très peu consommé et est toujours présent sur la structure après la gravure. Il s'agit ici d'un masque dur. Une faible vitesse de gravure verticale du masque permet d'aller vers les profondeurs importantes. La faible vitesse de gravure latérale permet d'obtenir un profil de structure très droit. En comparant l'épaisseur du masque restant après la gravure et la profondeur de la structure, nous pouvons obtenir la sélectivité du masque ZnO par rapport au Si. On obtient ici une sélectivité de 20.

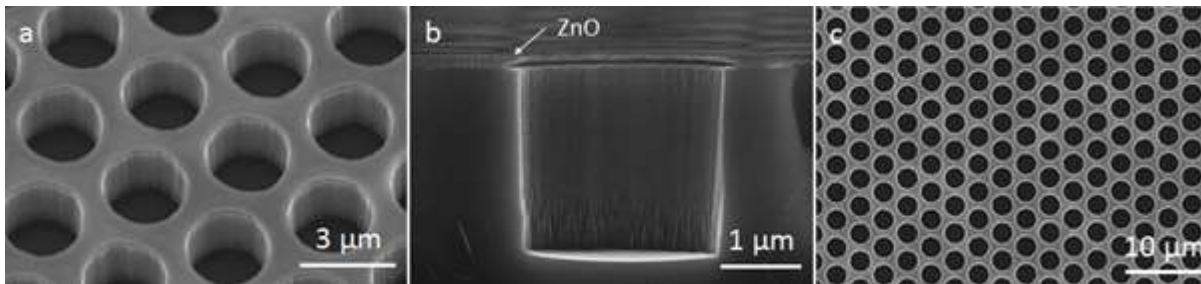


Figure 64 : Images MEB d'un réseau de trous de Si de périodicité de  $3\ \mu\text{m}$  obtenu après gravure RIE en utilisant un masque de ZnO. a) Vue du dessus inclinée, b) vue en coupe transversale, c) vue du dessus

Le transfert du motif en résine dans la couche de ZnO est réalisé par la gravure chimique liquide. Ce processus est sélectif et isotrope. La solution de  $\text{FeCl}_3$  attaque seulement la couche de ZnO et uniquement dans les endroits qui ne sont pas couverts par le motif en résine. Néanmoins, l'attaque est faite d'une façon isotrope dans la direction verticale et horizontale. Pour cela, le masque ZnO peut subir une sur-gravure durant ce processus, comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 65a. Le profil du ZnO obtenu après gravure est incliné, mais d'une façon inversée, par rapport au profil caractéristique pour une gravure liquide (Figure 65b). Cette particularité est liée à l'épaisseur de la couche de ZnO et la façon dont elle est déposée sur le substrat. Pour des films de ZnO déposés par RF sputtering jusqu'à  $50\text{nm}$  d'épaisseur, les cristaux ont la même taille et après gravure dans un liquide, on obtient le profil habituel d'une gravure isotrope. Les films d'épaisseur de l'ordre de  $100\ \text{nm}$  ou plus, forment une couche d'accroche au substrat. Cette couche est composée de cristaux de ZnO plus petits. Puisque les cristaux plus petits sont gravés plus rapidement, après gravure, le masque présente un profil incliné de façon inversée (Figure 65b, c). C'est une des raisons pour laquelle la sur-gravure peut parfois résulter en une suppression totale du motif, surtout quand l'épaisseur de la couche de ZnO est trop grande par rapport à la taille du motif, ou encore, quand le temps de gravure n'est pas bien contrôlé. D'autre part, par augmentation du temps de gravure, on peut volontairement réduire la taille du motif.

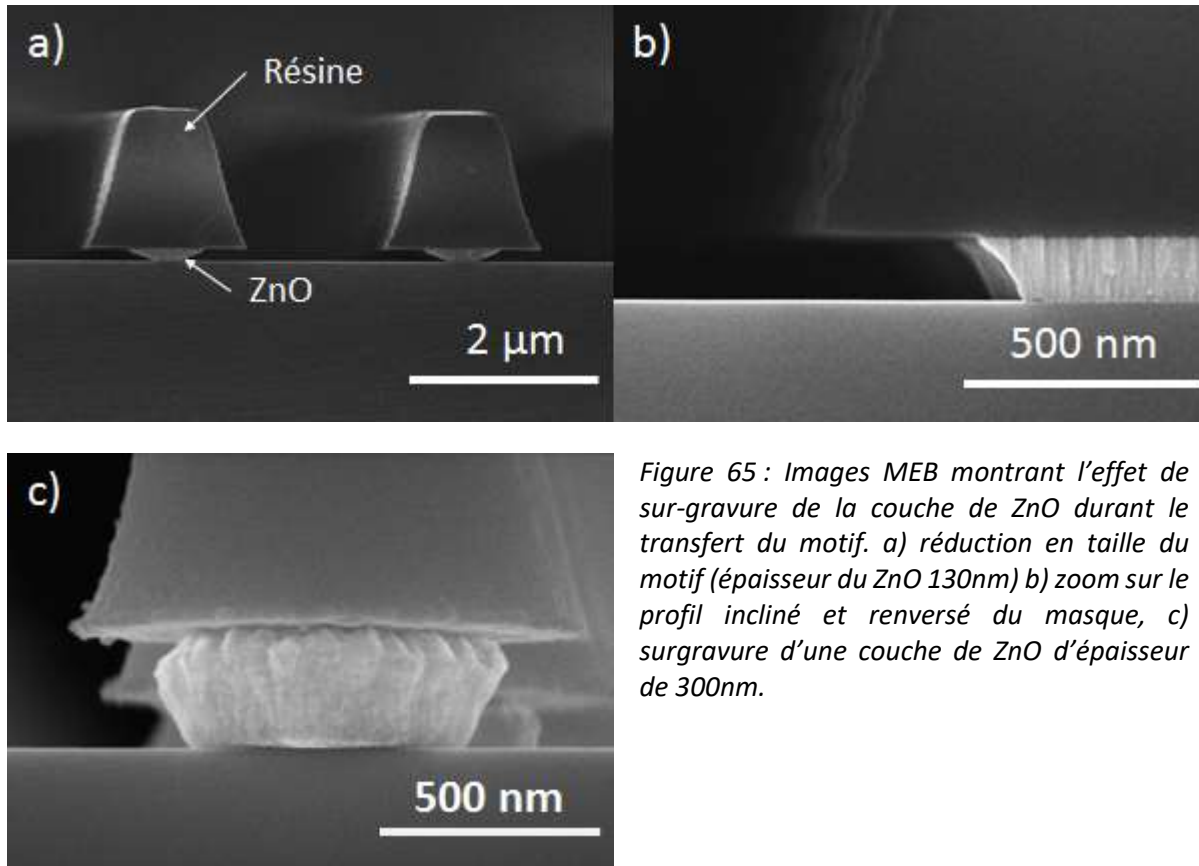


Figure 65 : Images MEB montrant l'effet de sur-gravure de la couche de ZnO durant le transfert du motif. a) réduction en taille du motif (épaisseur du ZnO 130nm) b) zoom sur le profil incliné et renversé du masque, c) surgravure d'une couche de ZnO d'épaisseur de 300nm.

Pour contrôler le transfert du motif en résine dans la couche du ZnO nous avons optimisé les conditions de dissolution du ZnO par une variation de la concentration de la solution  $\text{FeCl}_3$ . La vitesse de gravure a été déterminée par la mesure du temps requis pour la dissolution totale des couches de ZnO de différentes épaisseurs sans motif en résine. Pour cela, nous avons préparé deux solutions de  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de concentration  $10^{-2}$  M et  $10^{-3}$  M respectivement. La vitesse optimale de gravure de 6,6 nm/s a été obtenue pour la concentration de  $10^{-2}$  M à température de 20°C. Pour les couches de ZnO avec dessus un motif en résine, la vitesse de dissolution augmentait jusqu'à 30% par rapport aux couches sans motif (Figure 66). Cette différence de temps de gravure peut être lié au fait que la surface de ZnO accessible à la solution est limitée par le motif en résine. De plus, la résine augmente la mouillabilité de la surface, ce qui a été confirmé par la mesure d'angle de contact (CA de l'anglais Contact Angle). Pour la résine non structurée, nous avons trouvé une valeur de CA égal à 80° ce qui correspond aux surfaces hydrophiles tandis que la surface de ZnO est hydrophobe (CA=110°).

La qualité du transfert est influencée par la rugosité du bord du motif. Cette rugosité provient de la résine ou de la couche de ZnO. La qualité de la résine, comme sa résolution ou le vieillissement ainsi que les conditions d'exposition et de développement jouent sur la définition du motif créé. La création du motif peut être aussi influencée par la rugosité de la surface du substrat. Néanmoins, la rugosité de surface du ZnO n'a aucune influence sur l'exposition de la résine, car nous n'observons aucune

diffusion de lumière provenant de la surface de la couche de ZnO. Les couches de ZnO déposées par RF sputternig présentent un aspect semblable à un miroir. En outre, les motifs en résine obtenus sur les couches de ZnO et sur le Si, ont une rugosité comparable. Cependant, la rugosité du bord du motif en résine a une forte influence sur la qualité du transfert d'abord dans la couche du ZnO, puis dans le matériau gravé. Nous avons réussi à minimiser cet effet en optimisant les conditions d'exposition de la résine et en ajoutant une étape de recuit après développement (Hard Bake) et par un traitement plasma O<sub>2</sub> du motif en résine. Même si nous minimisons la rugosité de la résine, la rugosité du ZnO est moins facile à contrôler, car elle correspond aux tailles de grains constituant la couche du ZnO. La rugosité du bord (en anglais LER, layer edge roughness) du motif transféré correspond à la taille de grains du ZnO. Les couches déposées par RF sputtering ont une rugosité de l'ordre de 5-10 nm alors que la technique sol-gel permet d'obtenir les grains les plus petits.

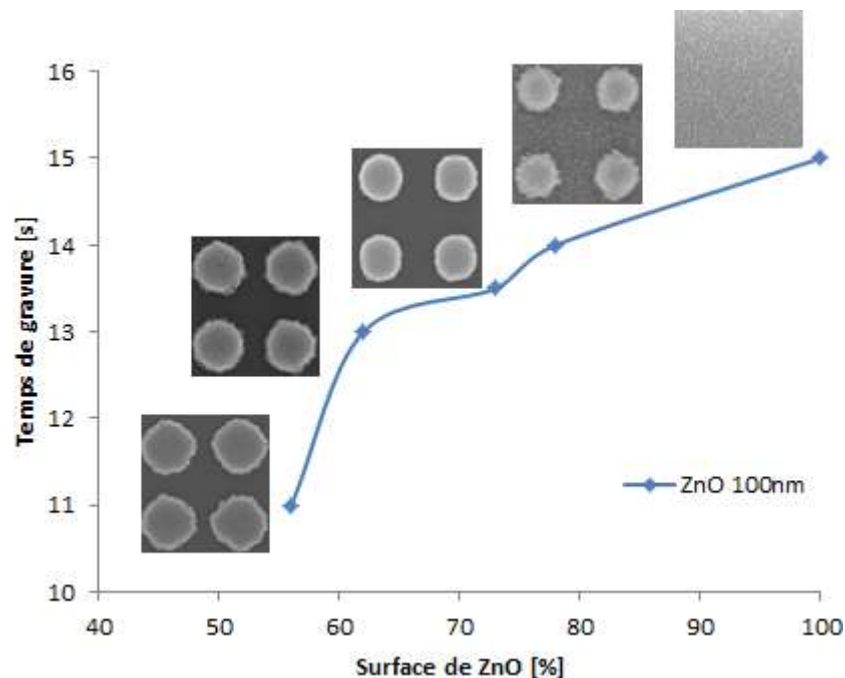
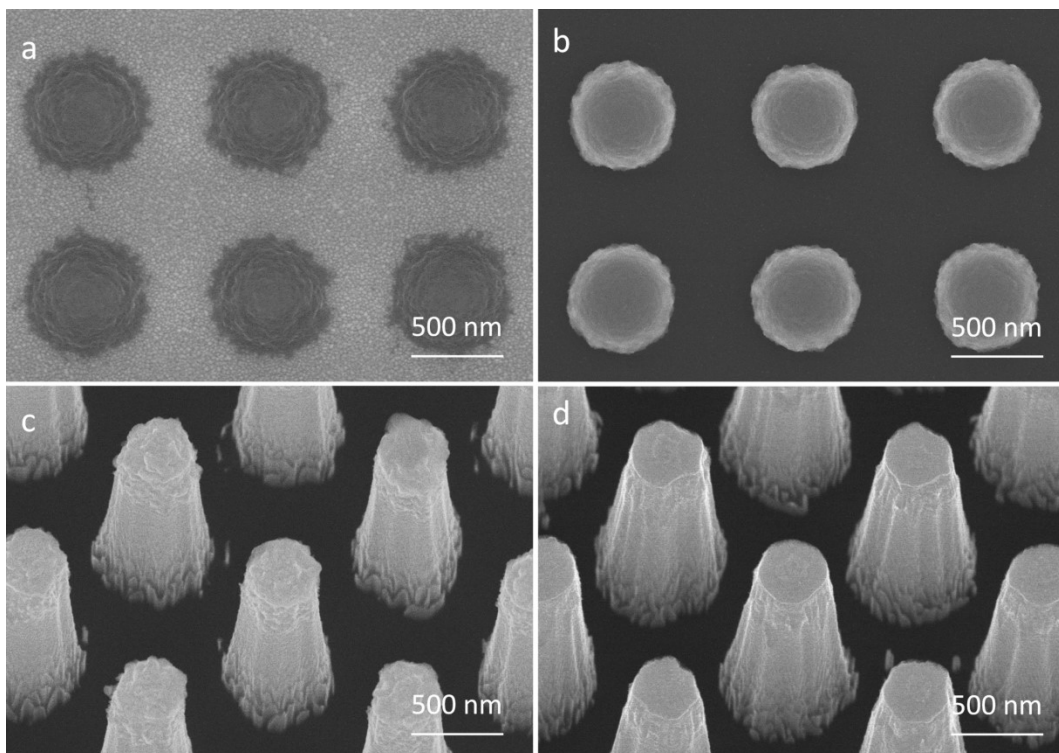


Figure 66 : Evolution du temps de gravure d'une couche de ZnO en fonction de la taille du motif en résine.

Les étapes de fabrication de mesocones de Si par le procédé MUZ sont illustrées sur la Figure 67. Premièrement, le motif submicronique en résine de périodicité de 1µm (Figure 67a) est transféré dans la couche de ZnO par la dissolution dans FeCl<sub>3</sub> (Figure 67b). L'épaisseur de la couche de ZnO (100nm) ainsi que la taille de grains (30nm environ) ont été optimisées par rapport à la taille du motif en résine pour permettre sa reproduction fidèle dans la couche du ZnO. Après le transfert du motif ZnO dans le substrat Si par la gravure sèche (RIE, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>) nous avons obtenu des piliers de hauteur de 2 µm (Figure 67c). Pour calculer la sélectivité, nous avons déterminé la vitesse de gravure du Si, qui était de 240nm/min. Comme nous pouvons remarquer sur cette figure, le masque de ZnO est encore présent

sur le sommet des structures. Puisque ZnO ne crée pas d'espèces volatiles dans le plasma de gaz SF<sub>6</sub>, la consommation du masque est très lente ce qui peut être ici un avantage. De plus, nous observons sur la Figure 67c la présence d'une couche sur les parois des structures après la gravure. Nous supposons que ce sont les composés non-volatiles de Zn, comme ZnF<sub>2</sub>, qui conduisent à la création d'une couche de passivation. Cette couche peut protéger les parois en permettant d'atteindre des sélectivités plus élevées. Nous avons observé l'érosion sur les bords du masque provoquée par la gravure physique du ZnO, bien que son épaisseur, qui était de valeur initiale de 100nm, reste presque intacte après la gravure (Figure 64a). La vitesse de gravure latérale a été estimée à 7 nm/min. Puisque le masque de ZnO est consommé aussi bien dans la direction horizontale que verticale, la sélectivité dépend non seulement de l'épaisseur du masque mais aussi de la taille latérale du motif. Pour les structures de diamètre de 500 nm la sélectivité de ZnO par rapport au Si est de 34.



*Figure 67 : Images MEB correspondant aux différentes étapes de fabrication de piliers de Si par procédé MUZ, a) motif en résine sur la couche de ZnO, b) masque en ZnO après transfert du motif, c) piliers en Si obtenus après la gravure RIE avec masque de ZnO, d) piliers en Si obtenus après gravure RIE sans masque de ZnO.*

Nous estimons que la hauteur maximale de ces structures, prenant en compte la vitesse de gravure du masque aussi bien latérale que verticale, ne peut pas excéder de 3,5  $\mu\text{m}$ . La hauteur des structures présentés sur la Figure 67 était 2  $\mu\text{m}$ , ce qui donne un rapport de forme de 4, comparé à la taille du motif de 500 nm. La Figure 67d, présente l'image de la structure après la dissolution complète dans HCl du masque, qui était resté après la gravure.



Afin de démontrer pleinement le potentiel de cette technique, nous montrons la fabrication de membranes obtenues par gravure d'un wafer entier dans toute son épaisseur. Pour cela nous avons utilisé une plaquette de silicium d'épaisseur de 30  $\mu\text{m}$  sur laquelle nous avons déposé 300 nm de couche de ZnO par pulvérisation cathodique, suivie par le dépôt d'une résine photosensible. Nous avons utilisé un photomasquer pour créer un motif constitué de trous avec une périodicité de 80  $\mu\text{m}$ . Le motif a été transféré dans la couche de ZnO par gravure chimique ( $\text{FeCl}_3$ ). La gravure RIE ( $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ) a été réalisée pendant 100 min.

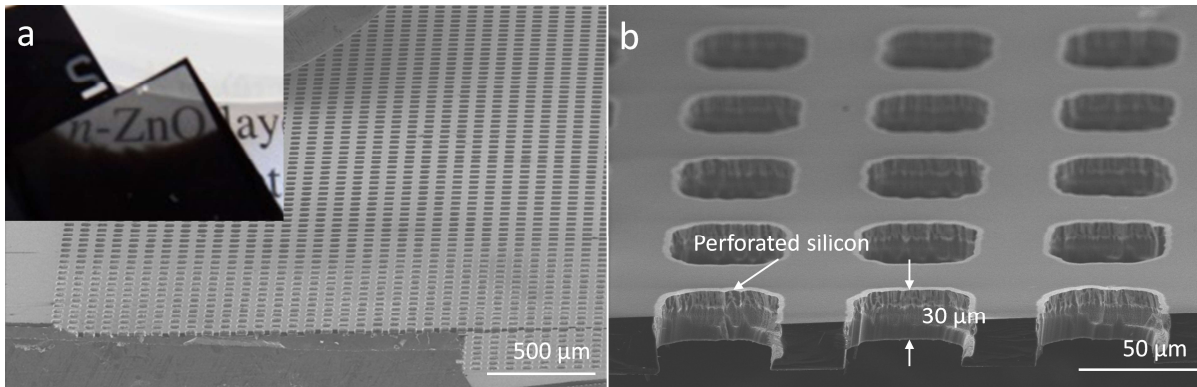


Figure 68 : Les images MEB d'une plaquette de silicium de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur structurée par gravure RIE en utilisant ZnO comme masque. L'image insérée montre une zone transparente dans la plaquette qui prouve que les trous ont été gravés à travers toute l'épaisseur de la plaquette.

La Figure 68 montre des images MEB de la membrane après la gravure ainsi que l'image insérée de l'échantillon présentant une zone de la plaquette complètement percée. Cette zone, semi-transparente dans le visible et en l'absence de diffusion de la lumière, rend possible de lire le texte placé sous-dessous de la plaquette à travers des trous de diamètre de 50  $\mu\text{m}$  et de périodicité de 80  $\mu\text{m}$ . La gravure d'une épaisseur de plaquette (Si) de 30  $\mu\text{m}$  avec une épaisseur de masque (ZnO) de 300 nm permet de déterminer la sélectivité du ZnO comparé au Si qui est ici de 100 pour 1.

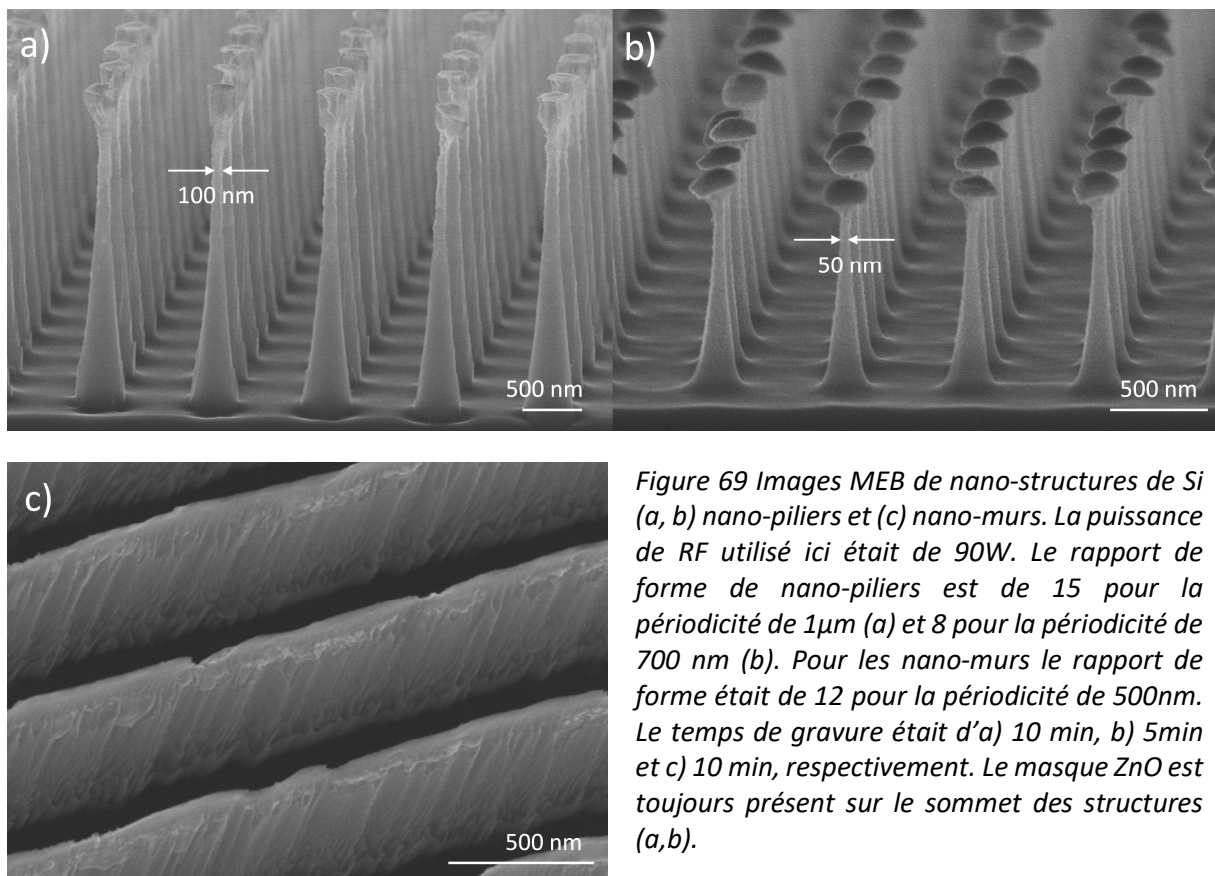
### 5.2.3 Extension aux Nanostructures

En théorie le procédé MUZ permet la fabrication de structures à grand rapport de formes également à l'échelle nanométrique. Cela a été démontré sur des motifs de ligne de largeur de 100 nm espacés de 500 nm et de 700 nm, ainsi que sur des réseaux de plots de diamètre de 300 nm pour des périodicités de 700 nm et 1  $\mu\text{m}$ .

La Figure 69 (a-c) présente les images de structures obtenues après gravure RIE. En utilisant les mêmes conditions de gravure que pour les structures microniques, nous avons obtenu des nano-piliers et des « nanomurs » de grand rapport de forme. Dans le cas des « nanomurs » la hauteur était de 1,2  $\mu\text{m}$  et



le rapport de forme de 12. Néanmoins, la surface de murs paraît très rugueuse. Cela est attribué à la rugosité initiale du masque. Comme déjà expliqué, la taille des grains de la couche du ZnO utilisé pour réaliser le masque peut influencer la définition du motif et ensuite le transfert final dans le substrat. Dans le but d'améliorer la qualité du transfert au cours de la fabrication des nanostructures, nous avons utilisé les couches de ZnO de petite taille de grain. On a pour cela utilisé un mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub> pendant le dépôt du ZnO. A noter que néanmoins la taille des grains augmente avec l'épaisseur de la couche déposée. Pour réaliser les nano-piliers de Si nous avons utilisé un masque de ZnO d'épaisseur de 100 nm avec une taille de grains de l'ordre de 30 nm.



*Figure 69 Images MEB de nano-structures de Si (a, b) nano-piliers et (c) nano-murs. La puissance de RF utilisé ici était de 90W. Le rapport de forme de nano-piliers est de 15 pour la périodicité de 1µm (a) et 8 pour la périodicité de 700 nm (b). Pour les nano-murs le rapport de forme était de 12 pour la périodicité de 500nm. Le temps de gravure était d'a) 10 min, b) 5min et c) 10 min, respectivement. Le masque ZnO est toujours présent sur le sommet des structures (a,b).*

Les structures de périodicité de 1µm et d'une hauteur de 2,7µm sont présentées sur la Figure 69a. Elles ont été obtenues après 10 min de gravure. Comme nous pouvons remarquer sur l'image, la taille plus petite de grains a amélioré la qualité du transfert, ce qui donne des structures plus lisses sur la surface. Les piliers présentent une forme conique avec une largeur plus petite au sommet (100 nm environ) par rapport à la base (430 nm). Pour calculer le rapport de forme de ces structures, nous avons pris en compte la largeur moyenne, représentative pour cette structure (180 nm) et la hauteur (2,7 µm). Le rapport de forme obtenu pour cette structure était de 15. L'aspect conique de la structure est le résultat d'une gravure latérale, qui devient significative dans le cas des nanostructures. Quand la taille du motif diminue, nous observons une sur-gravure du masque, ce qui limite la hauteur maximale de la

structure. Pour éviter une sur-gravure complète du masque, dans le cas des piliers de périodicité de 700 nm, nous avons diminué le temps de gravure à 5min. Les structures de hauteur de 1  $\mu\text{m}$  ont été obtenues avec un rapport de formes de 8 (Figure 69b).

Dans le but d'obtenir des structures plus verticales, nous avons modifié les conditions de gravure RIE. En passant à une puissance RF de 200W, la vitesse verticale de gravure a été augmentée. Les piliers de 1,4  $\mu\text{m}$  de hauteur ont été obtenus après 5 min de gravure (Figure 70a) donnant un rapport de forme de 9. La largeur des structures au sommet est de 50 nm et de 300 nm à la base avec une valeur moyenne de 150 nm. Toutefois, l'augmentation de la vitesse verticale de gravure signifie une consommation du masque plus rapide, ce qui limite le temps de gravure. Dans le cas de nano-murs le temps optimal de gravure est de 1,5 min. Nous avons obtenu dans ce cas une structure quasi-verticale de largeur de 50nm au sommet et de 100nm à la base, la largeur moyenne étant de 57nm (Figure 70b). En augmentant le temps de gravure nous avons pu diminuer la largeur de la structure au sommet jusqu'à 13 nm. Le masque était déjà complètement consommé.

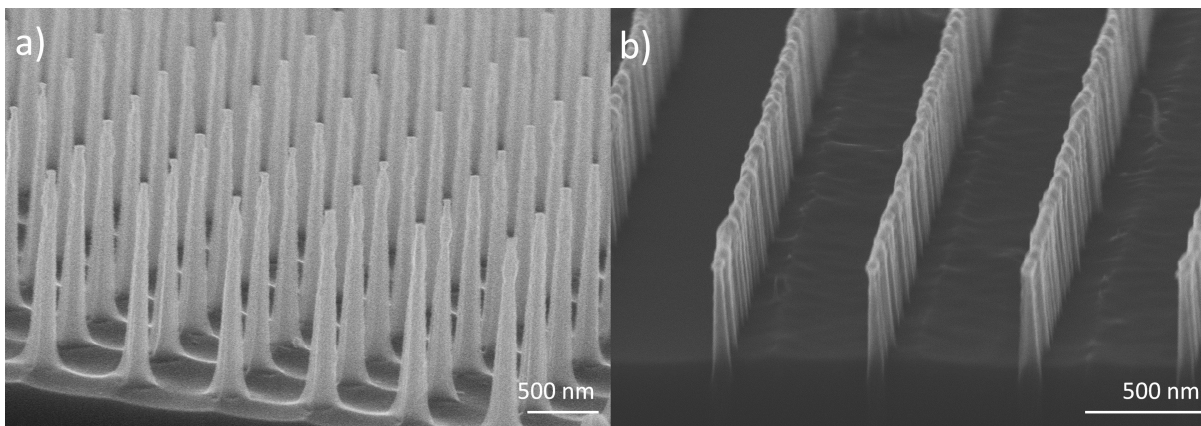


Figure 70 : Images MEB de nano-structures de Si (a) nano-piliers et (b) nano-murs. La puissance RF utilisée ici était de 200W. Le rapport de formes était (a) 9 pour les nano-piliers et (b) 8 pour les nano-murs, pour même périodicité de 700 nm.

#### 5.2.4 Masque ZnO obtenu par technique sol-gel

Le ZnO utilisé en tant que masque pour la gravure a deux principaux avantages. Premièrement, il est facilement dissout dans les acides, ce qui facilite la fabrication ou la suppression du masque. Deuxièmement, grâce à son faible taux de pulvérisation, il permet d'atteindre une forte sélectivité. Mais ce qui le rend encore plus intéressant, c'est la possibilité d'obtenir des couches minces par un dépôt à partir d'une solution. Les couches de ZnO peuvent être obtenues par les techniques sol-gel qui utilisent l'acétate de zinc comme précurseur dilué dans l'alcool (methanol, methoxyethanol, isopropanol) en présence d'une amine ou NaOH, utilisé comme un agent stabilisant [115]. Nous

utilisons une technique modifiée, ou l'acétate de zinc est dilué seulement dans de l'éthanol. La solution est ensuite mélangée pendant 24h à température ambiante [116]. Le dépôt sur le substrat est fait par spin-coating suivi d'un recuit à 400°C (5 min). Un dépôt unique donne une épaisseur de couche de 20nm avec une taille de grains de 5nm environ. Pour obtenir une couche de 100 nm d'épaisseur, les étapes de dépôt et de recuit sont répétées 5 fois.

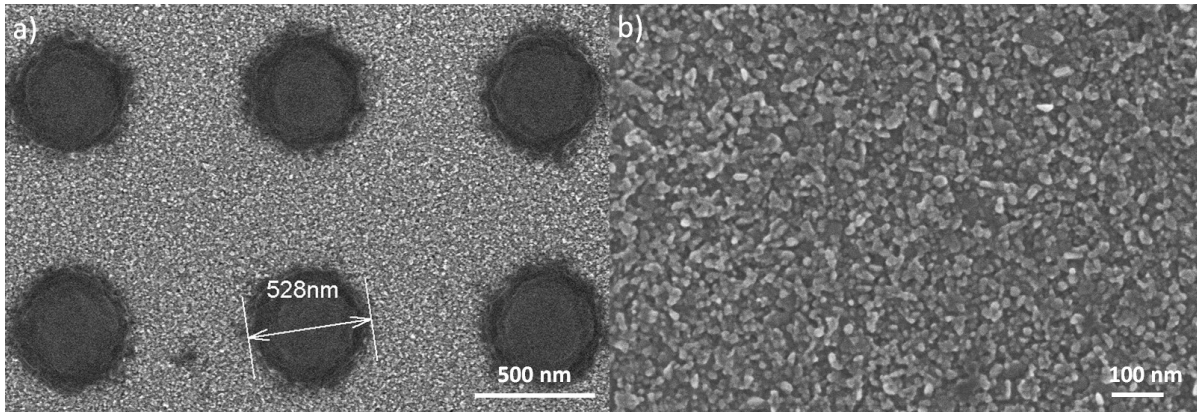


Figure 71 : Image MEB de la couche de ZnO obtenue par la technique sol-gel, après 5 dépôts et recuits (400°C, 5min) consécutifs, a) un motif en résine de périodicité d'1  $\mu\text{m}$  b) zoom sur la couche de ZnO.

La Figure 71 présente une couche de ZnO obtenue par la technique sol-gel, après 5 dépôts et recuits consécutives. La fabrication du masque se poursuit comme décrit auparavant, par le transfert du motif en résine dans la couche de ZnO par gravure chimique. Néanmoins, la taille de grains des couches obtenues par technique sol-gel est beaucoup plus petite par rapport aux couches préparées par RF sputtering.

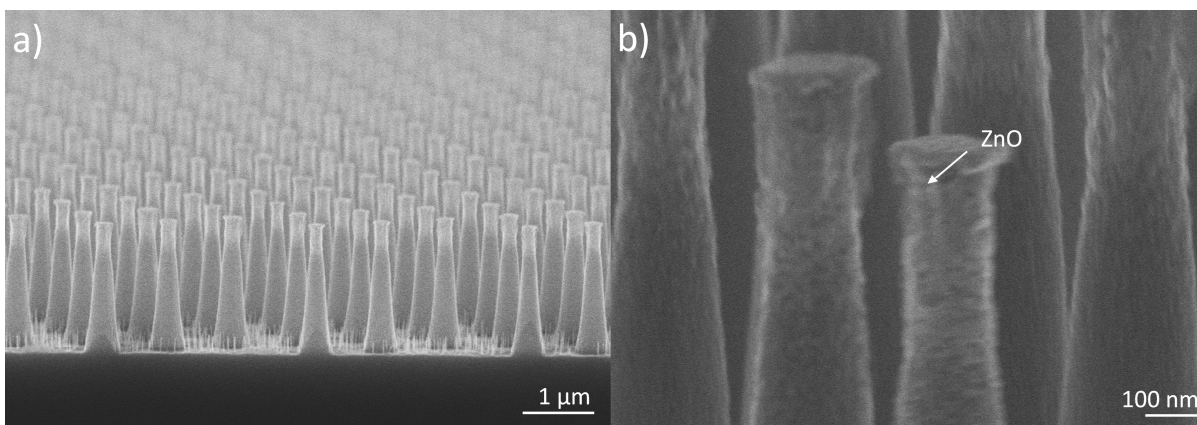


Figure 72 : Images MEB de nano-structures de Si obtenues en utilisant comme masque du ZnO déposé par sol-gel.

En conséquence la vitesse de gravure par  $\text{FeCl}_3$  est beaucoup plus rapide et de fait, l'étape de gravure a dû être de nouveau optimisée. Les structures présentées sur la Figure 72 ont été obtenues à partir

d'un motif de périodicité de  $1\mu\text{m}$  et d'épaisseur de masque de 100 nm. La hauteur des structures maximale atteinte a été de  $1,8\mu\text{m}$  aboutissant à une épaisseur de masque consommée en quasi-totalité. Le temps de gravure a été donc optimisé à 8 min. Après 10 min de gravure le masque était endommagé. La sélectivité du ZnO sol-gel par rapport au Si atteinte est ici de 18.

Cela représente toujours une grande valeur de sélectivité, mais qui est légèrement réduite par rapport au ZnO déposé par PVD. Les couches PVD donnent une sélectivité de 27 pour un même type de motif. Le rapport de forme des structures obtenues avec le masque sol-gel est ainsi réduit et atteint une valeur de 9 pour une largeur de structures au sommet de 200 nm. Pour la même taille de motif, les couches déposées pas PVD permettait d'obtenir des structures de rapport de forme de 14.

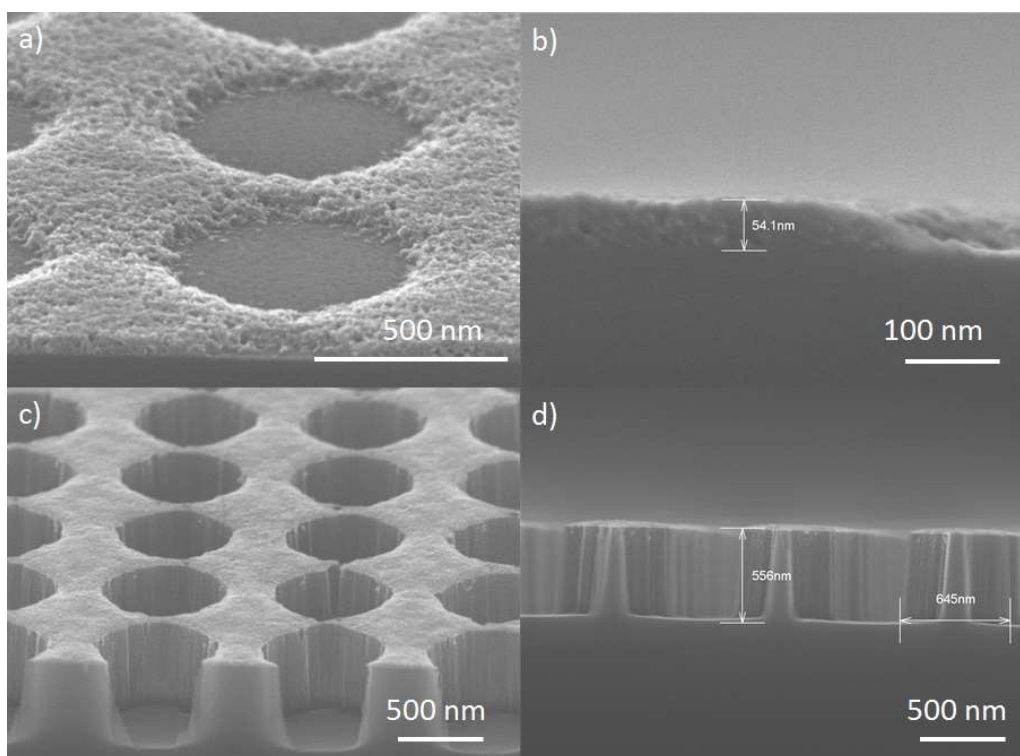


Figure 73 : Images MEB de couche structurée de ZnO, obtenu par la technique sol-gel a) vue du dessus montrant le motif, b) vue du profil montrant l'épaisseur de la couche (54 nm). Les structures obtenues après le transfert du motif par la gravure RIE (3 min), c) vue du dessus, d) vue de profil. Le masque résiduel a une épaisseur de 25 nm.

Nous avons également utilisé comme masque de gravure une couche de ZnO préparée par la méthode sol-gel classique, en utilisant de l'acétate de zinc dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), l'isopropanol et de la monoéthanolamine (MEA) comme précurseur, solvant et stabilisant, respectivement [115]. La Figure 73 montre le motif « trous » de périodicité d' $1\mu\text{m}$  obtenu dans la couche du ZnO d'épaisseur initial de 54 nm et le motif après transfert dans le substrat par gravure RIE (3 min). L'épaisseur du masque retenue après la gravure était de 25 nm, ce qui donne une vitesse de consommation du masque de 9,6 nm/min. nous avons obtenu une sélectivité de 19 pour ce type de masque.

## 5.3 Influence des conditions de gravure sur le profil des structures

Dans le but d'obtenir des structures à grand rapport de formes nous avons cherché les conditions optimales de gravure. Pour cela, nous avons étudié l'évolution du profil des structures en fonction des paramètres de gravure. La variation de paramètres, comme la pression ou la température (cf. chapitre 2) peut altérer le comportement des ions et ainsi du mécanisme de gravure. Cela va se traduire dans le changement des caractéristiques du procédé, en impliquant le changement de la sélectivité, le taux de gravure ou le degré d'anisotropie. Pour obtenir des structures à grand rapport de formes, la sélectivité et le taux de gravure doivent avoir des valeurs élevées, quant au degré d'anisotropie il doit être proche de 1. Ce sont donc ces caractéristiques que nous avons pris en compte pour déterminer les conditions optimales de gravure.

L'étude a été menée à partir d'un procédé de gravure RIE qui avait été établi pour graver le Si avec le masque en résine. Le masque est un des paramètres qui influence les caractéristiques du procédé de gravure, car sa réactivité et son comportement peuvent varier en fonction d'autres paramètres de gravure. Les conditions de gravure devaient être donc adaptées pour un nouveau type de masque en ZnO. Les conditions initiales de gravure de Si comprenaient un mélange de gaz SF<sub>6</sub> et O<sub>2</sub> avec les débits de 17 et 6 sccm, respectivement. Le réacteur a été maintenu à la pression de 6 mTorr et la puissance de source RF était de 90W. La température du substrat pendant la gravure a été maintenue à 10°C par le refroidissement du support. Durant cette étude nous avons varié le rapport O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>, la température du support ainsi que la puissance de la source plasma. Durant différentes séries d'essais nous avons rencontré un problème d'instabilité du plasma dans certaines plages de pressions. La pression restait donc fixée à 6mTorr, avant d'être diminuée à 4 mTorr pour certains essais. L'influence de la pression sur la gravure n'a pas pu de fait être étudiée.

### 5.3.1 Rapport du flux de gaz O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>

L'influence du rapport de gaz O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> sur le profil de structures a été étudiée pour les échantillons comprenant un motif circulaire repartis sur un réseau carré de périodicité de 1,5 µm. Pour assurer que les échantillons portent tous le même motif, nous avons découpé quatre échantillons dans un substrat homogène de 1 cm<sup>2</sup>. Le masque était constitué de plots de ZnO d'épaisseur de 100 nm. Le rapport de flux de gaz a été modifié pour chaque échantillon et variait entre 0,35-0,58. Cette variation a été introduite par le changement de flux d'oxygène entre 6 sccm et 10 sccm, le flux de SF<sub>6</sub> restait lui le même pour les quatre échantillons (Figure 74). La gravure a été faite dans un premier temps de 5 min, puis 10 min pour la deuxième série d'essais.

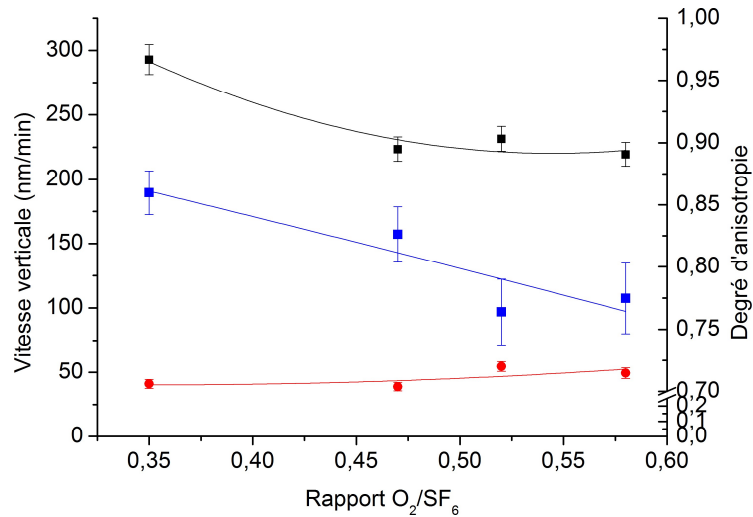


Figure 74 : Vitesse de gravure verticale (noir) et horizontale (rouge) et degré d'anisotropie (bleu) en fonction du rapport de gaz d' $O_2/SF_6$  après 5 min de gravure ( $SF_6$  17sccm, 90W, 6mTorr, 15°C).

Après une gravure de 5 min avec quatre différents flux d'oxygène, nous avons obtenu quatre profils de structures différents. La Figure 75 montre les structures de Si obtenues pour deux échantillons : a) 6 sccm (échantillon 1) et b) 10 sccm (échantillon 4). L'échantillon 1, obtenu avec le rapport de gaz  $O_2/SF_6 = 0,35$  présente les structures dont la hauteur est de 1,5  $\mu m$  tandis que les structures d'échantillon 4 atteignent seulement 1,1  $\mu m$  ( $O_2/SF_6 = 0,58$ ) pour le même temps de gravure.

Les vitesses de gravure verticales et horizontales pour ces quatre échantillons sont tracées sur le Figure

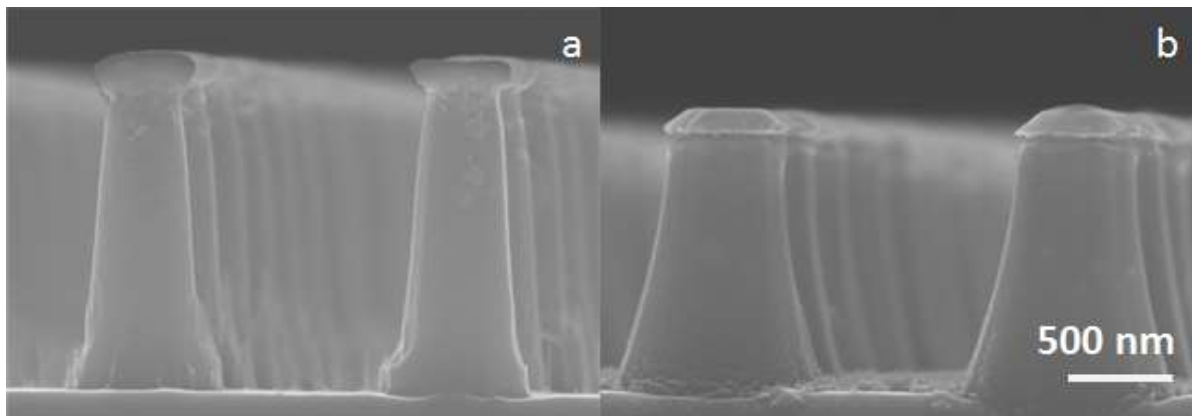


Figure 75 : Différents profils de structures de Si obtenus avec un rapport de flux de gaz a) 0,35 et b) 0,58 après 5 min de gravure RIE.

74 en fonction de rapport de gaz. La vitesse de gravure verticale correspond au rapport de la hauteur de structure divisée par le temps de gravure. Puisque la hauteur des structures est mesurée sur les images MEB, nous estimons sur cette mesure une erreur de 5 nm. Pour le calcul de la vitesse de gravure horizontale nous prenons en compte la différence entre la largeur de la base et du sommet de la structure divisée par deux, puis divisé par le temps de gravure. Entre les échantillons 2, 3 les différences dans les valeurs de vitesses de gravure se trouvent dans les valeurs d'erreur de mesure.

Par contre, en comparant les vitesses de gravure calculées pour l'échantillon 1 et 4, nous remarquons que l'augmentation du flux d'oxygène provoque une diminution considérable de la vitesse de gravure verticale. La vitesse de gravure horizontale augmente légèrement avec l'augmentation du taux d'oxygène, mais cette variation est de l'ordre de l'erreur de mesure. La gravure a été poursuivie encore durant 5 min pour les quatre échantillons, en reprenant les mêmes conditions qu'auparavant. Sur la Figure 77 nous avons représenté les structures d'échantillon 1 (a) et d'échantillon 4 (b), obtenus après 10 min de gravure. On atteint la hauteur de 2,8  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon 1 et 1,8  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon 4. Le calcul de vitesse de gravure montre qu'on obtient des valeurs moins élevées que pour la durée de gravure de 10 min (Figure 76). Néanmoins l'écart entre les valeurs de vitesse, obtenu pour les structures d'échantillon 1 et 4, est encore plus visible quand on prolonge la durée de la gravure de 10 min.

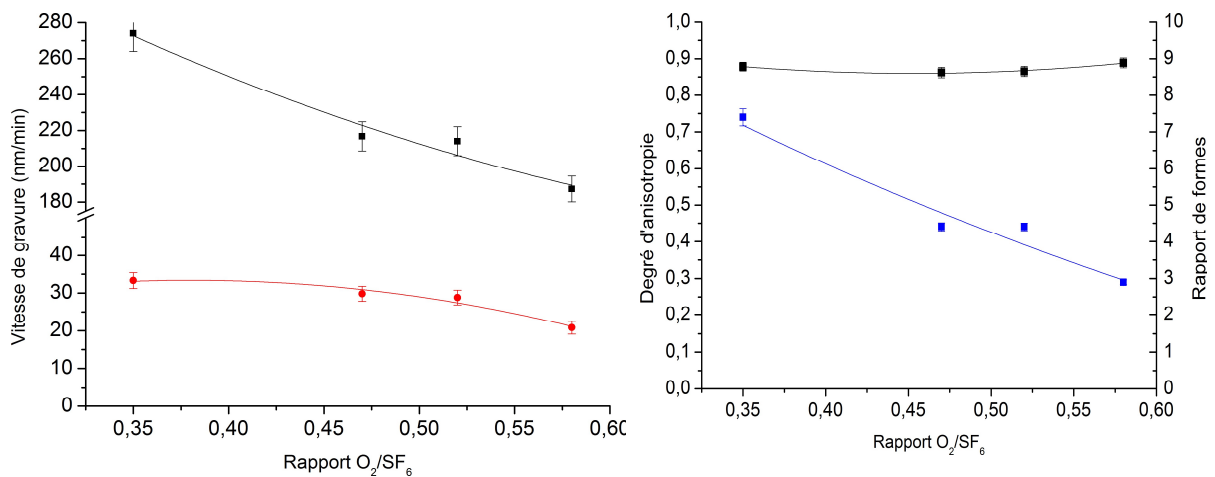


Figure 76 : Courbes représentant a) Vitesse de gravure verticale (noir) et horizontale (rouge) et b) degré d'anisotropie (noir) et rapport de formes (bleu) en fonction du rapport de gaz  $\text{O}_2/\text{SF}_6$  après 10 min de gravure ( $\text{SF}_6$  17sccm, 90W, 6mTorr, 15°C).



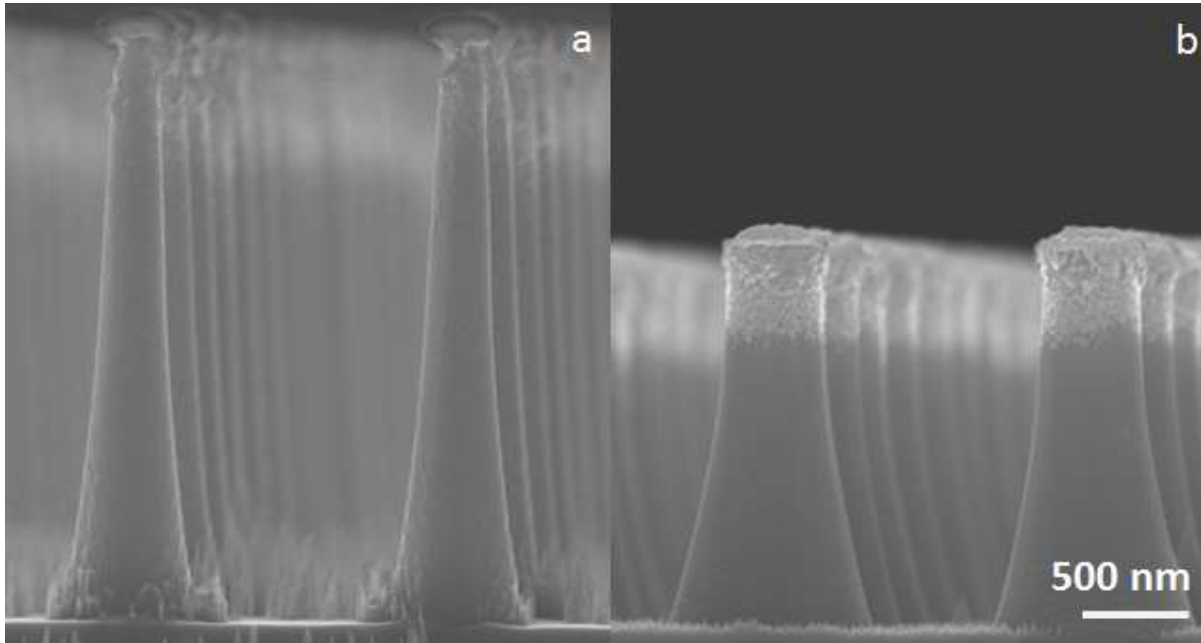


Figure 77 : Différents profils de structures de Si obtenus avec un rapport de flux de gaz a) 0,35 et b) 0,58 après 10 min de gravure RIE.

D'après Lim et *al.*, il existe deux régimes pour lesquels l'augmentation de flux d'oxygène peut soit augmenter, soit diminuer la vitesse de gravure verticale. Cela est causé par le fait qu'un apport d'atomes d'oxygène conduit à la création de radicaux  $O^*$  qui non seulement augmentent la création de radicaux  $F^*$ , mais aussi participent dans les mécanismes de passivation de silicium par la création de composants  $SiO_xF_y$ . [117] La couche de passivation se dépose sur les parois des structures et dans le fond. Quand la quantité d'oxygène est relativement faible par rapport aux radicaux  $F^*$  ( $O_2/SF_6 < 0,5$ ), la déposition de la couche de passivation au fond des structures est empêchée suite à une gravure directionnelle par les ions. En revanche, les parois des structures sont protégées de la gravure par cette couche de passivation. L'augmentation de flux d'oxygène augmente l'épaisseur de la couche de passivation sur les parois des structures et augmente la quantité de radicaux  $F^*$  qui participent à la gravure. La vitesse de gravure verticale augmente alors. Quand la proportion de radicaux  $O^*$  par rapport au  $F^*$  continue à augmenter en dépassant un certain seuil ( $O_2/SF_6 > 0,5$ ), la couche de passivation au fond des structures devient épaisse. L'augmentation du flux d'oxygène au-delà de ce seuil va provoquer une diminution de la vitesse de gravure verticale [118],[119]. Dans notre étude, les conditions de gravure étaient différentes de celles utilisées dans la littérature et pour cela nous obtenons différentes valeurs de seuil à laquelle la vitesse de gravure verticale diminue ( $O_2/SF_6 > 0,35$ ). Quand les gaz  $O_2/SF_6$  sont en proportion de 0,35, la vitesse de gravure verticale est la plus élevée. Les structures obtenues avec cette vitesse de gravure présentent le plus grand rapport de formes et les parois sont plus verticales (Figure 77a). Pour comparer l'inclinaison des parois de structures entre elles,



nous avons calculé leur degré d'anisotropie (A), suivant la formule :  $A = 1 - V_{\text{horizontal}}/V_{\text{vertical}}$ . La valeur la plus élevée de degré d'anisotropie a été obtenue pour l'échantillon 1.

### 5.3.2 La température

L'influence de température de refroidissement pendant la gravure des structures a été étudiée pour les échantillons portant un motif réparti en réseau carré avec une périodicité de 700 nm et 4  $\mu\text{m}$ . La température de refroidissement du support a été variée entre 0°C et 30 °C et a été mesurée au niveau du refroidisseur. La puissance de la source RF a été maintenue à 90W, avec des flux de gaz SF<sub>6</sub> et O<sub>2</sub> à 17sccm et 6sccm, respectivement. La pression a été maintenue à 4mTorr et la durée de la gravure à 5 min.

Trois séries d'essais ont été effectuées pour les échantillons de périodicité de 700 nm. Durant la première série d'essais, un substrat (échantillon A5) a été découpé en deux afin d'obtenir deux échantillons qui portent exactement le même motif (A5a et A5b). Les échantillons ont ensuite été structurés à des températures de 10°C et 30°C, respectivement. Les structures obtenues après gravure sont présentées sur la Figure 78. Nous remarquons que les structures obtenues à 10°C sont légèrement plus hautes que celles obtenues à la température de 30°C. Bien que la différence de températures soit de 20°C, la vitesse de gravure verticale diminue légèrement (de 175 à 165 nm/min) avec l'augmentation de la température de gravure.

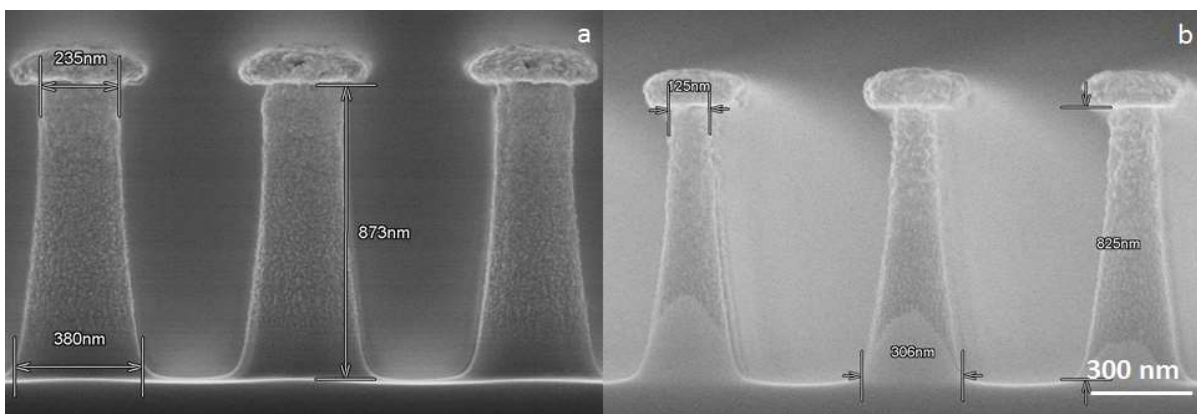
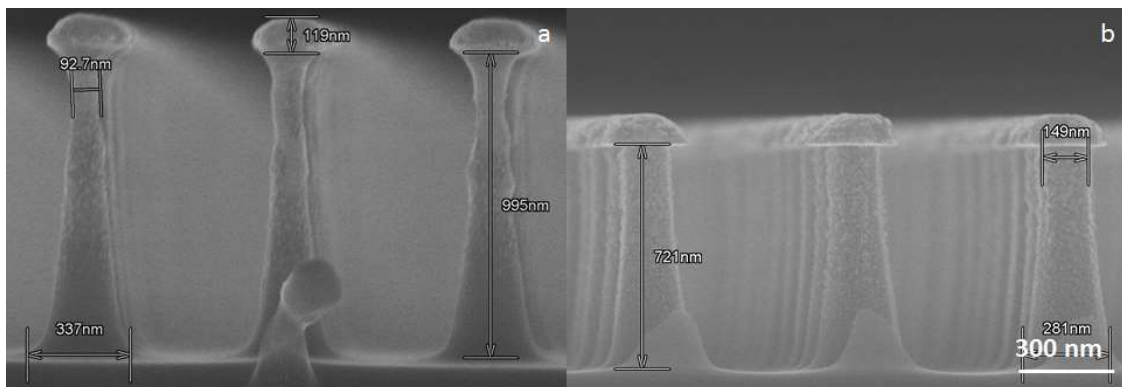


Figure 78 : Images MEB de piliers de Si obtenus après gravure de l'échantillon A5 de périodicité de 700 nm et de taille de motif initiale de 370nm avec la température de : a) 10°C (échantillon A5a) et b) 30°C (échantillon A5b). Les vitesses de gravure verticale (Vv) et horizontale (Vh) étaient de : a) Vv=175 nm/min et Vh=14,5 nm/min ; b) Vv=165 nm/min et Vh=18,1 nm/min. L'épaisseur initiale du masque de ZnO était de 100 nm.

La vitesse de gravure horizontale augmente aussi légèrement (de 14 à 18 nm/min). Considérant ce résultat inattendu, pour la deuxième série d'essais, nous avons effectué la gravure dans une plage de

températures plus rapprochée. Deux échantillons provenant d'un autre substrat (échantillon A2) ont été utilisés pour cet essai et gravés à températures de 15°C et 25°C (A2a et A2b, respectivement). L'augmentation de température de gravure de 15°C à 25 °C provoque une diminution très notable de la vitesse de gravure verticale de 199 à 144 nm/min (Figure 79). La vitesse de gravure horizontale diminue légèrement (24 à 23 nm/min). Les résultats obtenus après deux premières séries d'essais ont permis de constater que le changement de la température de refroidissement a une influence sur les vitesses de gravure, mais n'ont pas permis de tracer une courbe correspondant à cette variation. Ces essais ont été effectués sur deux substrats différents (A5 et A2) portant un motif dont le diamètre était différent au départ (385nm et 284 nm, respectivement).

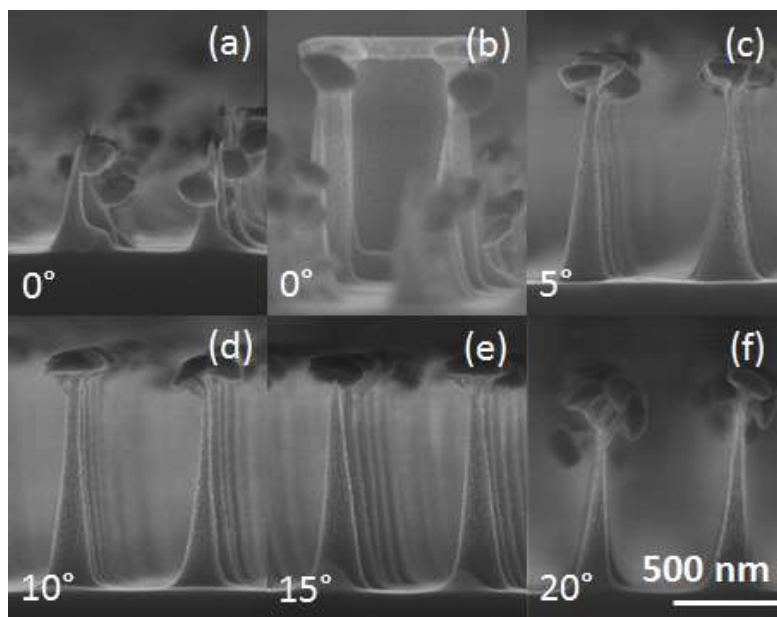
Nous avons effectué une troisième série d'essais sur cinq échantillons provenant d'un même substrat (échantillon A1) en élargissant la plage de température de gravure entre 0°C et 20°C. La Figure 80 présente les structures obtenues pour chaque température de gravure. Nous remarquons, que les échantillons gravés aux températures de 10 et 15°C présentent des structures en forme de piliers coniques (Figure 80 d et e), tandis que celles gravées au-delà de cette plage de températures présentent des sommets cassés. La forme conique est due à la gravure horizontale qui pour certaines températures de gravure devient trop importante par rapport au diamètre du motif et dans ce cas de la structure cassée.



*Figure 79 : Images MEB de piliers de Si obtenus après gravure de l'échantillon A2 de périodicité de 700 nm et taille de motif initial de 270nm avec une température de : a) 15°C (échantillon A2a) et b) 25°C (échantillon A2b). Les vitesses de gravure verticale (Vv) et horizontale (Vh) sont : a) Vv=199 nm/min et Vh=24,4 nm/min ; b) Vv=144 nm/min et Vh=23,2 nm/min. L'épaisseur initiale du masque de ZnO était de 100 nm*

L'échantillon obtenu à température de 0°C présente des piliers cassés sur la quasi-totalité de la surface (Figure 80a). Il est difficile de déterminer les vitesses de gravure pour ces structures puisque nous ne pouvons pas déterminer leur hauteur maximale avant qu'elles ne cassent. La hauteur et le diamètre des structures, pris en compte pour le calcul de vitesses de gravure, ont été mesurés sur les endroits de l'échantillon présentant quelques piliers entiers (Figure 80 b). Nous remarquons que l'épaisseur du

masque résiduelle après la gravure est légèrement plus grande dans ces endroits. Ces zones correspondent donc aux « défauts » où le diamètre du motif initial était plus grand.



*Figure 80 : Etude des conditions de gravure. (a-f) Images MEB de structures obtenues après la gravure de l'échantillon A1 de périodicité de 700 nm et une taille de motif initial de 270nm dans la plage de température de 0°C à 20°C. L'épaisseur initiale du masque ZnO était de 100nm.*

Nous remarquerons aussi que la taille du masque résiduel après la gravure est différente en fonction des échantillons. Cela peut être dû à la différence de taille du motif initial. En tenant compte de cette hypothèse, le résultat de gravure peut être fortement influencé par la taille du motif, comme nous avons vu pour l'échantillon obtenu à 0°C. Par contre, si le changement de température provoque un changement de la vitesse de gravure, cela va aussi influencer sur la consommation du masque durant la gravure ce qui peut expliquer aussi la différence de taille du masque résiduelle après la gravure.

La Figure 81 présente les courbes de vitesses de gravure et l'inclinaison des structures en fonction de la température. La vitesse de gravure horizontale calculée s'avère la plus élevée pour l'échantillon gravé à 0°C et elle diminue de 13% quand la température de gravure est entre 10°C et 15°C, puis elle augmente de nouveau pour l'échantillon gravé à 20°C (Figure 81). La vitesse de gravure verticale diminue légèrement quand la température de gravure augmente et ce changement est de 8%.

Pour déterminer le degré d'anisotropie des piliers nous avons mesuré l'angle d'inclinaison de leurs parois. Les piliers les moins inclinés sont ceux obtenus à 15°C pour lesquelles nous obtenons un angle de presque 85°. Cet angle diminue quand la température de gravure se trouve au-delà de 15°C et atteint 65° pour l'échantillon obtenu à 0°C.

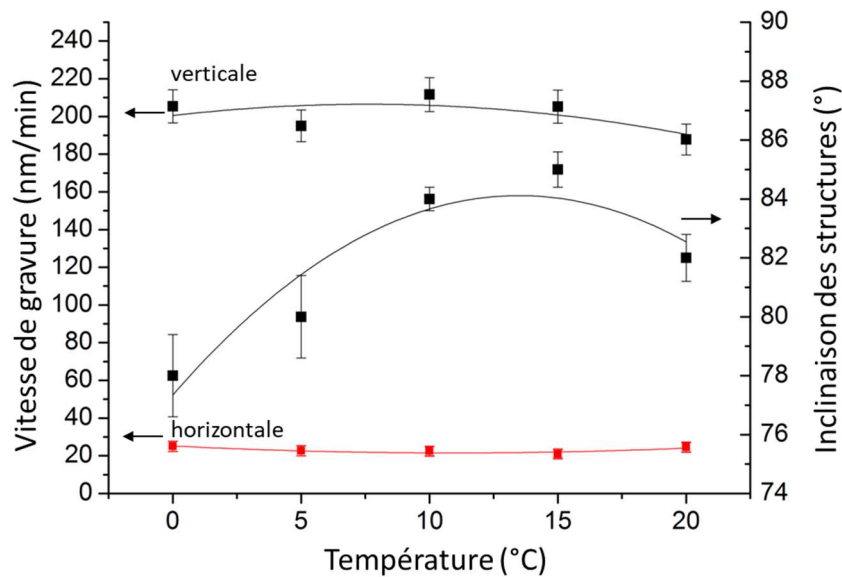


Figure 81 : Courbes représentant le changement de vitesse de gravure verticale (noir), horizontale (rouge) et l'inclinaison des structures (noir) en fonction de la température de gravure ( $SF_6$  17sccm,  $O_2$  6 sccm, 90W, 4 mTorr, 5 min).

Pour la quatrième série d'essais la gravure a été réalisée sur deux échantillons avec un motif de périodicité de  $4\mu m$  et de diamètre de  $1,3\mu m$ . Le choix d'un motif assez grand avait pour but de minimiser l'influence de la taille du motif sur le résultat de gravure. L'épaisseur initiale du masque était de 110nm. Les températures sélectionnées pour cet essai étaient de  $0^\circ C$  et  $15^\circ C$ , car dans les essais précédents nous avons obtenu pour ces températures un degré d'anisotropie moins et plus élevé, respectivement. La gravure a été menée durant 5min dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats de gravure obtenus durant cet essai montrent clairement une différence de hauteur entre les structures obtenues à  $0^\circ C$  et  $15^\circ C$  (Figure 82a et b, respectivement). A  $0^\circ C$ , la vitesse de gravure verticale était de 320 nm/min, donc deux fois plus élevée qu'à  $15^\circ C$  (160 nm/min). La verticalité de la gravure est associée à la gravure physique provoquée par les ions. Puisque cette gravure n'est pas sélective, cela va se traduire par une plus forte consommation du masque à  $0^\circ C$ . A cette température, le masque est consommé presque entièrement et ce à la fois en épaisseur mais aussi en longueur. Suite à la réduction progressive du diamètre du masque, la surface exposée aux ions durant la gravure est de plus en plus grande. La structure est donc gravée d'une façon inhomogène dans la direction verticale donnant en résultat des parois inclinées. Cette forme de parois est aussi due à la gravure horizontale provoquée par les radicaux (gravure chimique) ou par les ions énergétiques et chimiquement inertes, qui rebondissent à la surface de l'échantillon et changent leur direction. Prenant en compte les vitesses de gravure verticale du Si par rapport au ZnO, la sélectivité obtenue à une température de  $0^\circ C$  était de 3:1.

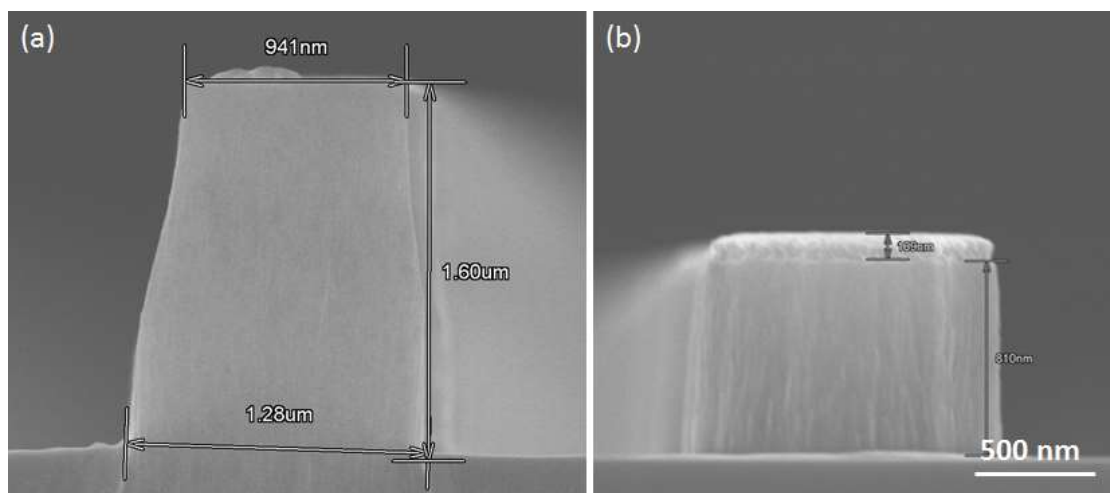


Figure 82 : Images MEB des plots de Si obtenus après la gravure d'un échantillon de périodicité de  $4\mu\text{m}$  et de taille de motif initiale de  $1,3\mu\text{m}$  aux températures a)  $0^\circ\text{C}$  b)  $15^\circ\text{C}$ . L'épaisseur initiale du masque ZnO était de  $110\text{nm}$ .

A une température de  $15^\circ\text{C}$ , la vitesse de gravure verticale était moins importante et l'épaisseur du masque n'a été réduite que de seulement  $20\text{ nm}$ . Nous avons obtenu dans ce cas une sélectivité de  $40:1$  pour cette température. La vitesse de gravure latérale était de  $10\text{ nm}/\text{min}$ .

Si nous ne considérons que la gravure chimique, les résultats trouvés dans la littérature montrent, que l'augmentation de température devrait provoquer une diminution de la sélectivité [98]. Les auteurs démontrent que la sélectivité dépend de façon exponentielle de  $1/T$ . Ces résultats ont été calculés dans le cas de la gravure de Si avec un masque de  $\text{SiO}_2$ . La sélectivité était calculée comme le rapport des taux de réaction de Si par rapport au  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TR}(\text{Si})/\text{TR}(\text{SiO}_2)$ ) en prenant en compte les réactions chimiques des atomes de Si et des atomes F. La sélectivité dépend de façon exponentielle de  $1/T$  puisque chaque taux de réaction de F avec Si et  $\text{SiO}_2$  suit une loi exponentielle d'Arrhenius. Dans une réaction hétérogène d'une phase gazeuse avec une surface, l'expression de taux de réaction (au premier ordre) est :

$$\text{Taux de réaction} = \frac{\text{Formation du produit}}{\text{temps}} = k(T)n_A A_w \quad \text{Eq. (1)}$$

avec  $k(T)$  - constante de vitesse de la réaction,  $n_A$  – concentration du réactant,  $A_w$ - surface gravée.

La constante de vitesse d'une réaction chimique  $k(T)$  varie avec la température d'après la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A(T)e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Eq. (2)}$$

où A est le facteur pré-exponentiel qui tient compte de collisions et est faiblement dépendant de la température,  $E_A$  est l'énergie d'activation, qui correspond à l'énergie qu'un réactant doit atteindre pour débiter une réaction. L'expression  $e^{-E_A/RT}$  est appelée le facteur d'Arrhenius, R est la constante de gaz parfait ( $R=8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Le taux de réactions dépend alors de la concentration ( $n_F$ ) d'atomes de F et aussi du flux de ces atomes  $\frac{n_F v_F}{4}$  à la surface. Le flux est proportionnel au  $T^{-1/2}$ , puisque ( $n_F$ ) est inversement proportionnelle à la température T (gaz parfait) et  $v_F$  est proportionnel au  $T^{1/2}$  (théorie cinétique, mouvement thermique de gaz). Nous pouvons donc exprimer le taux de réaction suivant l'équation :

$$\text{Taux de réaction} = An_F T^{1/2} e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Eq. (3)}$$

où A et  $E_A$  représentent chacune des constantes de réaction,  $A_{(Si)}=2,86 \times 10^{-12}$ ,  $A_{(SiO_2)}=0,614 \times 10^{-12}$ ,  $E_{A(Si)}=2,48 \text{ kcal/mol}$ ,  $E_{A(SiO_2)}=3,76 \text{ kcal/mol}$ ,  $n_F= 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (à 298K). La sélectivité s'exprimera donc :

$$S = \frac{TR(Si)}{TR(SiO_2)} = 4,66 e^{\frac{1,27}{RT}} \quad \text{Eq. (4)}$$

L'augmentation de la température provoque donc la diminution de la sélectivité, puisque le taux de gravure augmente à la fois pour Si et  $SiO_2$ , mais cette augmentation est plus grande pour  $SiO_2$ .

D'après une autre source [120], l'effet de la température sur les résultats de gravure dépend de la pression utilisée pendant la gravure. Les auteurs ont mesuré le taux de gravure d'une couche de Si polycristallin déposée sur une couche de  $SiO_2$  en mesurant de l'épaisseur de la couche par ellipsométrie. La gravure RIE a été menée pour deux valeurs de pression, 0,12 Torr et 0,36 Torr en utilisant le gaz  $CF_4$ . A basse pression, les auteurs ont évoqué qu'il n'y a aucun changement significatif dans le taux de gravure lorsque la température augmente. Pour une pression de 0,36 Torr, l'augmentation de température provoque une augmentation du taux de gravure jusqu'à atteindre le maximum autour de 500 K. Au-delà de cette température le taux de gravure diminue. A basse pression le taux de gravure est dominé par un afflux de radicaux de fluor et celui-ci ne dépend pas de la température. A pression plus élevée, la concentration de radicaux de fluor est plus grande et de plus, une couche de polymère contenant du C et du F est formée sur le Si. Le taux de gravure va donc être dominé par la diffusion de radicaux à la surface de Si et par la désorption de produits de gravure  $SiF_4$  au travers de cette couche. Dans un premier temps, quand la température augmente, la diffusion et la désorption sont accélérées et on observe donc une augmentation du taux de gravure. Autour de 500K, l'épaisseur de la couche de polymère augmente considérablement, ce qui empêche la désorption du produit de gravure et donc une diminution du taux de gravure.

Bien que la température de refroidissement soit contrôlée, le transfert de chaleur entre le support et le substrat n'est pas toujours assuré à cause d'un mauvais contact thermique entre les deux surfaces. Cela conduit à la création de micro-espaces, qui provoquent une grande résistance au transfert de chaleur. En effet, ces micro-espaces contiennent peu de molécules à cause du vide créé dans la chambre de gravure. La température du substrat lui-même va donc augmenter durant la gravure en fonction des conditions utilisées. Une étude du transfert de chaleur entre l'électrode et le substrat a été menée dans le cas de la gravure d'un substrat GaN dans le plasma  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  en utilisant les sources de plasma ICP et RF-ICP [81]. Les températures de refroidissement ont été variées entre 5° et 24 °C. Les auteurs ont démontré, que la température du substrat diminue quand la pression utilisée pendant la gravure augmente. Cette diminution de température en fonction de la pression dépend à la fois de la puissance et de la source de plasma utilisée. Pour une pression donnée, quand la puissance ICP et/ou RF augmente, la température du wafer augmente également. Par conséquent, on remarque la température du wafer durant la gravure était quasiment constante autour de 100°C et ce indépendamment de la température de refroidissement utilisée.

Les résultats obtenus durant ces quatre séries d'essais nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la température de refroidissement du support sur les vitesses de gravure et par conséquent, sur le profil des structures obtenus après la gravure. Bien que les valeurs de vitesses de gravure varient peu dans la plage de température considérée durant nos essais, cette variation devient plus significative lorsque les périodicités sont micro et submicroniques ainsi que pour les petits motifs. Parallèlement, la variation de vitesses de gravure dépend aussi de la périodicité et de la taille du motif initial. Il est donc difficile de dire pour les périodicités submicroniques quelle est l'influence dominante sur la vitesse de gravure.

### 5.3.3 Puissance RF

Nous avons étudié l'effet de changement de la puissance de la source RF utilisée pour la gravure sur les structures obtenues. Cette étude a été menée pour différentes périodicités, temps de gravure et températures. Dans un premier temps, nous avons varié la puissance entre 50 et 200 W pour la gravure de trois échantillons provenant d'un même substrat de 4  $\mu\text{m}$  de périodicité. Les résultats de la gravure sont présentés sur la Figure 83. Les plots obtenus après 5 min de gravure avec la puissance de plasma de 50 W ont atteint une hauteur de 520 nm, tandis qu'à une puissance de 90 W, les plots mesuraient 810 nm (Figure 83 a et b, respectivement). L'augmentation de la puissance provoque une plus forte accélération des ions, qui sont responsables de la gravure physique. Puisque les ions sont plus accélérés la vitesse verticale de gravure augmente.

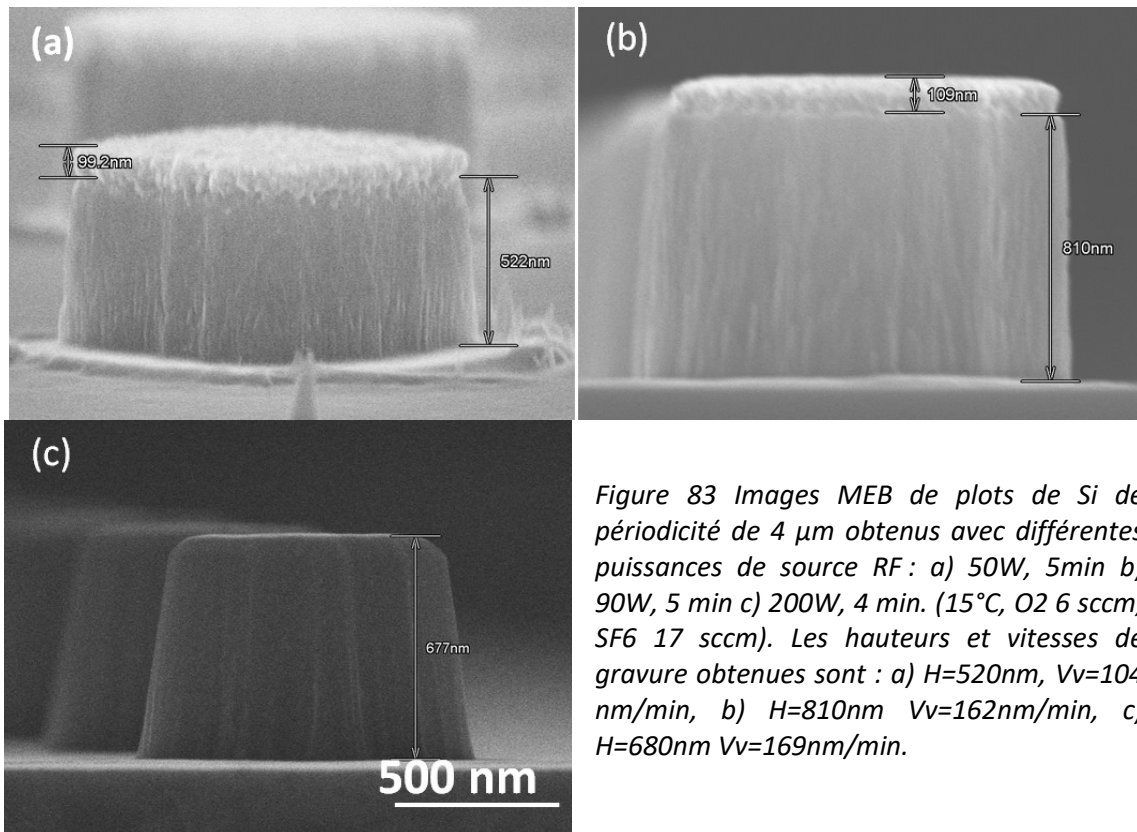


Figure 83 Images MEB de plots de Si de périodicité de  $4 \mu\text{m}$  obtenus avec différentes puissances de source RF : a) 50W, 5min b) 90W, 5 min c) 200W, 4 min. ( $15^\circ\text{C}$ ,  $\text{O}_2$  6 sccm,  $\text{SF}_6$  17 sccm). Les hauteurs et vitesses de gravure obtenues sont : a)  $H=520\text{nm}$ ,  $V_v=104 \text{ nm/min}$ , b)  $H=810\text{nm}$   $V_v=162\text{nm/min}$ , c)  $H=680\text{nm}$   $V_v=169\text{nm/min}$ .

Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 83 c, la hauteur des structures obtenue pour un échantillon gravé à 200 W était de 680 nm et le masque a totalement été gravé. Bien que nous ayons limité le temps de gravure à 4 min pour cet essai, la vitesse de gravure verticale était tellement élevée, que le masque a été rapidement consommé et les structures ont été endommagées. Nous ne pouvons donc pas déterminer la vitesse de gravure exacte pour cette structure. Pour la deuxième série d'essais la gravure a été effectuée sur un substrat avec un motif de périodicité de  $3 \mu\text{m}$ . Nous avons fait varier la puissance de plasma et le temps de gravure. Le masque ZnO était d'épaisseur initiale de 150 nm. La gravure d'échantillons (1-3) a été effectuée à 90 W avec de temps de gravure de 2, 5 et 10 min (Figure 84 (a-c)), respectivement. Pour les échantillons (4-6) la puissance était de 200W avec les mêmes temps de gravure (Figure 84 (d-f)). En comparant les plots de Si obtenues pour deux différentes puissances et des temps de gravure (par exemple Figure 43 a et d), nous pouvons constater que l'augmentation de puissance augmente la vitesse de gravure verticale. Lorsque la puissance est plus élevée, on constate en revanche également que le masque est aussi consommé plus rapidement. Après 5 min de gravure, l'épaisseur du masque sur les plots présentés sur la Figure 84 (e) est plus fine que sur les plots de la Figure 84 (b). Lorsque la gravure est poursuivie jusqu'à 10 min (Figure 84 (f)), la consommation plus rapide du masque provoque l'endommagement de la structure en Si.



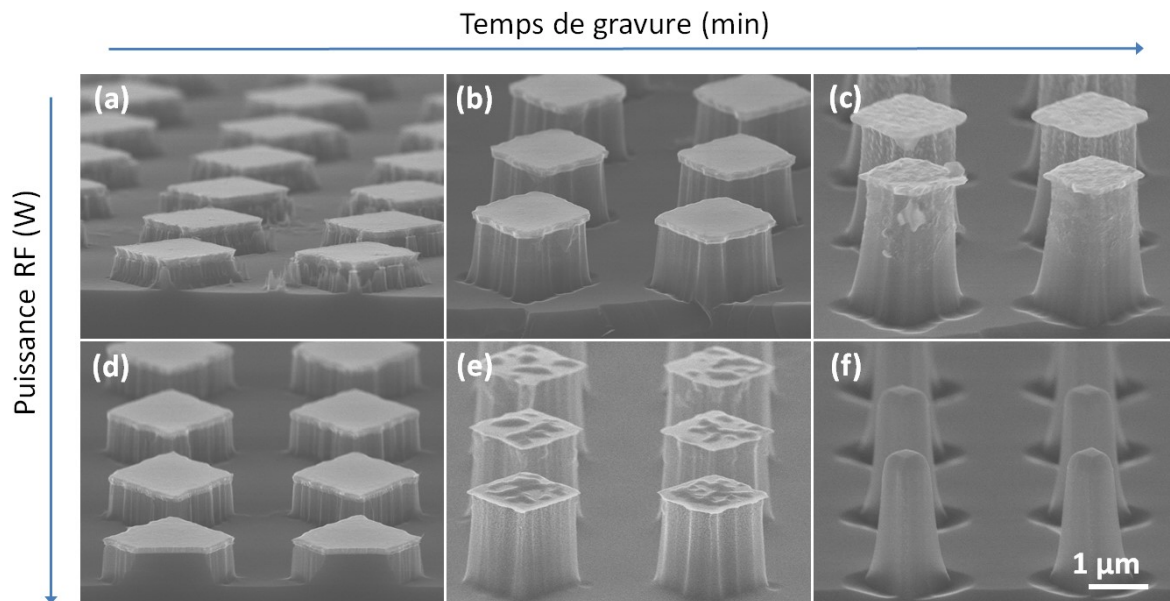


Figure 84 : Images MEB de plots de Si de périodicité de  $3 \mu\text{m}$  obtenus avec différentes puissances de source RF et temps de gravure : (a-c) Puissance plasma de 90 W et temps de a) 2min, b) 5min, c) 10min ; (d-f) Puissance plasma de 200 W et temps d) 2min, e) 5 min, f) 10 min.

La hauteur des structures en fonction du temps après gravure en utilisant différentes puissances est représentée sur la Figure 85 (a). Quand la puissance plasma est de 90 W, la hauteur des plots augmente de façon linéaire avec le temps de gravure. La vitesse de gravure ainsi obtenue est de 222 nm/min. Pour la puissance de plasma de 200 W, la hauteur des structures augmente également avec le temps de gravure de façon linéaire, jusqu'à un temps de gravure de 5 min. Au-delà, les valeurs ne suivent plus cette tendance, puisque la hauteur obtenue pour 10min correspond à une structure sur-gravée où le masque a été consommé complètement. Pour obtenir le temps correspondant à cette hauteur de gravure, nous avons donc extrapolé les données en se limitant aux valeurs obtenues jusqu'à 5 min de gravure (Figure 85a, en pointillés). Grâce à cela, nous avons pu calculer une vitesse de gravure de 319 nm/min. Nous pouvons aussi remarquer, que la hauteur obtenue pour 10 min de gravure correspond à la hauteur théorique qui pourrait être obtenue après seulement 7 min de gravure.

De la même façon nous avons tracé les courbes correspondant à la consommation du masque durant la gravure (Figure 85 (b)). Pour la puissance de plasma de 90W, la vitesse de gravure du ZnO était de 4,8 nm/min. Pour la puissance de plasma de 200W, nous avons fait une extrapolation de données de la même manière que pour la hauteur de plots. La pente de la droite ainsi obtenue donne une vitesse de gravure du ZnO, qui est dans ce cas de 21 nm/min. Nous obtenons aussi un temps de gravure maximal de 7 min limité par l'épaisseur du masque de ZnO.

En prenant en compte les vitesses de gravure verticales de Si et ZnO, nous avons obtenu la sélectivité pour chaque condition de gravure. Pour la puissance de plasma de 90W la sélectivité ZnO:Si obtenu

est de 46 :1. L'augmentation de la puissance jusqu'à 200 W provoque une diminution de la sélectivité à 15:1.

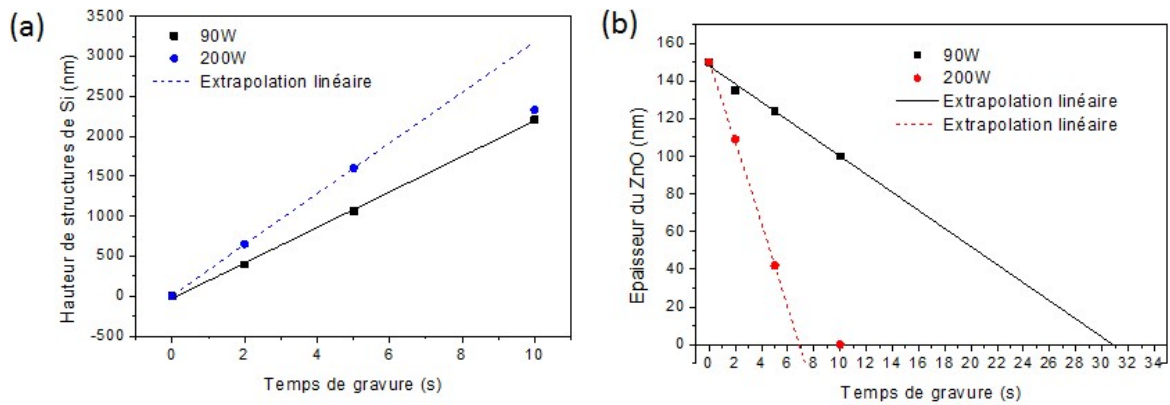


Figure 85 : Etude a) de la hauteur des structures et b) de l'épaisseur de ZnO en fonction du temps de gravure pour deux puissances RF 90W et 200W. On observe pour la puissance de 90W un comportement linéaire alors que pour une puissance de 200W une saturation apparaît. Une extrapolation linéaire permet d'obtenir les temps maximums de gravure et ainsi la hauteur maximale des structures.

Les calculs de la sélectivité prennent en compte uniquement la vitesse de gravure verticale. Cependant, l'épaisseur du masque n'est pas un facteur unique, qui limite la hauteur maximale de structures. Comme nous l'avons déjà vu le diamètre du motif initial joue également un rôle quand la vitesse de gravure latérale est élevée. Quand la puissance du plasma augmente, la consommation latérale du masque augmente aussi. Pour la puissance de plasma de 200W, la vitesse de gravure latérale du ZnO est de 50 nm/min. Un motif de ZnO de 2 $\mu$ m de diamètre environ, est gravé latéralement après 22 min. En revanche, l'épaisseur du ZnO est complètement réduite à zéro après 7min de gravure (21 nm/min). Cela donne le temps maximal de gravure dans ces conditions. La hauteur de plots mesurés après 10min de gravure (2,3  $\mu$ m) ne correspond pas à la hauteur maximale pouvant être atteinte, le masque ayant déjà été consommé. Une extrapolation linéaire permet de déterminer cette hauteur maximale. On trouve ici une valeur supérieure à 3  $\mu$ m. Pour la puissance de plasma de 90W la vitesse de gravure verticale du masque est moins élevée (4,8 nm/min). Nous obtenons donc pour cette vitesse un temps de gravure max de 31min. Néanmoins, la vitesse de gravure latérale est de 40nm/min, ce qui limite en fait le temps maximal de gravure à 24min. La hauteur maximale des structures qu'il est possible d'obtenir dans ces conditions est alors de 5,2  $\mu$ m et est limitée en priorité par la taille du motif initial.

### 5.3.3.1 Puissance et température

En continuant l'étude sur l'influence de la puissance plasma sur le profil des structures, la gravure a été effectuée à une température de 25°C pour les puissances plasma de 90W et 200W (Figure 86 b et

d). Nous avons comparé les résultats de cette étude avec des résultats obtenus durant la gravure à 15°C pour les mêmes puissances (Figure 86 a et c). Nous comparons les vitesses de gravure pour les essais effectués durant 5 min pour une puissance de 200W et durant 10min pour une puissance de 90W.

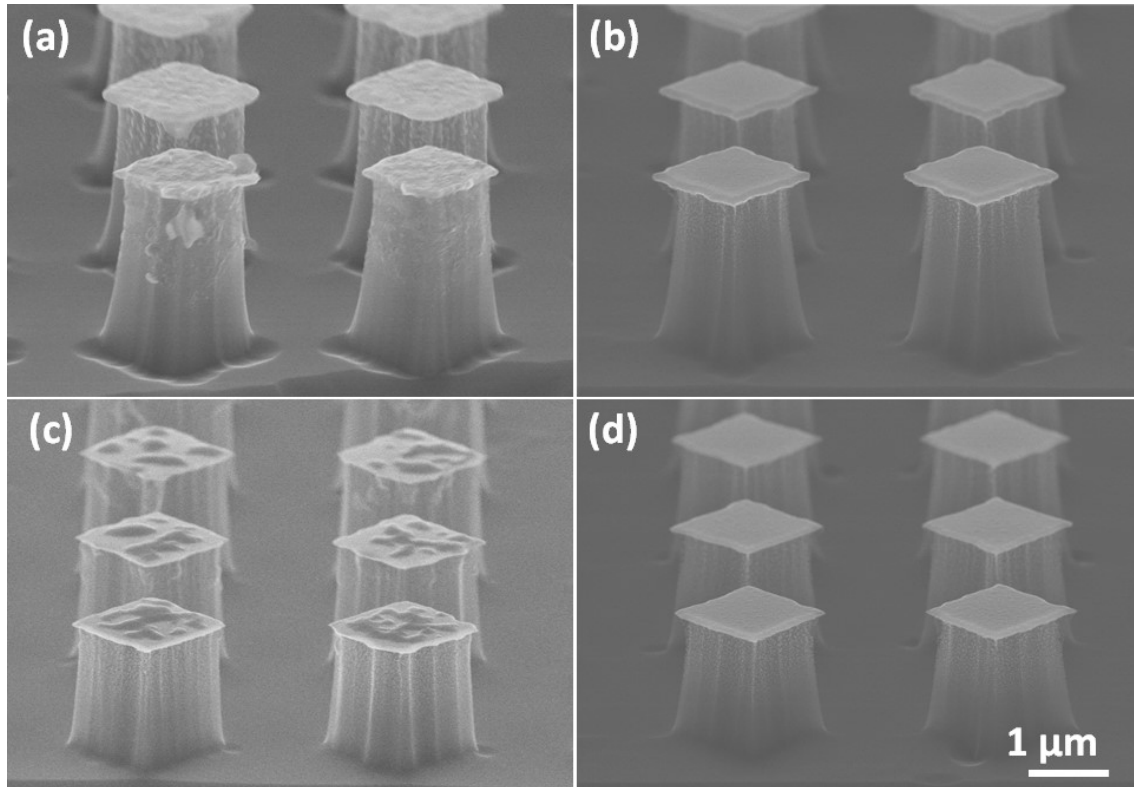


Figure 86 : Images MEB de plots de Si de périodicité de 3  $\mu\text{m}$  obtenus après la gravure avec différentes températures et différentes puissances plasma. Les conditions de gravure : (a-b) 90 W (10 min) à la température de : a) 15 °C, b) 25 °C et (c-d) 200 W (5min) à la température de : c) 15 °C, b) 25 °C.

La vitesse de gravure verticale a été calculée en prenant en compte la hauteur des structures et le temps de gravure. La vitesse latérale de gravure prend en compte la largeur initiale du motif et la largeur de la structure au sommet. L'augmentation de la température de gravure de 15 à 25 °C permet une légère augmentation de la hauteur des structures, mais la vitesse de gravure verticale du Si n'augmente pas de façon significative (<2%). Nous retrouvons les mêmes valeurs de vitesse de 224 nm/min pour 15°C et de 228 nm/min pour 25°C quand la puissance de plasma est de 90W. Pour la puissance de 200W la vitesse de gravure verticale reste la même pour les deux températures (330 nm/min). Contrairement à la gravure verticale du Si, la vitesse de gravure dans la direction horizontale varie beaucoup avec la température. Ce changement est plus important quand la puissance est plus élevée. Pour la puissance plasma de 90 W la vitesse de gravure latérale augmente de 25% (de 40 à 50

nm/min) avec l'augmentation de température de 15°C à 25 °C. Quand la puissance plasma est de 200W, la vitesse latérale augmente avec la température de 29% (de 68 à 88 nm/min).

Le changement de température dans la plage étudiée n'a pas d'influence sur la vitesse de gravure du ZnO. Le masque est consommé plus rapidement, aussi bien dans la direction verticale qu'horizontale, lorsque la puissance de plasma est plus élevée. Le degré d'anisotropie ou l'angle d'inclinaison des parois ne change pas (83°). Les vitesses  $V_v$  et  $V_h$  de ZnO varient très peu, dans l'erreur de mesure de l'épaisseur. Pour 90W  $V_v$  augmente de 5 à 5,5 nm/min donc 10% (15-25 °C) et pour 200W diminue de 21 à 20 nm/min donc 5%)

La puissance du plasma joue sur le comportement des ions chimiquement inertes. Quand la puissance augmente les ions sont plus accélérés, dû au changement du potentiel. Plus proche de la surface, existe un champ électrique perpendiculaire à la surface, les ions qui s'y trouvent prennent la même direction. La vitesse plus élevée des ions fait, qu'au moment de leur collision avec la surface, l'énergie transmise dans le matériau gravé est aussi plus élevée. La gravure est alors principalement physique et est plus accélérée dans la direction verticale. Cependant, avec l'augmentation de la puissance, plus d'ions rentrent en collisions entre eux ou rebondissent sur la surface de l'échantillon. Cela change leur direction et peut influencer les directions dans laquelle la gravure sera poursuivie. Nous observons, que pour les petites périodicités, plus la structure est haute, plus elle risque d'être endommagée par les ions rebondissant. Pour cela nous observons également une augmentation de la vitesse de gravure latérale quand la puissance augmente.

### **5.3.3.2 Périodicité et taille du motif**

Durant les études précédentes sur l'influence des différents paramètres de gravure sur la vitesse de gravure et le profil des structures, nous avons remarqué un changement en fonction de la taille du motif et de la périodicité. Nous allons revenir sur cet effet pour mieux comprendre quelle influence a la périodicité du motif sur le résultat de la gravure. Nous comparons les structures de différentes périodicités obtenues dans les mêmes conditions de gravure. La Figure 87 présente les structures de périodicité 4 $\mu$ m, 3 $\mu$ m, 670 nm et 500 nm (a-d, respectivement) obtenues après la gravure RIE. La puissance plasma était de 90W, la pression de la chambre de 4 mTorr et le flux de gaz SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> était de 17/6 sccm respectivement. La température de gravure a été fixée à 15 °C et le temps de gravure à 5 min à l'exception de la structure de périodicité de 500nm pour laquelle le temps de gravure a été réduit à 4 min.

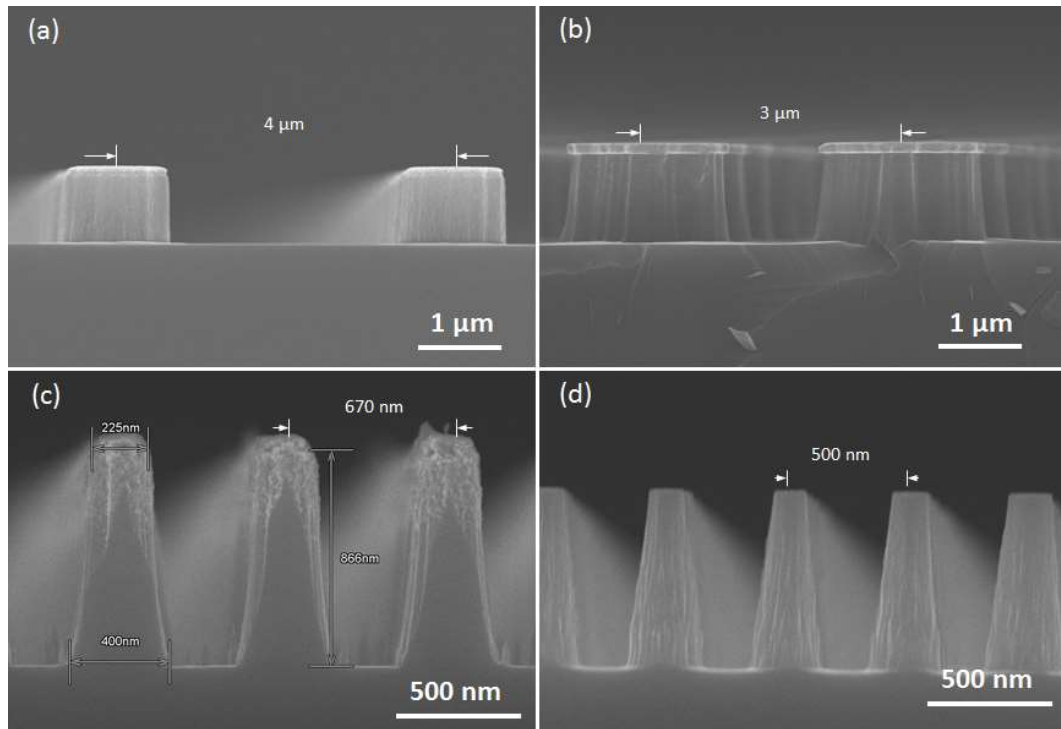


Figure 87 : Images MEB de structures de Si obtenues après gravure en utilisant une puissance de 90W (à 15°C) pour différentes périodicités respectivement a) 4 $\mu$ m (5min), b) 3 $\mu$ m (5min), c) 670nm (5min) et (d) 500nm (4min). Entre parenthèses le temps de gravure.

Dans ces conditions nous obtenons la plus grande vitesse de gravure pour la périodicité de 3  $\mu$ m (208 nm/min) et la vitesse la plus faible pour la périodicité de 4  $\mu$ m (163 nm/min). Pour les périodicités submicroniques, la vitesse de gravure augmente quand la période diminue. Ainsi pour la périodicité de structures de 670 nm nous obtenons une vitesse de 173 nm/min et pour 500 nm, la vitesse est de 177 nm/min. Ce dernier résultat est une estimation de vitesse minimale, puisque le masque étant déjà consommé, nous ne pouvons pas connaître la hauteur maximale de cette structure.

Les résultats similaires ont été obtenus, quand la puissance de gravure a été augmentée jusqu'à 200 W (Figure 88). Dans ce cas nous obtenons la plus grande vitesse pour la périodicité de 3  $\mu$ m (330 nm/min) et la plus faible pour 4 $\mu$ m (175 nm/min), tandis que pour la périodicité de 1  $\mu$ m la vitesse de gravure était de 260 nm/min. En comparant les résultats obtenus nous n'avons pas trouvé de relation entre la périodicité et la vitesse de gravure.

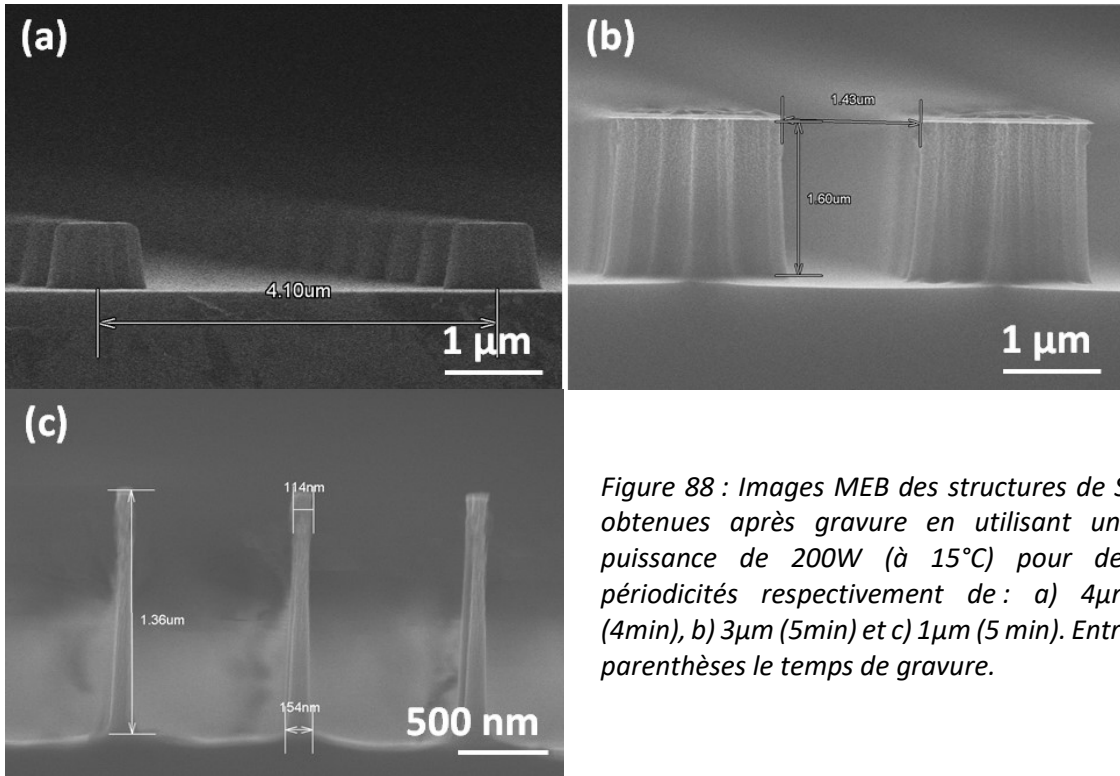


Figure 88 : Images MEB des structures de Si obtenues après gravure en utilisant une puissance de 200W (à 15°C) pour des périodicités respectivement de : a) 4μm (4min), b) 3μm (5min) et c) 1μm (5 min). Entre parenthèses le temps de gravure.

Le Figure 89 et Figure 90 présentent les résultats de gravure de structures de périodicité de 2 et 1 μm, respectivement. Les mêmes conditions de gravure ont été utilisées (90W, 4 mTorr, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> : 17/6 sccm).

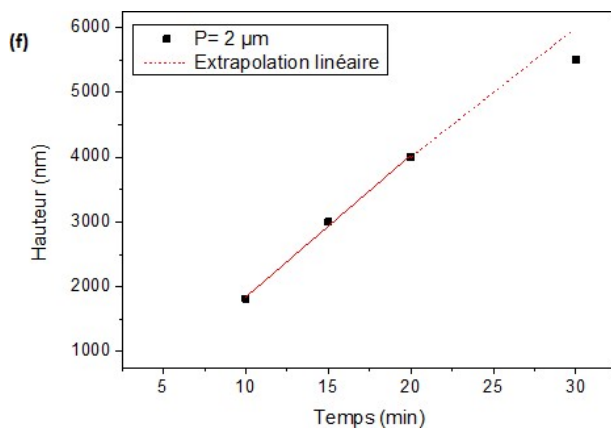
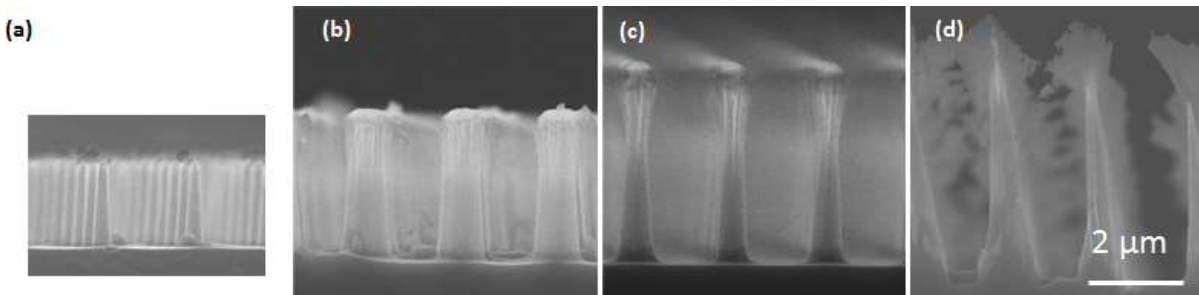


Figure 89 : Images de structures de périodicité de 2 μm gravées avec différents temps de gravure de a) 10min, b) 15min, c) 20 min, d) 30 min, f) La hauteur de structures en fonction du temps de gravure.

Nous avons mesuré la hauteur des structures en fonction du temps de gravure. Dans le cas de structures de périodicité de  $2\mu\text{m}$ , la gravure a été effectuée sur quatre différents substrats, dont la taille initiale de motif variait entre a)  $680\text{ nm}$ , b) et c)  $945\text{ nm}$ , d)  $1182\text{ nm}$ .

Nous avons constaté que la vitesse de gravure pour les motifs de même taille initiale (b et c) était comparable,  $194$  et  $200\text{ nm/min}$ , respectivement. Pour les plus petits motifs (a) nous obtenons la vitesse de gravure de  $181\text{ nm/min}$  et pour le motif le plus grand (d) nous estimons une vitesse minimale de  $183\text{ nm/min}$  (en raison du masque totalement consommé). Néanmoins, l'augmentation de la vitesse de gravure due de l'augmentation de la taille du motif  $40\%$  (entre a) et b)) n'est seulement que de  $7\%$  pour cette périodicité.

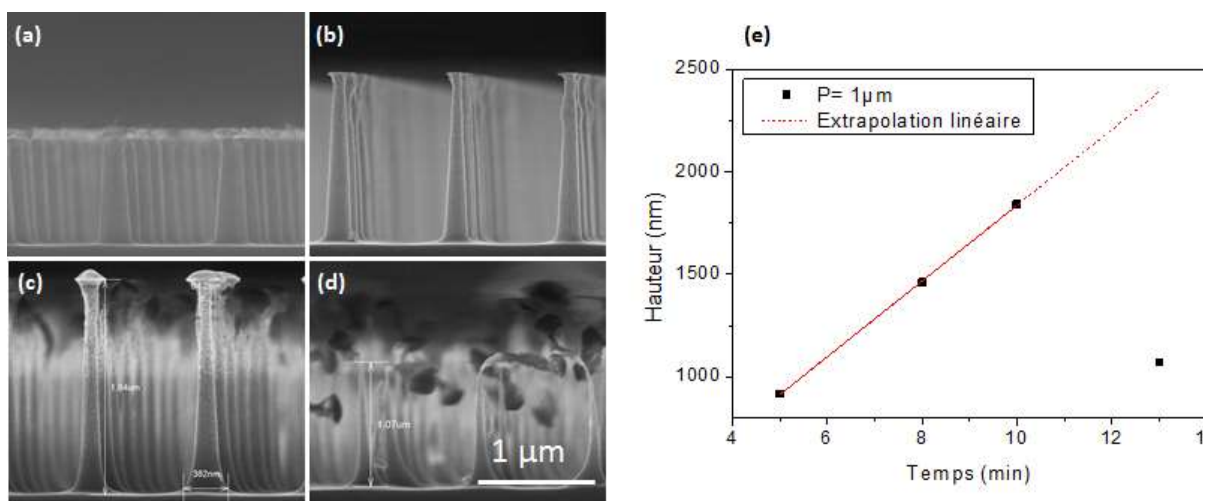


Figure 90 : Images de structures de périodicité de  $1\mu\text{m}$  gravées avec différents temps de gravure d'a) 5 min, b) 8 min, c) 10 min, d) 13 min (la structure est surgravé) ; f) La hauteur de structures en fonction du temps de gravure.

Dans le cas de structures de périodicité de  $1\mu\text{m}$  les quatre essais de gravure ont été effectués sur le même substrat (diamètre initial du motif  $400\text{ nm}$ ), dans les mêmes conditions de gravure ( $90\text{ W}$ ,  $4\text{ mTorr}$ ,  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  :  $17/6\text{ sccm}$ ). La mesure de la hauteur des structures montre une augmentation linéaire avec le temps de gravure. La vitesse de gravure calculée pour les structures a, b et c, donne les valeurs similaires  $183$ ,  $183$  et  $184\text{ nm/min}$ , respectivement.

L'étude de vitesse de gravure en fonction de la taille du motif a été effectuée sur une série d'échantillons de périodicité de  $500\text{ nm}$  dans les mêmes conditions de gravure ( $90\text{ W}$ ,  $4\text{ mTorr}$ ,  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  :  $17/6\text{ sccm}$ ) et un temps de gravure compris entre  $3$  et  $5\text{ min}$ .



Les images de structures après la gravure de cinq échantillons (a-e), dont le diamètre du motif initial variait entre a) 200 nm et e) 300 nm sont présentés sur la Figure 91 ainsi que les motifs initiaux (images insérés).

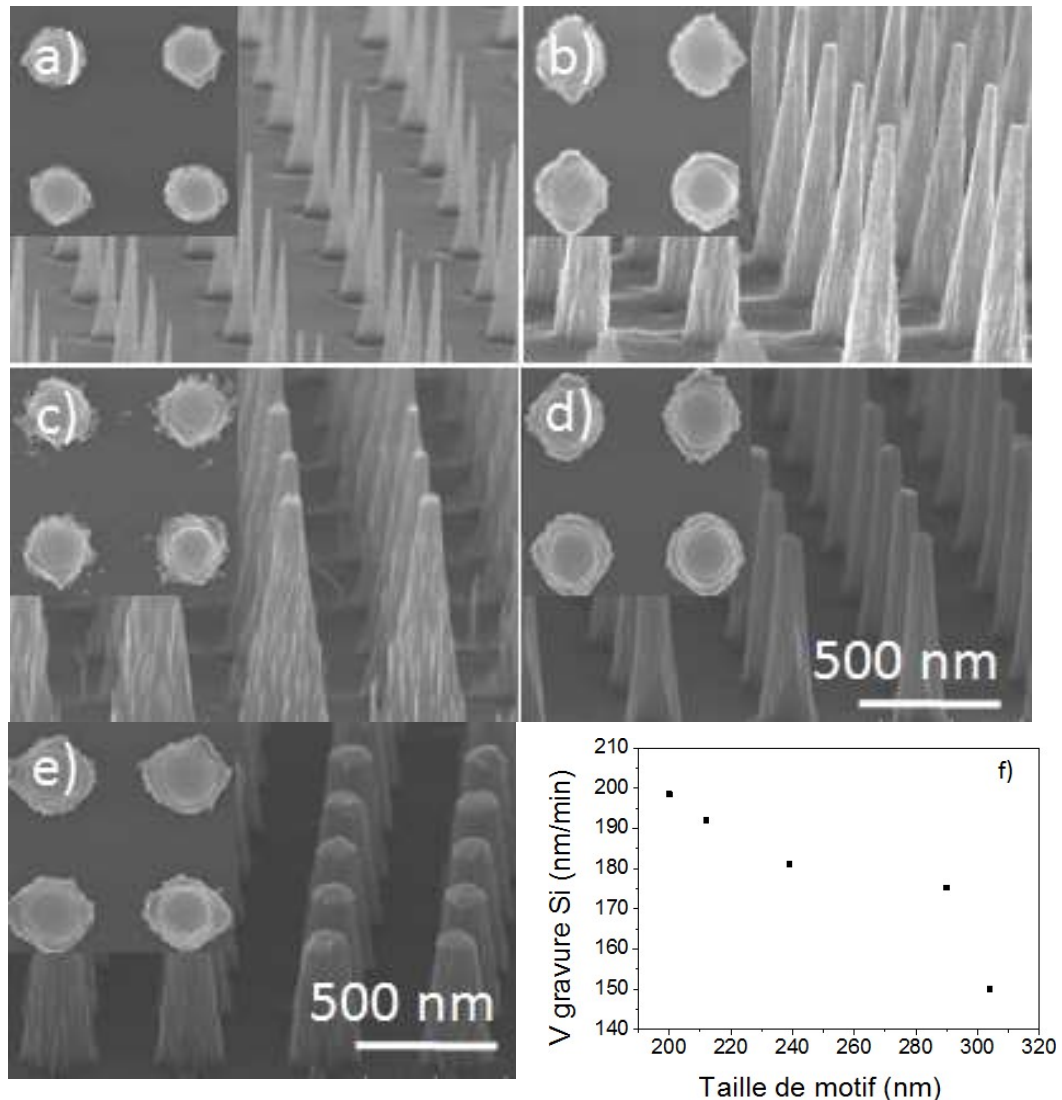


Figure 91 : Structures de périodicité de 500 nm gravées dans les mêmes conditions avec un diamètre de motif initial et un temps de gravure différents de: a) 212 nm (4min), b) 212 nm (5 min), c) 239 (5 min), d) 290 nm (4 min), d) 300 nm (3min), f) Vitesse de gravure en fonction de la taille du motif.

Comme présenté sur le graphe dans la même figure, les structures ayant un motif initial plus petit (200 nm) sont gravés plus rapidement (199 nm/min) tandis que les motifs plus grand (300 nm) sont gravés plus lentement (150 nm/min). L'influence de la taille du motif sur la vitesse de gravure dans le cas de structures de périodicité submicroniques est beaucoup plus remarquable, que dans le cas des périodicités microniques. Quand la taille initiale des structures diminue de 30%, la vitesse de gravure augmente de 33%.



Nous avons effectué trois essais de gravure pour un substrat de périodicité de  $1\mu\text{m}$  avec une taille initiale de structures de  $300\text{ nm}$  dans les conditions suivantes :  $200\text{ W}$ ,  $4\text{ mTorr}$ ,  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  :  $17/6\text{ sccm}$ . Les résultats présentés sur la Figure 92 montrent que la hauteur des structures augmente de façon linéaire avec le temps de gravure. La vitesse de gravure varie de façon non significative  $270$ ,  $285$  et  $296\text{ nm/min}$  pour des temps de gravure de  $2\text{ min}$ ,  $3,5\text{ min}$  et  $5\text{ min}$ , respectivement. Néanmoins l'augmentation de la puissance plasma a permis d'éliminer la contribution de la gravure latérale de façon considérable. Bien qu'après  $5\text{ min}$  de gravure le masque soit consommé totalement, nous obtenons des structures avec un profil droit (Figure 92c), dont le sommet atteint une taille de  $8\text{ nm}$  environ. Ce sont les plus petites structures obtenues.

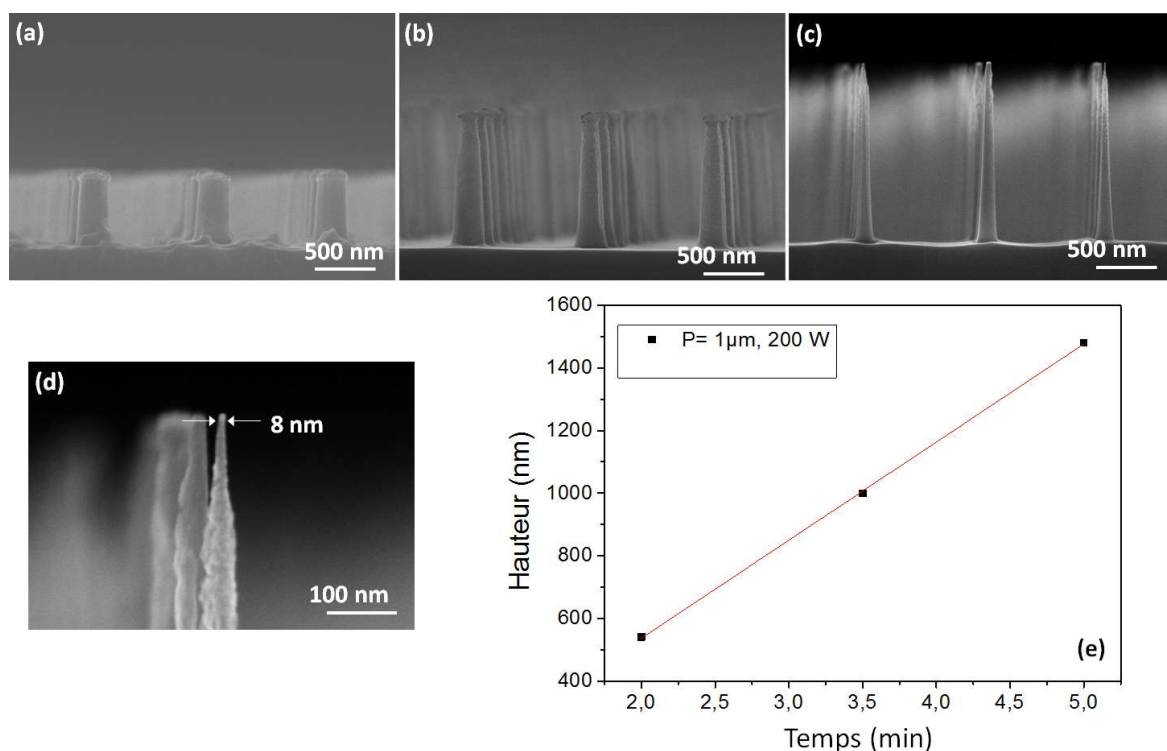


Figure 92 Structures de périodicité de  $1\mu\text{m}$  gravés dans les mêmes conditions avec un temps de gravure de : a)  $2\text{ min}$ , b)  $3,5\text{ min}$  et c)  $5\text{ min}$ . d) zoom sur le sommet de structure (c) ; e) Hauteur des structures en fonction du temps de gravure.

Cette étude a démontré que la vitesse de gravure verticale varie en fonction de la périodicité de structures et de la taille du motif initial. Pour les motifs de même périodicité et taille comparable la vitesse de gravure reste la même. Dans le cas des périodicités submicroniques cette variation est beaucoup plus grande. La taille du motif est donc un paramètre important dans le cas de la gravure de structures submicroniques.

### 5.3.4 Gravure RIE-ICP

La gravure ICP a été utilisée pour réaliser des structures de type « clous », dans le but d’obtenir les surfaces superhydrophobes et omniphobes [122]. La gravure ICP, basé sur des mécanismes chimiques, permet de réaliser une gravure isotrope du silicium, en étant à la fois très sélective par rapport au masque. La Figure 93 (a-d) présente les structures obtenues après gravure RIE-ICP. Les conditions sont les suivantes : puissance de source RF =20 W, ICP =340 W, 0 °C, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> :17/6 sccm. On obtient des piliers en silicium avec les parois inclinés et un plateau en ZnO. La vitesse de gravure verticale du Si était de : a) 530 et c) 559 nm/min et la vitesse de gravure latérale de : a) 126 et c) 225 nm/min, pour des temps de gravure de 1 et 2 min, respectivement. Après la gravure le masque ZnO n’a pas changé d’épaisseur, nous obtenons donc une sélectivité de 559 pour ce procédé.

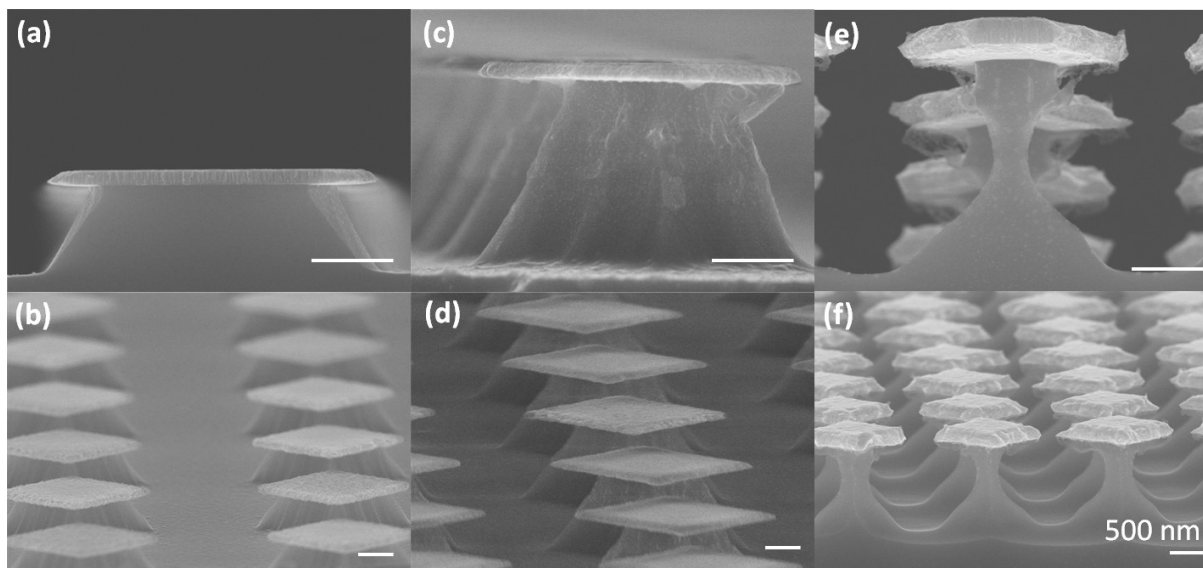


Figure 93 : Structures de type « clous » (a-d) Structures réalisées par gravure RIE-ICP après un temps de gravure de (a,b) 1min, (c-d) 2min ; (e-f) Structures réalisées par une gravure en trois étapes.

En s’appuyant sur un procédé proposé dans la littérature [122], nous avons fabriqué un deuxième type de structures par une gravure en trois étapes. Premièrement, le motif a été gravé par RIE (90W, 4 mTorr, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> : 17/6 sccm, 15 °C, 2 min), puis la surface a été couverte par une résine (SPR 220, 100 nm). Une deuxième étape de gravure (RIE, 1min) a été utilisée pour graver la résine sur les surfaces horizontales, les parois restant protégés par la résine. La troisième étape de gravure (RIE-ICP, 1min) a permis d’obtenir les structures de type « clous ». Les propriétés de mouillabilité de ces surfaces seront étudiées dans le prochain chapitre.

## 5.4 Conclusion

En conclusion un nouveau procédé à base de masque de ZnO a été proposé et développé. Le procédé permet d'obtenir des micro/meso et nanostructures de silicium. Grâce à la combinaison de techniques de lithographie interférentielle et la gravure RIE, il a été possible de contrôler la taille et l'emplacement des structures. Nous avons obtenu des structures à grand rapport de forme, allant jusqu'à 15 pour les nano-piliers. Les plus grandes sélectivités du masque envers le silicium ont été obtenues en fonction de la taille du motif, allant de 27 pour les nanostructures et jusqu'à 100 pour les macrostructures. Pour ces dernières structures, une gravure de Si a été réalisée jusqu'à une profondeur de 30  $\mu\text{m}$  à travers d'un wafer de Si. La réalisation de nanofils est possible par cette voie qui a nécessité de développer un protocole de gravure spécifique en plusieurs étapes, combinée avec une étape d'oxydation et dissolution de l'oxyde des nanofils de l'ordre de 10 nm. Pour atteindre des dimensions nanométriques un travail plus spécifique serait nécessaire.

Les structures obtenues ont été réalisées dans le cadre d'une étude sur la fonctionnalisation de surface pour la réalisation des matériaux luminescents ainsi que études sur la mouillabilité et le contrôle des propriétés thermiques de méso et nanostructures. L'ensemble des études est présenté dans le Chapitre 6.

## Chapitre 6.

# Fonctionnalisation de silicium structuré et validation multifonctionnelle

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes voies de valorisation des substrats Si nanostructurés obtenus, en commençant par le dépôt de Si amorphe.

### 6.1 Fonctionnalisation par dépôt de Si amorphe

Le dépôt de Si amorphe (a-Si) sur la surface structurée de Si cristallin (c-Si) a été réalisé au LRN comme initialement prévu dans le cadre du projet SYNAPSE. Avant le dépôt, les substrats structurés ont été traités par une solution de fluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique pour enlever la couche d'oxyde natif (SiO<sub>x</sub>) pendant 5min. Le dépôt a été réalisé de façon uniforme sur les substrats de Si dopé « n » (Phosphore, résistivité < 0,005 Ω cm) dans un électrolyte liquide ionique de SiCl<sub>4</sub> (0.1 M) et 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide à une température de 50 ° C avec un potentiel appliqué de -2.8 V (vs. Pt). Pour le dépôt nous avons utilisé deux substrats structurés de c-Si avec une périodicité de 1µm et hauteur de structures de 2 µm. Le temps de dépôt était de 5min (SYN 39) et de 10min (SYN 40). La Figure 94 présente le substrat structuré SYN 39 avant le dépôt (a) et après le dépôt de a-Si dans différentes zones de l'échantillon (b, c, d). Comme le montre la figure, nous avons obtenu une structure de type cœur – coquille, le cœur étant constitué de c-Si et la coquille étant un dépôt conforme de a-Si sur la surface des structures. L'épaisseur de la couche déposée variait sur toute la surface d'échantillon entre 200 nm au centre d'échantillon (d) et 100nm sur les bords (b).

Nous avons mesuré la photoluminescence de a-Si déposé de façon uniforme sur les structures de c-Si (SYN39 et SYN40), en comparaison avec les plots de a-Si obtenus dans les membranes (cf. chapitre 3.3.1, Figure 42). Pour la mesure de photoluminescence (PL), nous avons utilisé une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (laser He-Cd).

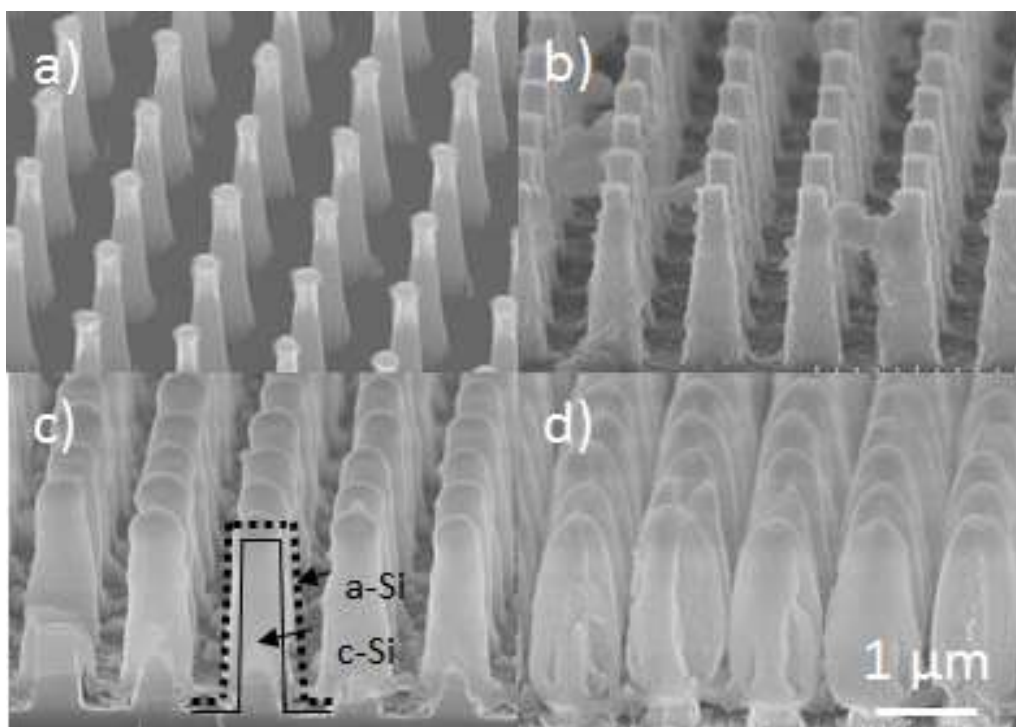


Figure 94 : Images MEB de piliers en Si cristallin de périodicité de  $1\mu\text{m}$  et hauteur de structures de  $2\mu\text{m}$  avant le dépôt de Si amorphe (a) et après le dépôt de Si amorphe dans différentes zones de l'échantillon, (b) au bord, (c) entre le bord et le centre et (d) au centre.

Le spectre de photoluminescence (PL) obtenu est présenté sur la Figure 95, les valeurs de l'intensité ont été multipliées par dix dans les cas des substrats SYN 35, 39 et 40. Les courbes obtenues ont été corrigés en longueur d'onde. Les spectres obtenus pour les substrats SYN 35, 39 et 40 présentent une faible émission, dont le premier pic est large et centré à 400-410 nm (SYN 39 et 40) et à 450 nm (SYN 35). Le substrat SYN 45 présente un large pic de grande intensité autour de 480 nm. Sur les spectres SYN 35, 39 et 40 apparaît un deuxième pic autour de 780 nm (décalé vers 750 nm pour SYN 35) de faible intensité. Le pic autour de 650 nm correspond au deuxième ordre du laser à 325 nm.

Les mesures de PL de nanofils de Si amorphe (diamètre 400-110 nm) obtenus dans les mêmes conditions au LRN ont démontré la présence de ces deux pics à 480 et autour de 780nm. Le pic à 480 nm correspond aux défauts dans l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_x$ ), qui est présent sur la couche de Si-a. L'émission à 780 nm a été attribuée aux recombinaisons radiatives et confinement spatial des porteurs de charge, le confinement étant dû à la structure de Si amorphe issu de l'électrodéposition et non au diamètre des structures [123]. Néanmoins, une influence de taille de structures sur la PL a été observée.

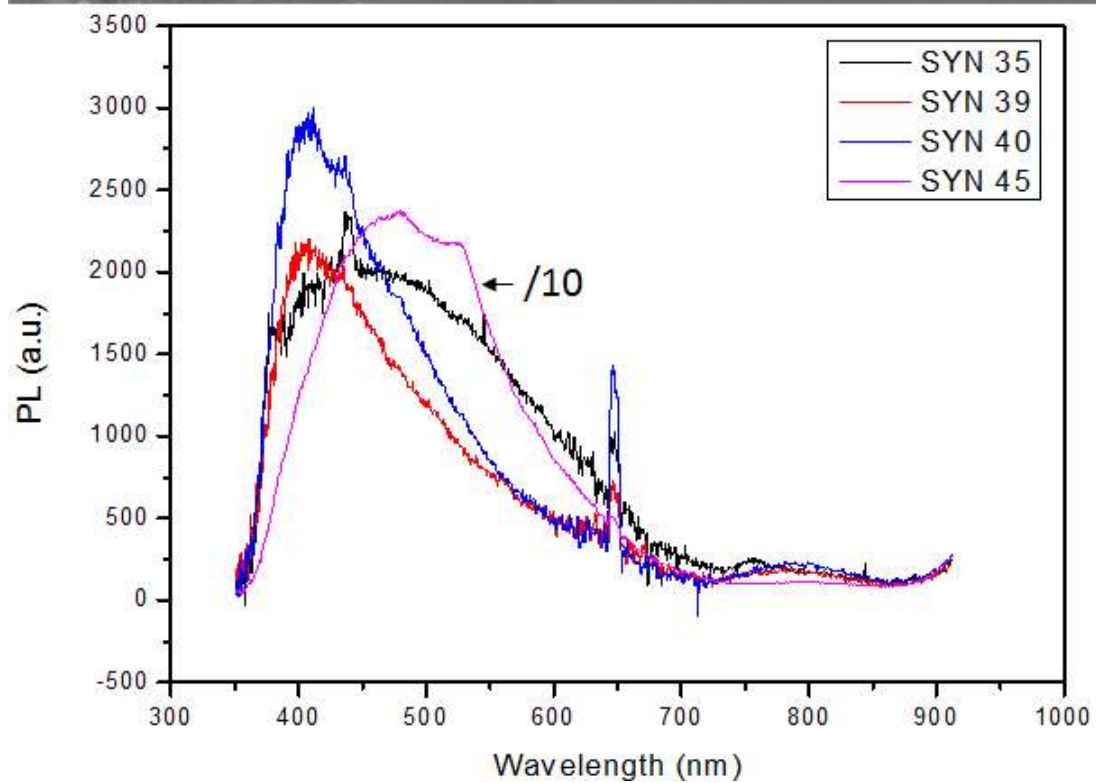
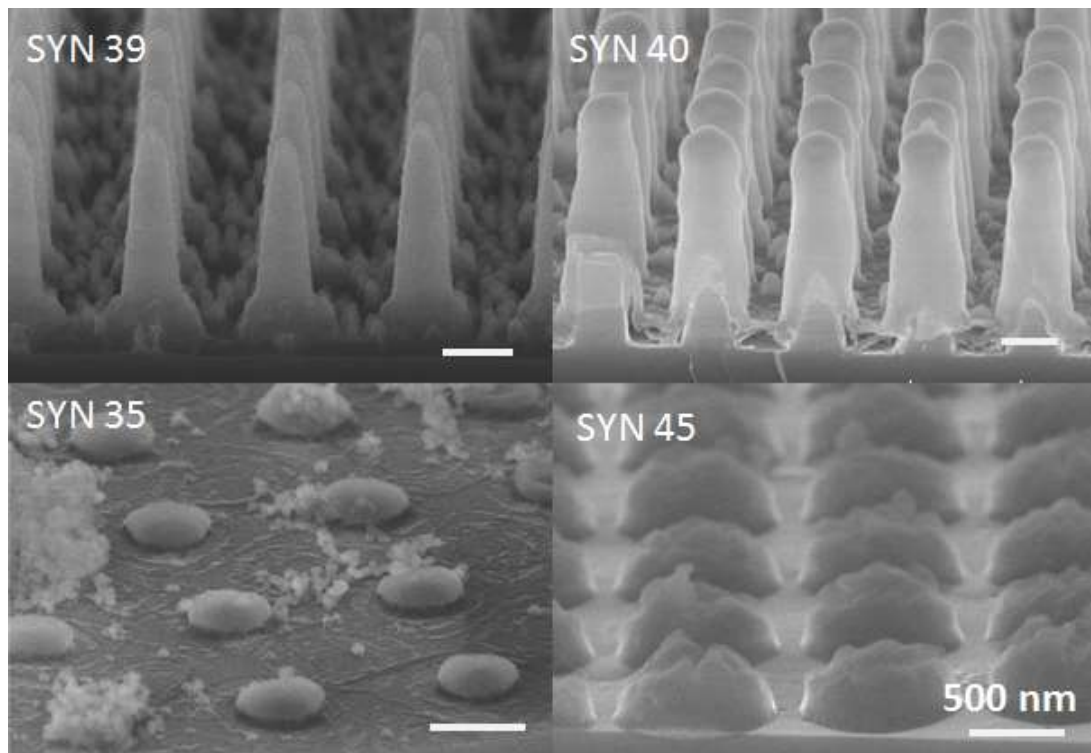


Figure 95 : Spectres de photoluminescence de Si amorphe structurés par lithographie. Les substrats SYN 39 et SYN 40 sont des structures de Si-c/Si-a type cœur-coquille. Les substrats SYN 35 et SYN 45 correspondent aux plots obtenus dans les membranes (cf. chapitre 3.3.2.)

Dans les cas de nos structures, la plus grande intensité a été obtenue entre 400-450 nm pour les plots de Si amorphe de diamètre de 600 nm (SYN 45). Ceci qui peut être lié à la plus grande surface développée d'oxyde présent dans les structures.

Nous avons effectué un rapide traitement HF (5s) dans le but de diminuer la quantité de SiO<sub>2</sub> présent sur la surface des structures SYN 39, SYN 40 et SYN 45. Les spectres obtenus avant et après le traitement HF sont présentes sur la Figure 96.

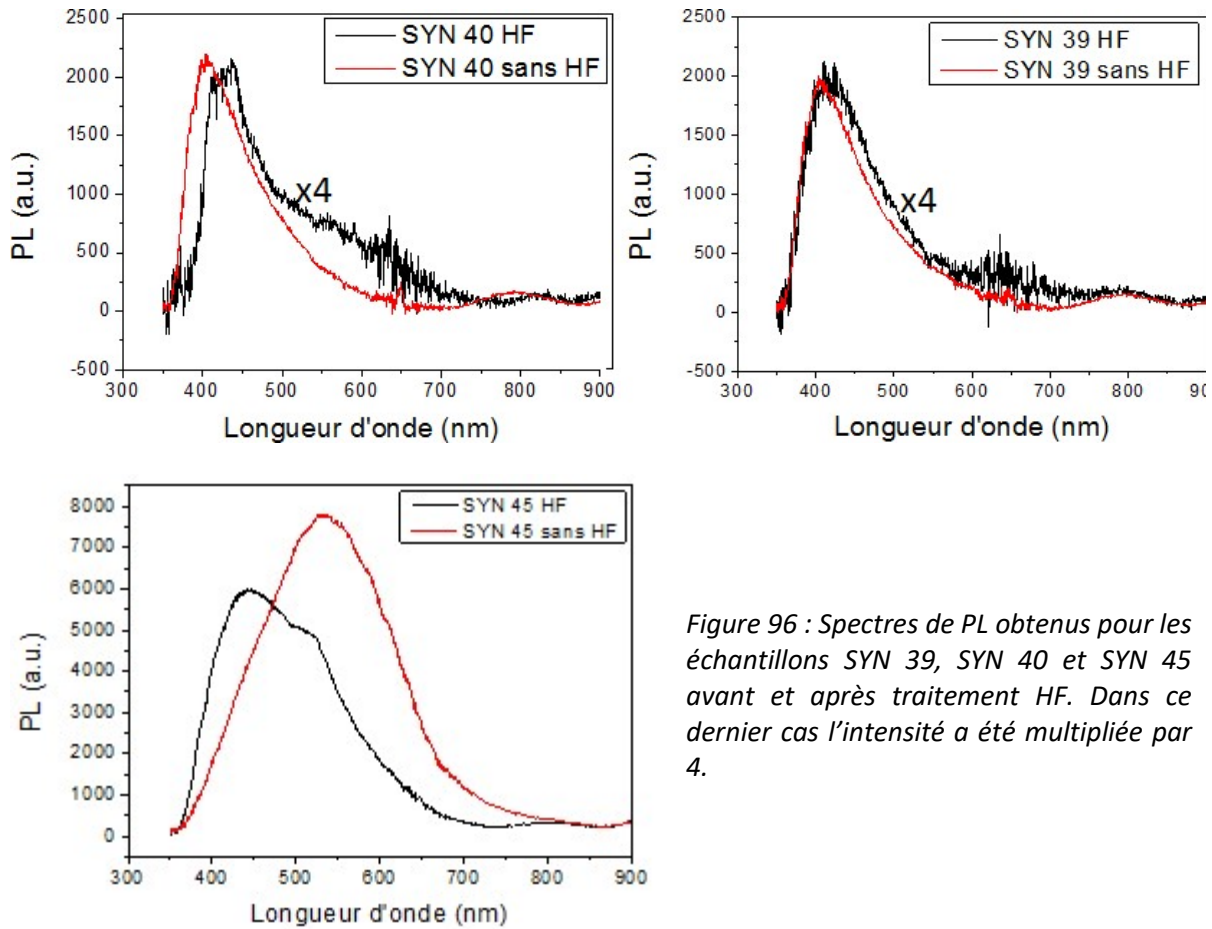


Figure 96 : Spectres de PL obtenus pour les échantillons SYN 39, SYN 40 et SYN 45 avant et après traitement HF. Dans ce dernier cas l'intensité a été multipliée par 4.

Après le traitement HF, dans le cas de SYN 39 et SYN 45, nous observons une diminution des pics à 400 nm et à 780 nm (Figure 96). Cela peut être dû à la diminution de la quantité de SiO<sub>2</sub> mais aussi par la gravure du a-Si dans HF. Une étude à basse température est nécessaire pour confirmer l'origine de l'émission.

## 6.2 Fonctionnalisation par lanthanides

Les complexes macrocycliques des ions de terbium ( $Tb^{3+}$ ) ont été greffés sur la surface de Si structuré dans le but d'apporter la fonctionnalité de photoluminescence. Le greffage des molécules luminescentes ainsi que les mesures de luminescence ont été effectués en collaboration avec l'URCA, par l'ICM. Deux voies de greffage de complexes à la surface du silicium ont été envisagées. La stratégie A consistait à modifier préalablement la surface par des groupes amines et ensuite de greffer les complexes grâce aux groupes carboxyliques [124]. La stratégie B consistait à synthétiser les complexes ayant des groupes  $Si(OEt)_3$  et de les greffer directement à la surface du  $SiO_2$ , présent sur la surface des nanocones [125], [126] (Figure 97). Suite aux différents essais réalisés à l'ICM, la stratégie A s'est avérée la meilleure, tous les substrats ont été fonctionnalisés par ce procédé.

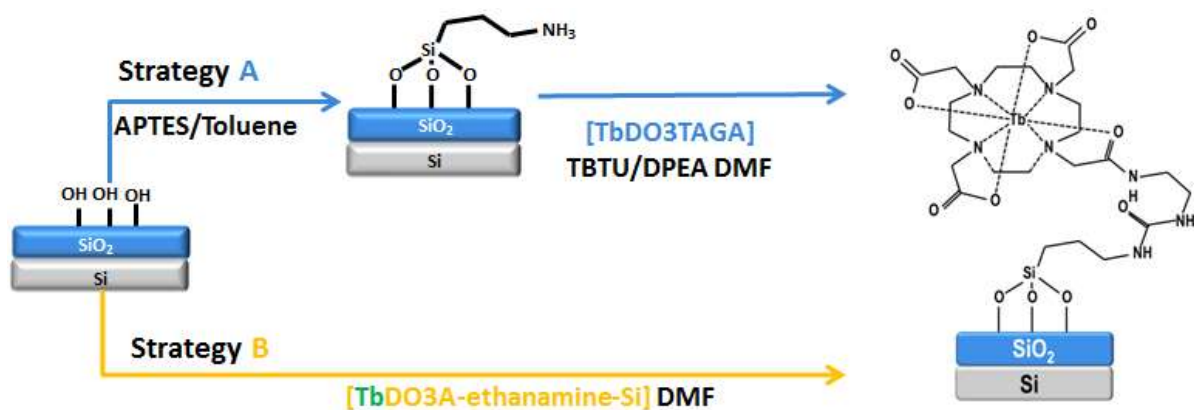


Figure 97 : Les deux stratégies de greffage de complexes de Tb sur la surface de silicium utilisés et développées dans le cadre du projet SYNAPSE.

Les piliers de Si cristallin de périodicité de  $1\ \mu m$  et de hauteur de : a)  $h = 2,4\ \mu m$ , b)  $h = 2,5\ \mu m$ , c)  $h = 2,3\ \mu m$  et d)  $h = 2,6\ \mu m$  sont présentés sur la Figure 98 avant (a, b, c, d) et après fonctionnalisation (images insérées). Après fonctionnalisation les premiers spectres de photoluminescence ont été obtenus à l'ICM en utilisant une longueur d'onde d'excitation de  $230\ nm$  avec un slit de  $20\ nm$ . Les spectres obtenus confirment la présence de complexes greffés sur la surface du Si. Les pics à  $490\ nm$ ,  $546\ nm$ ,  $586\ nm$ ,  $622\ nm$  correspondent aux transitions radiatives d'ions de terbium ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ,  $J=6, 5, 4, 3$ ) avec la plus grande intensité de pic à  $546\ nm$ . Les spectres des différents échantillons montrent des différences d'intensité, ce qui peut être lié à des différences de concentration de molécules à la surface. Néanmoins, nous ne pouvons pas conclure sur l'origine de ces différences, car à ce stade, des études plus spécifiques en microphotoluminescence sont nécessaires pour confirmer l'homogénéité des dépôts.



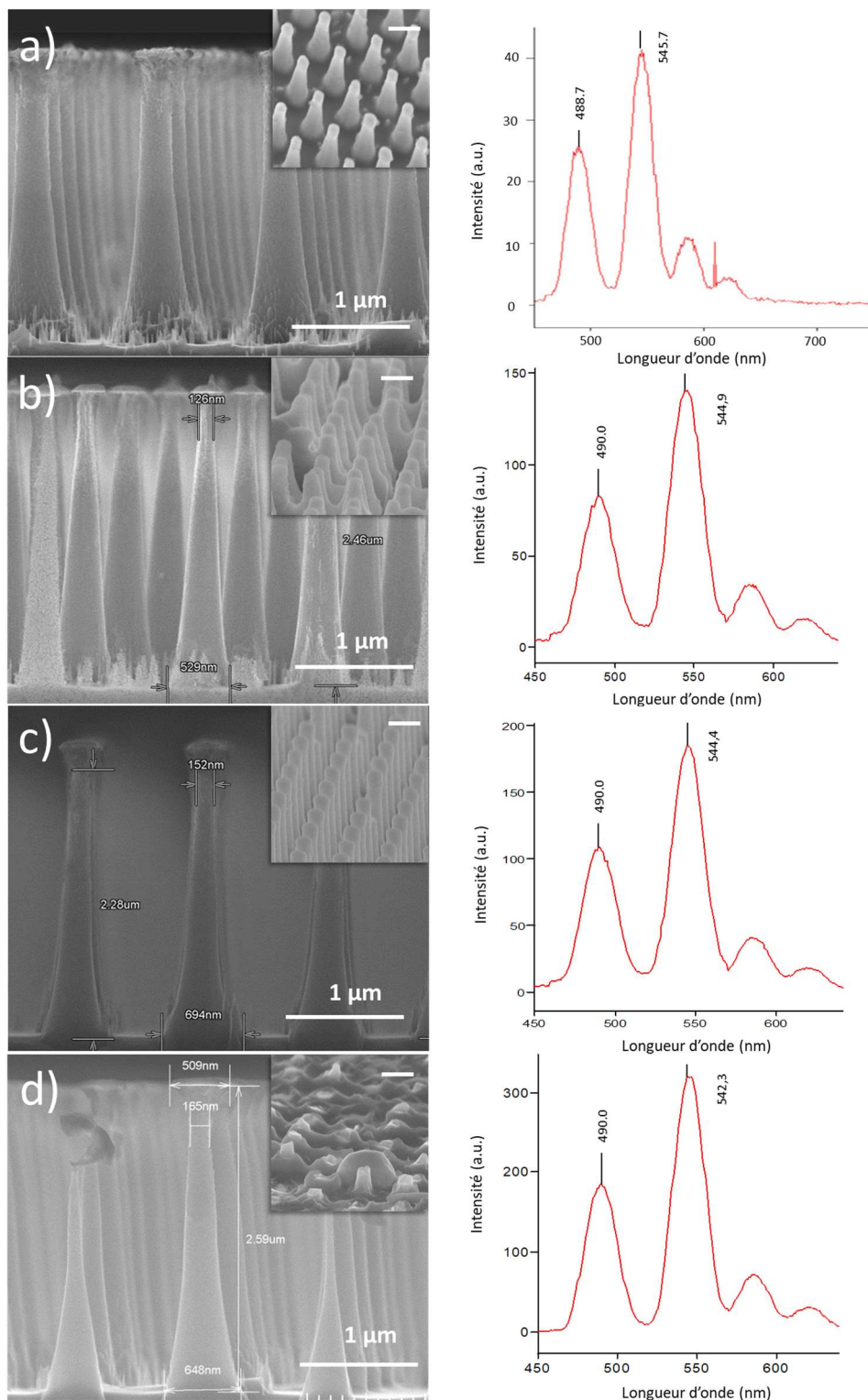


Figure 98 : Nanocones de silicium avant fonctionnalisation (a,b,c,d) et après fonctionnalisation par des complexes macrocycliques de Tb (images insérées). A droite, Les spectres de photoluminescence de complexes macrocycliques de Tb greffés sur la surface de chaque type de nanocones.

Les intensités sont donc non comparables pour les différents échantillons, ce qui est particulièrement vérifié pour b) et c) qui présentent des surfaces développées (internes) comparables. Sur les images MEB obtenues après la fonctionnalisation (images insérées) nous constatons sur la surface de l'échantillon « b » la présence d'agglomérats, tandis que la fonctionnalisation des échantillons « a » et « c » est plus uniforme. L'échantillon « d » présente une intensité plus élevée, néanmoins les structures ont visiblement été cassées.

Si l'étude ici nécessite aussi d'être complétée, la réalisation de nanofils de Si luminescent par greffage chimique a pu être confirmée. Comme pour les membranes, nous nous sommes également intéressés à la formation par dépôt de nanofils de ZnO dans l'objectif ici d'obtenir des hétéro structures.

### 6.3 Fonctionnalisation par dépôt de ZnO

La croissance de nanofils de ZnO sur la surface de Si structuré a été réalisée par technique CBD (chemical bath deposition) développée au L2n (ex : LNIO) par Dr Anisha Gokarna-Barreau. Les résultats présentés ici ont fait l'objet d'une publication [116].

La Figure 99a présente l'image MEB de structures avant la croissance. L'image insérée est la photographie d'un échantillon qui présente un aspect noir mais avec une légère diffraction de la lumière par les structures. Les structures sont de forme conique, de diamètres de 600 nm à la base et de 400 nm aux sommets, distribuées dans un réseau hexagonal de périodicité de 1  $\mu\text{m}$ . Avant la croissance, les structures de Si ont été couvertes par une couche d'accroche formée de grains de ZnO (seed layer). Pour cela une solution d'acétate de zinc dans l'éthanol (0,48 M) a été déposée sur les structures par la technique de « drop coating » puis par spin coating. La couche de seed a été recuite à température de 400 °C durant 5min.

La croissance des nanofils de ZnO a été réalisée par la technique CBD and une solution d'acétate de zinc (0.025M) dissout dans 250 ml d'eau, à laquelle 0,3ml d'hydroxyde d'ammonium a été ajouté. La solution a été ensuite mélangée et portée à 87°C avant l'insertion du substrat. La croissance a été menée durant 15min, à température de 87°C. Après la croissance, l'échantillon a été rincé avec de l'eau et séché dans l'air. L'image des nanofils est présentée sur la Figure 99b. Les nanofils obtenus ont un diamètre moyen de 30nm et une longueur de 300 nm. L'image insérée de l'échantillon après la croissance montre un aspect noir du substrat et la disparition de la diffraction. Cela signifie que les nanofils ont permis d'absorber plus de lumière ou plus exactement de transmettre plus de lumière vers le substrat. L'absorption est ici un effet combiné de la structuration du substrat Si et des nanofils de ZnO. Les nanofils de ZnO sur les surfaces non structurées présentent différentes couleurs dus aux

effets d'interférences dans les couches minces. On peut parler ici d'un effet d'adaptation d'indice de réfraction, le ZnO ayant un indice intermédiaire entre celui de l'air et celui du Si typiquement 1.9 dans le visible contre 1 et 4 pour l'air et le Si, respectivement.

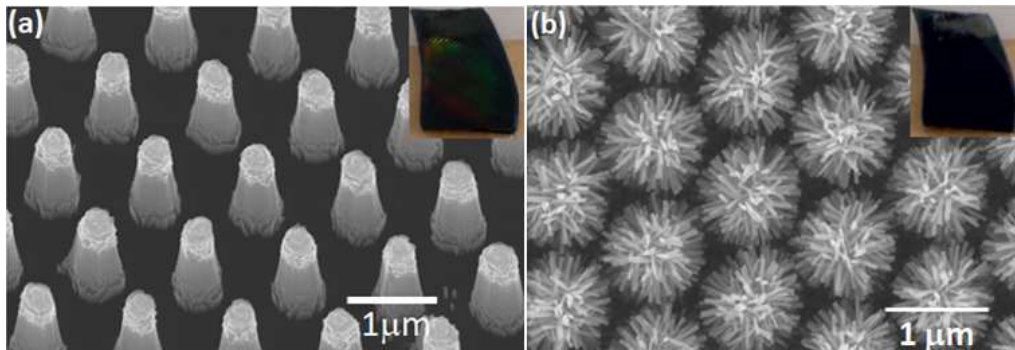


Figure 99 : Images MEB de : a) structures de Si de périodicité de  $1\mu\text{m}$ , b) d'hétérostructures de nanofils de ZnO sur piliers de Si.

Les études DRX (diffraction de rayons X) ont été menées pour confirmer la composition et la cristallinité des nanofils obtenus. Le spectre DRX est présenté sur la Figure 100 et les pics visibles sur ce spectre peuvent être affectés aux plans cristallins de ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) et (004) dans une structure de type wurtzite. Ce motif de diffraction permet de conclure que les nanofils obtenus sont cristallins et purs, en excluant la présence d'autres composants. Les nanofils sont orientés le long de l'axe c et leur orientation est isotrope sur tout l'échantillon, le spectre obtenu est similaire au spectre de poudre du ZnO.

Pour la mesure de photoluminescence nous avons utilisé une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (laser He-Cd). La Figure 100 montre les résultats des mesures de PL des nanofils de ZnO dans la zone de Si structurée et non structurée d'un même échantillon. Les deux spectres présentent un pic dans l'UV à  $\sim 378$  nm et un large pic dans le visible, dont le maximum est à  $\sim 610$  nm. Ces deux pics peuvent être attribués respectivement à l'émission NBE (near-band edge). L'intensité obtenue pour la surface non structurée est 0,55 fois plus grande que celle obtenue pour la surface structurée. Cela peut être attribué aux effets photoniques (modification du spectre d'émission). L'intensité de PL était enregistrée dans la direction normale à la surface avec un angle de collection de  $16^\circ$ . Qualitativement une telle différence peut être expliquée par la morphologie des structures en Si et probablement de l'absorption dans le plan. L'augmentation de l'absorption optique peut être due à la forme conique des structures ainsi que leur grand rapport de forme.

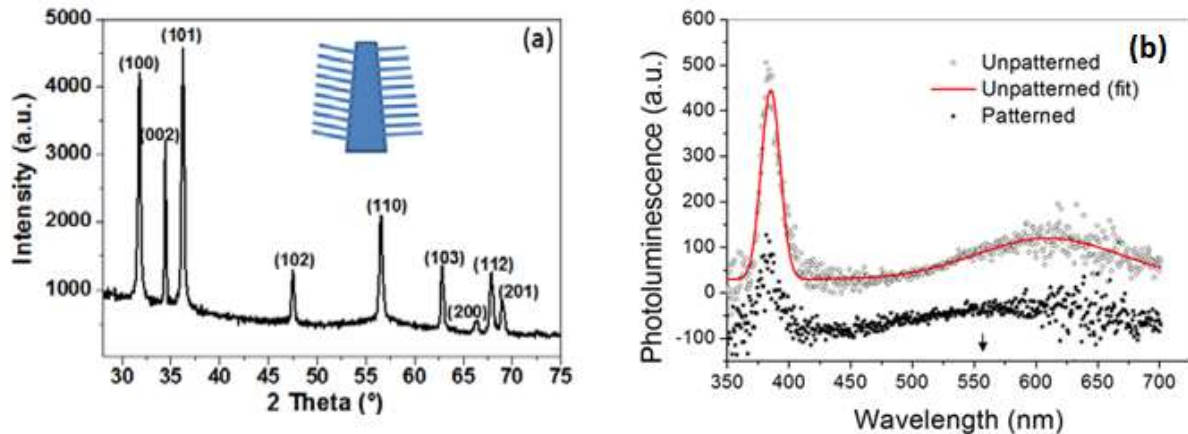


Figure 100 : a) Spectres DRX de nanofils de ZnO sur substrat Si structuré. La figure insérée présente un schéma des structures, b) Spectre de PL obtenu à température ambiante de nanofils de ZnO mesuré sur la surface non structurée et structurée. La courbe rouge présente les pics caractéristiques pour l'émission dans UV (near band-edge) et l'émission liée aux défauts. La flèche indique le shift de spectre en intensité pour plus de clarté.

## 6.4 Mouillabilité du Si structuré

La mouillabilité du Si structuré a été étudiée dans le but d'obtenir les surfaces hydrophobes et superhydrophobes. La superhydrophobicité donne au matériau de nouvelles fonctions, comme permettre des surfaces auto-nettoyantes [127], anti-brouillard et anti-givrantes. Cette fonction est aussi utilisée pour limiter l'adhésion de cellules et la création de matériaux stériles. Les surfaces superhydrophobes peuvent être obtenues par la structuration de matériaux hydrophobes. Dans le cas de matériaux hydrophiles, seules les structures particulières en formes de clous [128] ou structures hiérarchiques [129] permettent d'obtenir une surface superhydrophobe ou omniphobe à partir d'un matériau hydrophile ou omniphile. Cette transition peut être aussi atteinte par la modification chimique de la surface structurée par dépôt d'une couche hydrophobe [130].

### 6.4.1 Rappel sur la mouillabilité

La mouillabilité est une caractéristique de surface d'un matériau, qui s'exprime par la formation d'une goutte sur la surface d'un solide suite à l'interaction avec un liquide. Le comportement du liquide à la surface est mené par les tensions de surfaces aux interfaces de trois phases, triple lignes et lignes de contact : solide-liquide ( $\gamma_{SL}$ ), liquide-vapeur ( $\gamma_{LV}$ ) et solide-vapeur ( $\gamma_{SV}$ ) (Figure 101 a). Sur une surface lisse, homogène et plane la goutte se forme avec un angle  $\theta_E$  (angle d'équilibre) permettant un état d'équilibre des forces dont la somme est nulle. Cela est exprimé par la relation d'Young :

Équation 6-1

$$\gamma_{LV} \cos \theta_E = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Nous pouvons obtenir la même relation, si on considère le travail nécessaire pour déplacer la ligne de contact d'une distance dx. La variation d'énergie est dans l'état d'équilibre dE=0.

Équation 6-2

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta$$

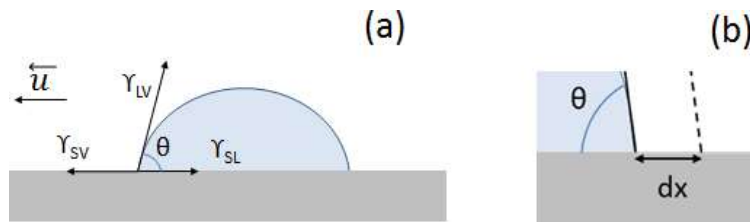


Figure 101 a) Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide avec un vecteur unitaire  $u$ , b) déplacement d'une ligne de contact sur la surface plane.

L'angle  $\theta$ , que le liquide crée avec la surface, est alors la mesure de mouillabilité de surfaces. Le CA mesuré sur les surfaces planes correspondant à l'angle  $\theta_E$ . Les valeurs de CA comprise entre 0-90° correspondent aux surfaces hydrophiles et entre 90-150° aux surfaces hydrophobes, les CA > 150° correspondent aux surfaces superhydrophobes.

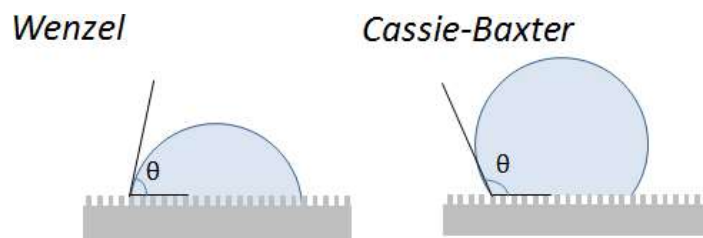


Figure 102 : Etats de Wenzel et Cassie-Baxter. Dans le premier cas le liquide épouse la surface dans le deuxième cas le liquide ne pénètre pas entre les structures.

La mouillabilité est directement liée à la polarité de la surface, les surfaces polaires montrent une mouillabilité élevée, tandis que les surfaces non polaires sont hydrophobes [131],[132]. Cependant, la valeur de CA mesurée dépend de la ligne de contact que le liquide créé avec la surface. La rugosité ou la structuration de surface peut alors fortement affecter la mouillabilité. La goutte déposée sur les structures va adapter sa forme de façon à garder l'équilibre des forces et le même angle  $\theta_E$  aux interfaces. On parle dans ce cas de CA apparent [133], qui résulte de l'état dans laquelle se trouve la

goutte déposée sur les structures. Ces états sont décrits par les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter (Figure 102).

- Modèle de Wenzel

La goutte se trouve dans un état de Wenzel [134] quand elle épouse la surface de rugosité  $r$ . La rugosité  $r$  calculée comme le rapport de la surface développée sur la surface projetée (surface apparente) augmente la surface de contact. Cela est pris en compte dans l'Équation 6-2:

$$dE^w = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}dx \cos \theta_w$$

A l'équilibre  $dE^w=0$ , on obtient l'équation de Wenzel.

Équation 6-3

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_E$$

Puisque dans l'état de Wenzel le liquide épouse parfaitement la surface, la ligne de contact est augmentée, ce qui amplifie les propriétés de mouillabilité du matériau. Le CA apparent (CA Wenzel) diminue pour les matériaux hydrophiles et augmente pour les matériaux hydrophobes.

- Modèle de Cassie-Baxter

Dans l'état de Cassie-Baxter [135] la goutte est suspendue sur les structures et ne remplit pas l'espace entre eux. La surface de contact est vue comme une alternance de deux matériaux de différente mouillabilité et correspond aux fractions  $f_1$  et  $f_2$  du matériau donné. L'énergie nécessaire pour déplacer la triple ligne s'exprime dans ce cas :

$$dE^{CB} = f_1(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_1 dx + f_2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_2 dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta_{CB}$$

A l'équilibre  $dE^{CB}=0$ , on obtient l'équation de Cassie-Baxter.

Équation 6-4

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

Dans le cas de structures on considère que la goutte est posée sur une surface composée du solide et de l'air et que  $\cos \theta_2 = -1$  ( $\theta_2 = 180^\circ$  pour air), puis ( $f_1 + f_2 = 1$ ), l'Équation 6-4 prend la suivante forme :

$$\cos \theta_{CB} = f_1 (\cos \theta_1 + 1) - 1$$

L'état de Cassie-Baxter fait augmenter le CA apparent pour les matériaux hydrophiles et hydrophobes. Cependant, pour les matériaux hydrophiles, l'état Cassie Baxter n'est pas stable et peut basculer dans l'état de Wenzel [136].

## 6.4.2 Mesure de mouillabilité de structures en Si

La mouillabilité du Si a été mesurée par un goniomètre (OCA 15E, Dataphysics) par une mesure de CA statique, en déposant une goutte de 1 $\mu$ l d'eau sur la surface. Les mesures ont été effectuées sur la surface plane de Si et sur les surfaces structurées de périodicité (P) à l'échelle micro (P=6,6  $\mu$ m et P=4  $\mu$ m) et à l'échelle méso (P=660nm). La première série de mesures a été effectuée directement après la fabrication. Les échantillons ont ensuite subi un traitement par HF (concentration <2%, temps 5min), dans le but d'enlever la couche d'oxyde natif. Nous avons effectué une deuxième série de mesures sans oxyde natif. Ensuite les échantillons ont été oxydés par un recuit dans un four RTA (800°C, 10min) et nous avons effectué une troisième série de mesures. Le résultat des mesures ainsi que les surfaces correspondantes sont présentés sur la Figure 103.

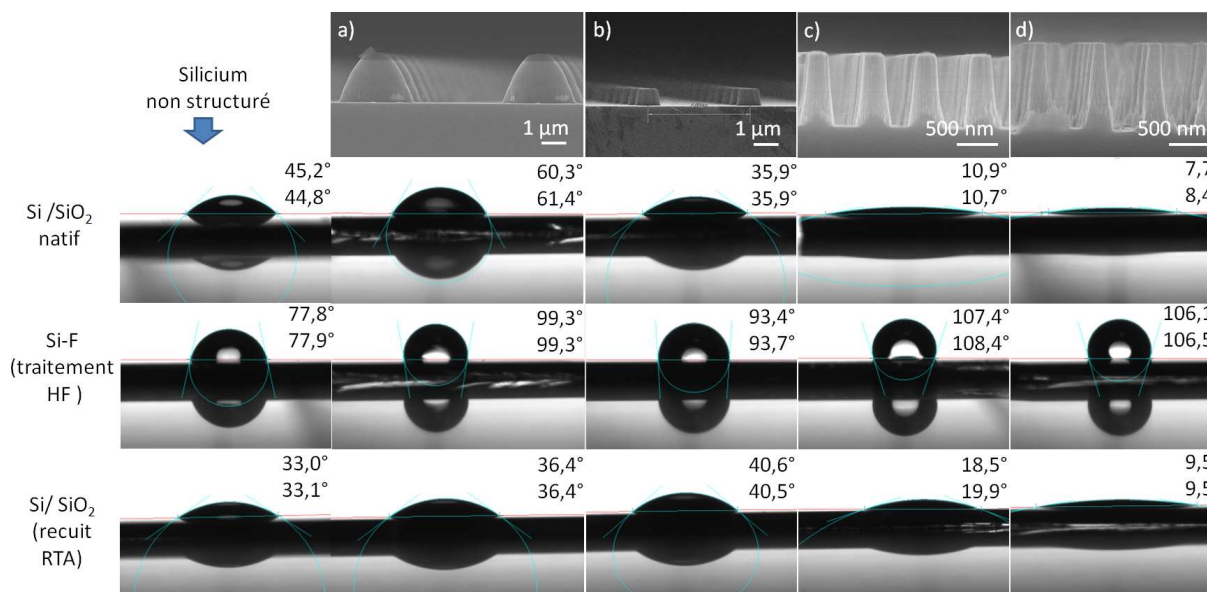


Figure 103 : Mesures d'angle de contact statique de surfaces planes et structurées de Si de différente périodicité (P) et hauteur (H), a) P=6,6  $\mu$ m, H=1,64  $\mu$ m b) P=4 $\mu$ m, H=670nm, c) P=660nm, H=900nm et d) P=660nm, H=1 $\mu$ m.

Le silicium est un matériau hydrophile grâce à la présence sur la surface d'une couche d'oxyde natif d'épaisseur environ 2 nm. La valeur de CA mesurée sur le silicium avec la présence de cette couche est de 43° [137]. Nous avons retrouvé cette valeur de CA (45,2°- 44,8° pour CA gauche - CA droite) pour le Si plan non structuré. Il a été démontré, qu'après le traitement SF<sub>6</sub>/18,9% O<sub>2</sub>, l'oxyde natif est remplacé par les groupes -OH, formés spontanément sur la surface du silicium [138]. Néanmoins, les liaisons -OH sont instables sur la surface du Si et la couche d'oxyde natif est rapidement reconstituée. Après une modification de surface par traitement RIE (5 min, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, 90W, 15°C) nous constatons que le CA du silicium diminue légèrement (CA = 42,6-42°). Les mesures effectuées sur le Si structuré montrent, que le CA diminue pour les structures b, c et d et que la goutte se trouve dans l'état de Wenzel. Ce



changement de CA est principalement dû à la topographie des structures, puisque le traitement RIE n'a pas modifié le CA de façon significative. La structure (a) montre un  $CA=60,3-61,4^\circ$ , ce qui peut être dû à la présence d'une couche d'impuretés sur la surface.

La deuxième série de mesures a été effectuée après un traitement dans l'HF. La couche d'oxyde natif est dans ce cas diminuée jusqu'à  $40 \text{ \AA}$  et les surfaces montrent un angle de contact de  $78^\circ$  [139], ce qui a été également confirmé par notre mesure. Pour les surfaces structurées après le traitement HF les CA augmente à  $93^\circ$  ( $P=4 \text{ \mu m}$ ,  $H=670 \text{ nm}$ ) et jusqu'à  $108^\circ$  ( $P=660 \text{ nm}$ ,  $H=900 \text{ nm}$ ). Nous pouvons supposer que la goutte se trouve dans l'état Cassie-Baxter, bien que les valeurs calculées avec l'Équation 6-4 ne correspondent pas aux valeurs mesurées, le modèle restant néanmoins limité [140]. L'oxydation rapide (RTA) avait pour but de régénérer la couche d'oxyde natif. Les mesures effectuées après ce traitement montrent une diminution de l'angle de contact pour toutes les structures ainsi que pour le Si non structuré confirmant l'oxydation. Les surfaces hydrophobes en silicium ont été obtenues seulement pour les structures à grand rapport de forme dans le cas de structuration à l'échelle méso ( $P=660 \text{ nm}$ ) et après un traitement HF.

Nous avons effectué des mesures de CA sur des structures de type piliers en silicium couronné d'un plateau constitué de ZnO (résidu du masque de gravure).

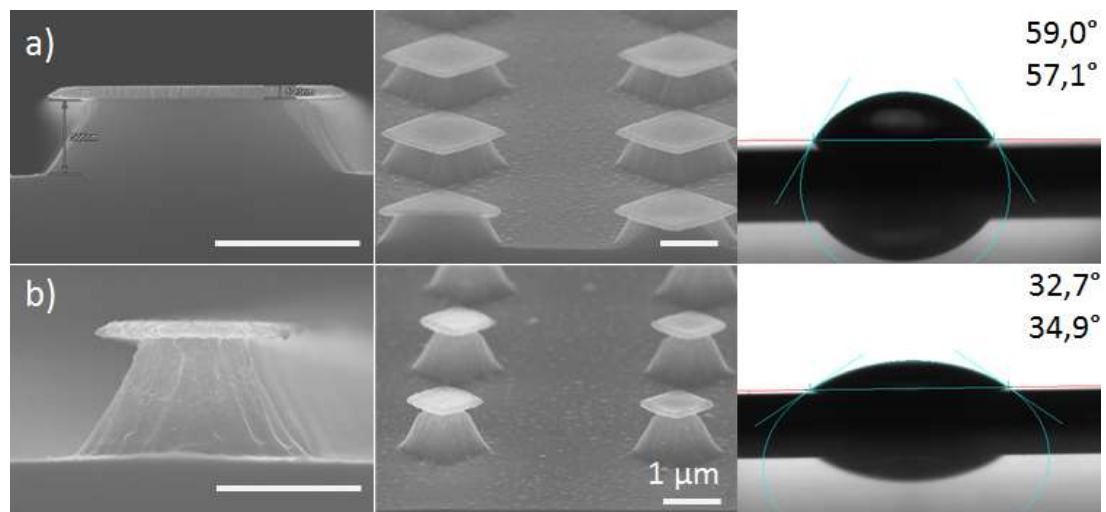


Figure 104 : Structures de types « clous » constituées d'un pilier en Si de hauteur ( $h$ ) et d'un plateau de ZnO de diagonale ( $d$ ) : a)  $h=500 \text{ nm}$ ,  $d=2,1 \text{ \mu m}$  ; b)  $h= 800\text{nm}$ ,  $d=1,3$ . Les mesures de CA sont données respectivement pour chaque surface a)  $59,0^\circ-57,1^\circ$  ; b)  $32,7^\circ-34,9^\circ$ .

Les structures étaient de périodicité de  $4\text{ \mu m}$  et la hauteur des structures a)  $h=500 \text{ nm}$  et b)  $h=800\text{nm}$  (Figure 104). Pour les structures de ce type nous nous attendions à obtenir des valeurs de CA de surfaces hydrophobes ou superhydrophobes [128]. Le ZnO, présent aux sommets des structures, est un matériau hydrophobe. Les valeurs de CA pour le ZnO en couche mince obtenu par RF sputtering



(pulvérisation cathodique) sont entre  $111^\circ$  et  $126^\circ$ , en fonction de la taille des grains. Dans le cas de nanofils ces valeurs vont jusqu'à  $151^\circ$  [141]. Dans notre cas le ZnO non structuré présente un  $CA=106^\circ$  et le CA obtenu pour les structures était de a)  $59,0-57,1^\circ$  et b)  $32,7-34,9^\circ$  respectivement (Figure 104). Bien que le CA de la structure « a » soit plus grand que dans le cas de structure « b » et ce certainement à cause de la surface du ZnO plus importante. Les valeurs de CA retrouvés ne correspondent pas à celles calculées par l'équation Cassie-Baxter,  $156^\circ$  et  $165^\circ$ , respectivement.

Les mesures effectuées sur une couche du ZnO directement après le traitement par RIE ( $SF_6/O_2$ ) montrent une diminution de CA jusqu'à  $49^\circ$ . La mesure répétée après 5 et 11 jours montre une augmentation de CA à  $82^\circ$  et  $100^\circ$  (cf. les points rouges sur la Figure 105a). La même tendance est retrouvée pour l'échantillon « a » avec une augmentation de CA de  $59^\circ$  jusqu'à  $80^\circ$  (cf. triangles bleus). Nous avons donc constaté que le traitement RIE diminue la valeur du CA du ZnO, ceci peut être dû à une modification de la surface par les ions fluors  $F^-$  [142]. Cette modification n'est pas stable et suite au vieillissement de la surface, le CA augmente jusqu'à la valeur initiale. Un comportement similaire a été trouvé durant les études menés au sein de notre laboratoire par Dr Anisha Gokarna sur l'évolution des valeurs de CA suite au vieillissement de nanofils et de nanorods de ZnO. En partant d'une valeur initiale de CA de  $35^\circ$  pour les nanorods une augmentation à  $140^\circ$  a été observée 9 semaines après la fabrication et jusqu'à  $150^\circ$  après 26 semaines (Figure 105b).

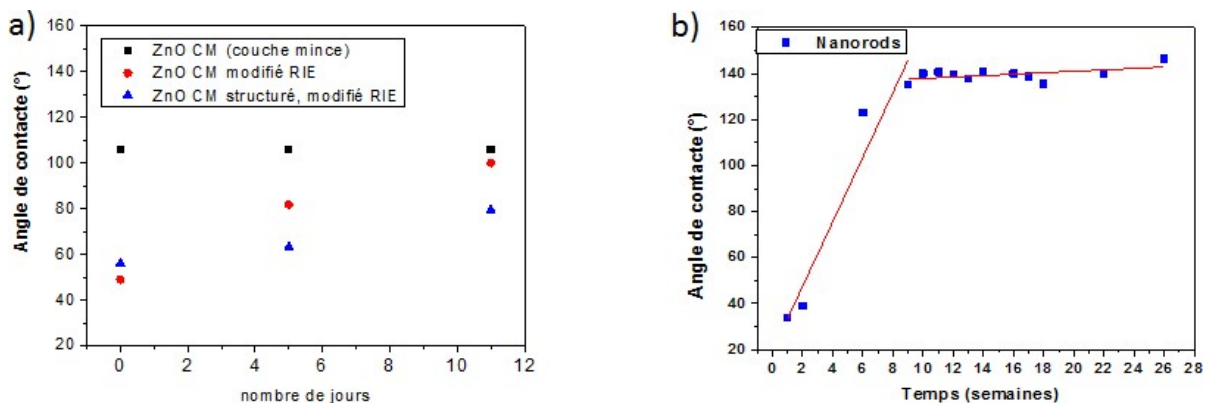


Figure 105 : Evolution dans le temps de la valeur d'angle de contact mesurée pour a) couche mince de ZnO obtenu par pulvérisation cathodique et b) nanorods de ZnO obtenus par la croissance CBD.

Pour obtenir une surface hydrophobe nous avons fabriqué les structures de type « clous » à grand rapport de formes ( $h=1,4 \mu m$ ) Le CA mesuré 2 semaines après la fabrication était de  $140^\circ$  (Figure 106).

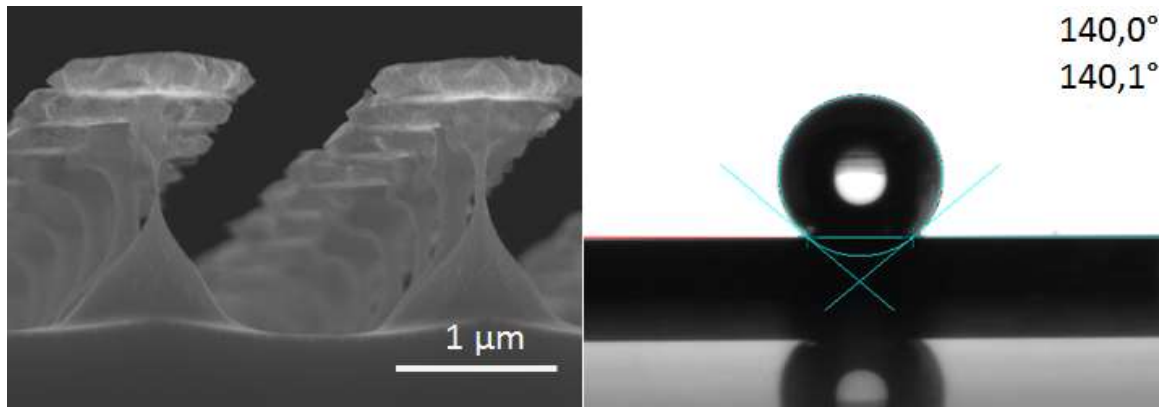


Figure 106 : Structures de type « clous » présentant un CA de 140 (surface hydrophobe).

Après avoir enlevé le ZnO par une gravure humide ( $\text{FeCl}_3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ) on obtient les structures en forme de pointes qui présentent un effet superhydrophobe au moment du dépôt de la goutte. Cet état n'est malheureusement pas stable à cause de l'effet de gravité (poids de la goutte). On voit ici qu'obtenir une surface hydrophobe par simple effet géométrique reste difficile. Parallèlement aux propriétés de mouillabilité nous avons été sollicités par l'AUB pour étudier les propriétés thermiques des surfaces de Si structurés.

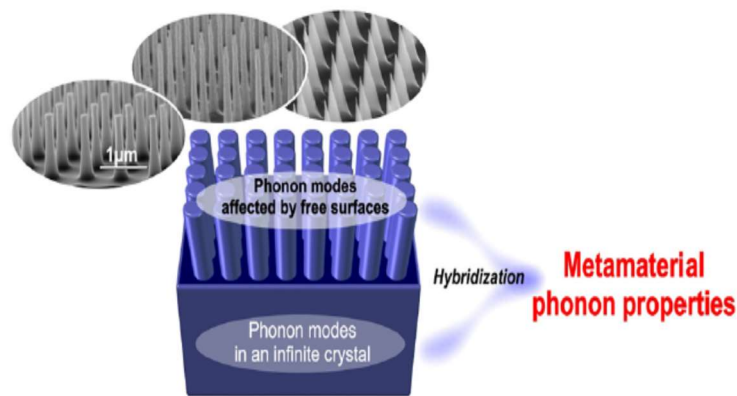
## 6.5 Propriétés thermiques du Si structuré

### 6.5.1 Modification de spectre de phonons du Si massif par nano structuration de surface

La miniaturisation des circuits intégrés électroniques a connu une progression spectaculaire depuis l'énoncé de la loi de Moore en 1965 jusqu'à nos jours, avec pour conséquence la problématique de la dissipation de chaleur dans les dispositifs semi-conducteurs. En effet, l'augmentation de la température devient pertinente dans le cas de fils de sections relativement petites. Le contrôle des propriétés thermiques est alors essentiel pour la performance d'un système technologique. Dans les modules thermoélectriques, il s'agit de maintenir la grande différence de températures, ce qui permet la récupération de la chaleur et sa conversion en énergie électrique. Dans les systèmes électroniques exposés aux températures extrêmes, l'élimination rapide de la chaleur améliore leur fiabilité et empêche le vieillissement prématuré et la défaillance de ces systèmes. Les radiateurs thermiques et les ventilateurs sont de nos jours les plus utilisés pour évacuer la chaleur des systèmes afin de contrôler leur température [143], [144]. Vu l'échelle des grandeurs en jeu, les solutions classiques sont

questionnables et les efforts de recherche ont recouru à la nano-ingénierie et aux nano-objets pour diffuser les porteurs de chaleur que sont les phonons, sans pour autant affecter la conduction des électrons ce dernier point est en effet critique [145], [146], [147], [148], [149]. Néanmoins, les centres de diffusion des phonons dans ces matériaux participent aussi à la diffusion des électrons et à l'augmentation de la chaleur par effet Joule.

Dans cette optique, les propriétés thermiques du Si nanostructuré ont été étudiées dans le cadre de la thèse d'Abdo Iskandar. Il a été expérimentalement démontré, au sein de notre équipe en collaboration avec les collègues du département de physique de l'université Américaine de Beyrouth (AUB en anglais American University of Beirut), que le spectre des phonons d'un substrat cristallin peut être altéré par un mécanisme d'hybridation des modes de phonons confinés dans les nanostructures en surface et une dispersion sous-jacente. Le mécanisme d'hybridation des phonons a été récemment étudié de manière intensive dans des matériaux nanométriques [150], [151], [152], [153], [154], [155]. Ce travail expérimental, basé sur la mesure de la capacité thermique massique, a été combiné aux travaux de modélisation et de simulation en s'appuyant sur les travaux théoriques de Davis et Hussein [156]. Nous présenterons ici les conclusions de l'étude sans rentrer dans les détails théoriques. Pour plus d'information, il est conseillé de se référer à l'article [157]



*Figure 107 : Illustration du mécanisme d'hybridation de phonons et esquisse d'échantillons typiques de nanostructures de Si étudiées.*

La **Figure 107** illustre les types de nanostructures utilisés dans cette étude et le mécanisme d'hybridation de phonons entre les modes de substrat et les modes confinés en surface à cause de la nanostructuration. Les dimensions géométriques des 8 nano-objets formant les 3 types de nanostructures utilisées sont consignés dans le Tableau 8.

*Tableau 8 Dimension des nano-objets étudiés.*

Echantillon	Diamètre bas de la structure (nm)	Diamètre haut de la structure (nm)	Hauteur de la structure (nm)	Volume de la structure (nm <sup>3</sup> )
Substrat Si	-	-	-	-
S1	134	15	450	2 378 696
S2	453	413	592	87 236 076
S3	334	43	800	26 759 458
S4	380	235	875	66 185 340
S5	265	60	1000	23 489 950
S6	450	100	1150	77 525 343
S7	291	159	1240	50 717 463
S8	650	190	1280	195 063 582

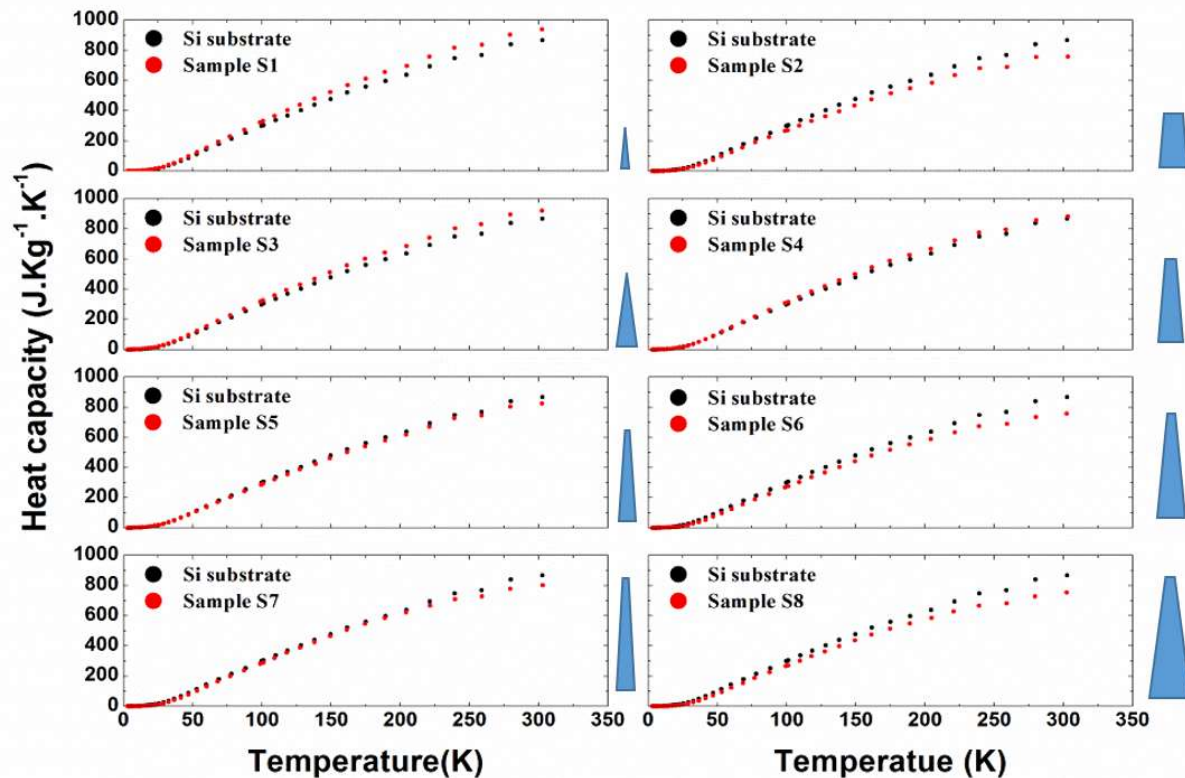


Figure 108 : Mesures de la chaleur spécifique des 8 échantillons de Si étudiés. La forme des structures est représentée sur la droite du spectre. Comparé au substrat on observe une déviation en fonction de la forme des structures.

Les mesures de la capacité thermique des échantillons étudiés dans ce travail ont été effectuées en utilisant le « Quantum Design Physical Properties Measurement System » basé sur une technique de relaxation combinant une mesure précise de la capacité thermique. La chaleur spécifique du substrat de Si (référence) et de 8 échantillons de Si structuré (type cône tronqué) ont été mesurés en fonction de la température ( $T$ ) entre 3 et 300K (Figure 108). Comme on peut le constater sur la figure 108, les

valeurs mesurées de la chaleur spécifique à volume constant, pour les échantillons nanostructurés en surface, sont différentes de celles du substrat Si nu. Cette différence est due aux différences dans les propriétés de vibration harmonique des échantillons ou aux différences de propriétés du gaz électronique dans les échantillons, confère l'équation 6-5.

Équation 6-5

$$C_v = \left( \frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_v = \frac{\pi^2 k_B^2 n}{2\varepsilon_F} T + 3rNk_B \frac{4\pi^2}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

où  $E_t$  est l'énergie totale de l'échantillon,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est la concentration de porteurs libres,  $\varepsilon_F$  est l'énergie de Fermi,  $r$  est le nombre d'atomes par unité de cellule,  $N$  est le nombre de cellules unitaires de l'échantillon, et  $\theta_D$  est la température de Debye. Le premier et le second terme correspond respectivement à la contribution du gaz d'électrons et la contribution des vibrations du réseau à la chaleur spécifique. Par un ajustement de l'équation 6-5, une fois reformulée en  $C_v/T = Y + AT^2$  et en traçant la courbe  $C_v/T$  en fonction de  $T^2$  ( Figure 109), il a été démontré, que pour les basses températures la contribution du gaz électronique peut être négligée.

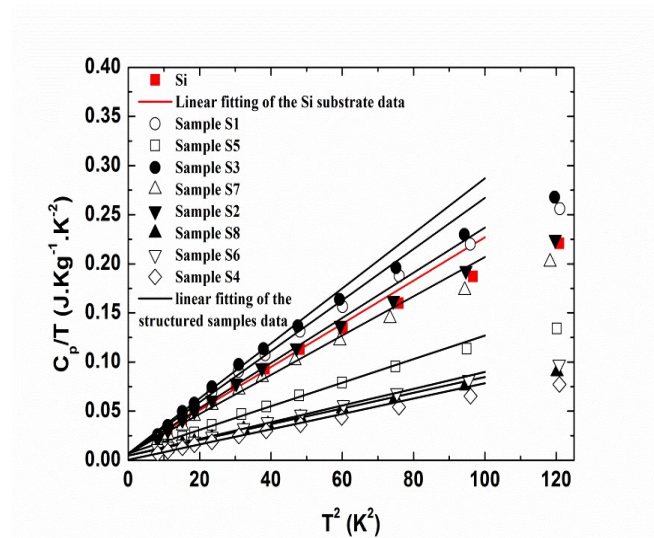


Figure 109 :  $C_v/T$  en fonction de  $T^2$ .

Cette hypothèse sera considérée dans le calcul de la densité d'état des modes de phonon. On rappelle que l'intérêt pour les basses températures est lié à l'application recherchée qui est ici le refroidissement des composants. En plus, il faut noter que pour les basses fréquences (basses températures), l'approximation de Debye est plus appropriée et relativement simple à mettre en œuvre. De l'ajustement des  $C_v$  sont également déduites les courbes expérimentales de la température de Debye  $\theta_D$  des différents échantillons. Le  $\theta_D$  a une dépendance en fonction de la température. En tenant juste compte de la vibration du réseau, on ajuste  $\theta_D(T)$  en utilisant l'Équation 6-6:

Équation 6-6

$$C_v = 3rNk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

Où  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  et  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ , prend la forme :

Équation 6-7

$$\theta_D(T) = \theta_D(0) \left[ 1 - \frac{20\pi^2}{21} \frac{a_4}{a_4} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^2 + \dots \right]$$

Il ressort que pour les basses températures (< 15K), la convergence entre les données expérimentales et la théorie est très bonne à la fois pour le substrat et les 8 échantillons nanostructurés. Par extrapolation et en utilisant l'expression de l'Équation 6-7 on en déduit  $\theta_D(0)$  pour chaque échantillon.

Cette étude a démontré que :

- La dispersion très importante de la valeur de  $\theta_D(0)$  des échantillons est la preuve que l'on contrôle les propriétés thermiques du substrat de Si par confinement des photons en surface et leur hybridation avec les modes dispersifs du volume non structuré.
- Les structures en forme de cône tronqué, de faible hauteur et à sommet large (S4 et S5), ne modifient pas le spectre des phonons aux basses fréquences. Cependant, des structures en forme de cône présentant périodiquement des sommets pointus (S1 et S3) augmentent la fréquence des phonons. Les structures en forme de pilier (S2) et les structures en forme de cône tronqué (S6-S8) affaiblissent le spectre des phonons aux basses fréquences.

## 6.5.2 Interaction entre les phonons confinés et les photons dans des résonateurs périodiques en silicium

Dans le cadre de thèse d'Abdo Iskandar toujours en collaboration avec les collègues du département de physique de l'AUB, il a été démontré que phonons et photons de différentes impulsions peuvent être confinés et interagir les uns avec les autres dans la même nanostructure de Si [158]. Potentiellement ces résultats pourraient permettre d'accroître l'effet photovoltaïque dans les cellules de silicium. En effet, le silicium constitue à ce jour le matériau par excellence de l'industrie du photovoltaïque et représente un grand intérêt d'un point de vue de la technologie de fabrication qui est bien connue. Néanmoins, la forte réflectance de la surface du Si réduit considérablement le nombre

de photons qui contribuent à la génération d'électricité photovoltaïque (cf. le sous chapitre sur les heterostructures ZnO/Si). De plus, la structure de bande électronique indirecte du Si ne favorise pas la photoexcitation électronique. En fait, l'excitation électronique du maximum de la bande de valence au minimum de la bande de conduction dans le Si cristallin nécessite l'aide de phonons pour compenser le déséquilibre entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Par conséquent, l'amélioration significative de l'efficacité de l'effet photovoltaïque dans le Si nécessite une réduction des processus de perte de lumière et un renforcement du couplage entre photons et phonons qui seraient piégés et confinés dans des structures à faible symétrie de translation [159]. La nanostructuration de surface de Si a montré un potentiel pour réduire le facteur de réflexion et améliorer l'interaction entre la lumière et la matière.

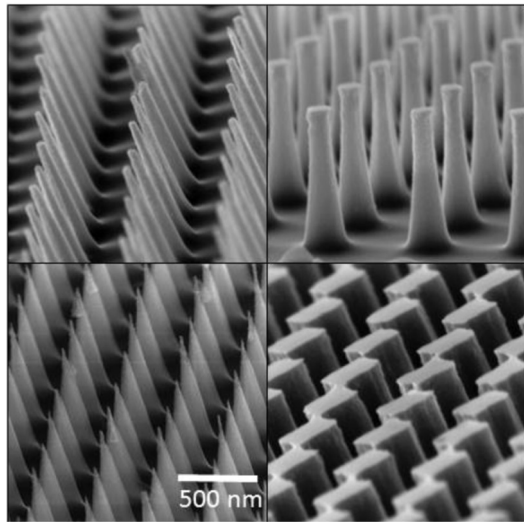
Ici nous démontrons d'abord que les résonateurs périodiques de Si de taille comparable à la longueur d'onde incidente, confinent efficacement la lumière entrante. Cette lumière peut interagir avec des phonons confinés dans de petits cristaux générés par la structuration. Le confinement du champ électrique a été évalué par spectroscopie Raman, comme déjà proposé dans la littérature [160], [161]. Nous montrons ici la forme et la taille des résonateurs Si qui confinent le mieux le champ électrique incident et qui assurent une forte interaction avec les cristallites nanométriques de Si.

Trois séries d'échantillons ont été utilisées. La première comprend deux échantillons :  $S_{S,1}$  et  $S_{S,2}$  dans lesquels les résonateurs ont presque la même hauteur. Cependant, les résonateurs du premier échantillon sont de type conique et ceux du deuxième de type cylindrique. La seconde série est composée de trois échantillons :  $S_{M,1}$ ,  $S_{M,2}$  et  $S_{M,3}$  et de hauteur supérieure à celle de la première série. La troisième série est constituée elle aussi de trois échantillons :  $S_{L,1}$ ,  $S_{L,2}$  et  $S_{L,3}$ . Les résonateurs de cet ensemble sont les plus hauts. Ainsi, dans la même série, la seule différence entre les échantillons est le rapport entre le diamètre au sommet des résonateurs et le diamètre au fond des résonateurs (Tableau 9).

*Tableau 9 Distribution en taille des résonateurs Si [158].*

Set	Sample	Resonator height (nm)	Resonator bottom diameter (nm)	Resonator top diameter (nm)	Ratio of the top diameter to the bottom diameter	Average spatial correlation length (nm)	Size distribution skewness
I	$S_{S,1}$	450	134	15	0.112	$\infty$	
	$S_{S,2}$	590	453	413	0.912	6.2	0.07
II	$S_{M,1}$	800	334	43	0.129	5	$\sim 0$ (monodisperse)
	$S_{M,2}$	825	306	125	0.408	3.7	$\sim 0$ (monodisperse)
	$S_{M,3}$	875	380	235	0.618	6.5	0.05
III	$S_{L,1}$	1150	450	100	0.222	6.5	0.2
	$S_{L,2}$	1280	650	190	0.292	4.3	$\sim 0$ (Monodisperse)
	$S_{L,3}$	1240	291	159	0.546	4.1	$\sim 0$ (Monodisperse)

La **Figure 110** présente les images MEB de quatre différents réseaux utilisés pour illustrer la diversité des résonateurs en Si étudiés dans ce travail.



*Figure 110 Images MEB des réseaux périodiques de résonateurs Si de différentes tailles et de formes.*

Sur la Figure 111 sont présentés les spectres Raman d'échantillons structurés ainsi que le spectre Raman d'un substrat Si nu. Tous les spectres sont enregistrés en utilisant une puissance laser de  $0,1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  et un temps d'intégration assez long pour éviter tout effet de résonance Fano et de chauffage laser. A noter que ces effets apparaissent pour une puissance laser basse de  $0,2 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ , soit cinq fois moins que la puissance seuil signalée [162], [163]. Les spectres des échantillons structurés présentent un pic Raman élargi et décalé vers les basses longueurs d'onde. Après avoir éliminé les effets induits par le laser, ces résultats ont été attribués au confinement des phonons dans des nano cristallites présentes sur la surface de Si qui seraient induites par le processus de structuration. Cette hypothèse est corroborée par les mesures Raman et thermiques précédentes démontrant la présence de phonons confinés induits par des défauts dans de grands réseaux de résonateurs de Si [164], [165]. La figure montre que les résonateurs induisent une remarquable amélioration du signal Raman. Le confinement des phonons rompt la conservation du moment total et permet à tous les modes de phonons dont les vecteurs d'onde sont égaux ou inférieurs à  $1/D$  de contribuer à la réponse de l'échantillon ( $D$  est la taille des cristallites dans lesquels sont confinés les phonons). Ce qui impliquerait un rehaussement Raman de l'ordre de  $D^{-3}$  si l'on considère une dispersion de phonons dans une zone de Brillouin à trois dimensions.



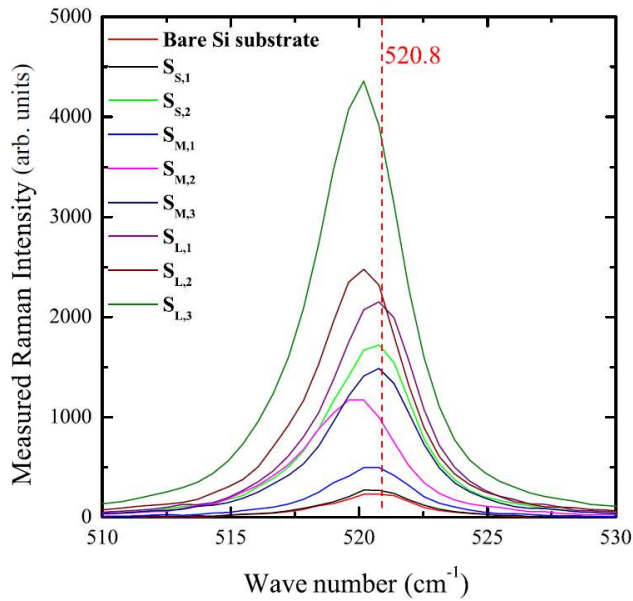


Figure 111 : Spectres Raman mesurés

La Figure 112 présente les simulations FDTD du champ électrique ainsi que les spectres Raman pour les structures de la deuxième série d'échantillons. L'analyse de l'intensité Raman et de la forme du pic à l'aide de simulations temporelles à différences finies (FDTD) et d'un modèle de corrélation spatiale a démontré une interaction entre les photons confinés dans les résonateurs et les phonons confinés dans des régions fortement défectueuses. Le confinement du champ est plus important dans les structures de type piliers pour lesquels on retrouve aussi une plus grande augmentation du signal Raman (la signature du confinement du champ dans les résonateurs) ainsi que le décalage et l'élargissement du pic qui est une signature du confinement de phonon dans les résonateurs.

Il a été montré que l'augmentation du signal Raman est due à la résonance du réseau qui induit le confinement du champ électrique à l'intérieur des résonateurs, tandis que le décalage spectral et son élargissement sont des signatures de la relaxation du vecteur d'onde des phonons du au confinement des phonons dans les couches avec défauts.

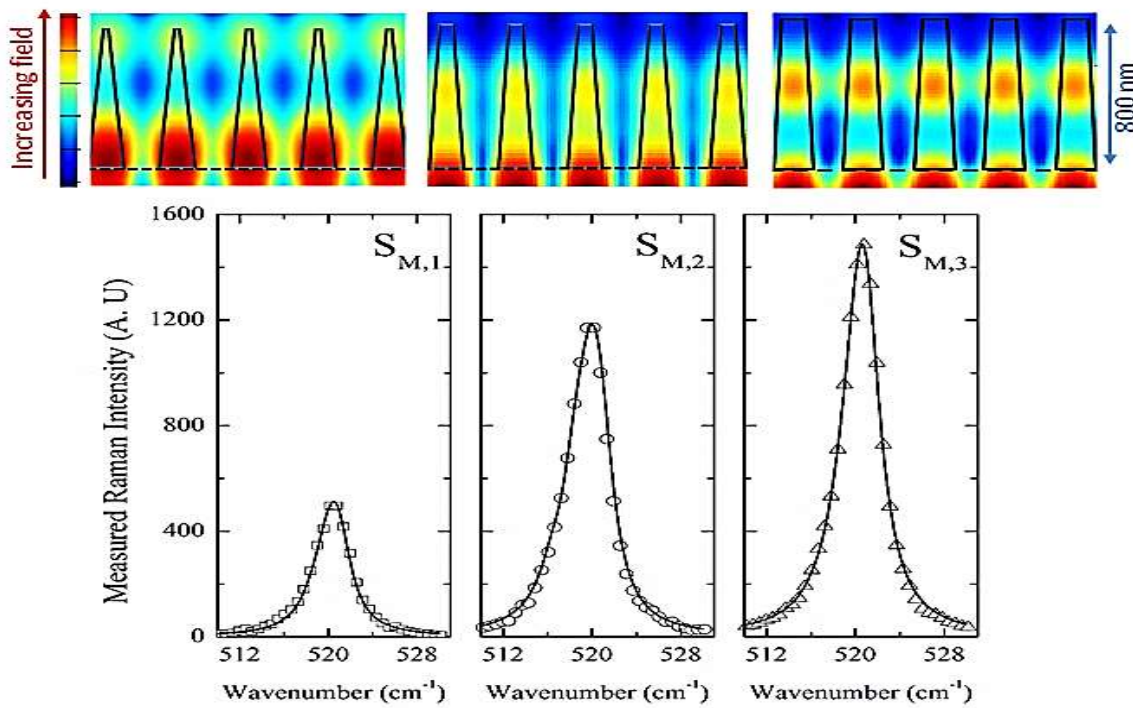


Figure 112 : Simulations FDTD de la distribution du champ électrique dans les échantillons de la première série et spectres Raman correspondant. Les lignes en pointillés dans les simulations FDTD indiquent l'interface entre les résonateurs et le substrat en Si. Les lignes pleines dans les simulations FDTD indiquent la forme des résonateurs. Une échelle de 500 nm est introduite pour visualiser la taille des résonateurs. Les symboles indiquent les spectres Raman mesurés. Les lignes pleines indiquent les spectres Raman calculés à l'aide du modèle de corrélation spatiale.



## Conclusions et perspectives

Cette thèse, réalisée dans le cadre du projet SYNAPSE, avait pour but de développer des procédés de structuration contrôlée du silicium, qui pouvaient être initialement compatibles avec la technique d'électrodéposition de Si amorphe en liquide-ionique. Le travail de cette thèse a permis de mettre au point des différents procédés, bien au-delà du projet initial, permettant de structurer le silicium à l'échelle micro et nano.

Les propriétés des matériaux nanostructurés peuvent être contrôlées par la maîtrise du procédé de structuration. En premier, un état de l'art sur les techniques de nanostructuration du silicium et les techniques de masquage a été présenté. La combinaison de technique de masquage avec la structuration du Si par la voie ascendante ou descendante, permet la création de réseaux de nanostructures avec le contrôle de leurs tailles et l'emplacement. Nous avons cependant présenté les limites des techniques en termes de tailles de structures, les tailles de surfaces structurées ainsi que la complexité des procédés mis en œuvre.

Les techniques utilisées et développées durant cette thèse ont pour avantage d'être simples et bas coût. L'utilisation de la lithographie interférentielle pour la définition du motif a permis de contrôler simultanément la taille et l'emplacement des structures et ce sur relativement grandes surfaces. En terme de périodicité, nous avons réussi à contrôler la structuration à l'échelle micro sur des surfaces de 2 pouces, et méso jusqu'à la périodicité de 500 nm sur des surfaces de 2x2 cm<sup>2</sup>. Nous avons aussi démontré la possibilité de fabriquer de structures de périodicité de 280 nm. Les motifs définis par lithographie interférentielle ont été utilisés pour la fabrication des templates (membranes) pour le dépôt localisé de Si amorphe ainsi que pour le transfert direct dans le silicium (résine) et indirecte (procédé MUZ). Des structures de a-Si/c-Si de type cœur coquille ont été également obtenues.

Dans le cadre de projet SYNAPSE, un nouveau procédé de fabrication de membranes isoporeuses par la lithographie interférentielle a été proposé et démontré. Nous avons fabriqué des membranes de périodicité de 500 nm avec un diamètre de pores allant jusqu'à 50 nm. Ces membranes avec des pores à grand rapport de forme apportent une solution pour la structuration de couches minces de Si amorphe obtenues par électrodéposition. Des premiers essais de dépôt du Si amorphe ont été également réalisés. L'avantage de ces membranes constituées d'une résine positive non réticulée

(PMMA) est leur facilité à se dissoudre. Nous avons démontré l'application de ces membranes pour la croissance organisée de nanofils du ZnO. Ces membranes ont été aussi utilisées pour un dépôt de localisé d'or.

Le développement du procédé MUZ, basé sur l'utilisation du ZnO comme masque de gravure a conduit à la fabrication de structures de Si cristallin en forme de nanopiliers, caractérisés par leur aspect très vertical ou nanocônes à grand rapport de forme. Nous avons étudié l'influence des paramètres du procédé de fabrication sur la forme des structures obtenues. En fonction de l'épaisseur du masque, périodicité, taille du motif et les conditions de gravure, nous avons pu contrôler la profondeur de gravure ainsi que le profil et le diamètre des structures. Des sélectivités de 100 ont été obtenues pour les structures microniques et jusqu'à 27 pour la gravure de structures à l'échelle nano. Les structures de périodicités submicroniques atteignent les diamètres entre 100 et 10 nm.

Les techniques mis au point ont permis d'obtenir des surfaces structurées de Si cristallin à caractère multifonctionnel. En fonctionnalisation de surfaces avec des matériaux photoluminescents nous avons pu obtenir des structures optiquement actives.

En fonction de la taille et de la forme des structures, nous avons démontré l'influence de la nanostructuration sur les propriétés de mouillabilité de la surface du silicium, ainsi que sur les propriétés thermiques.

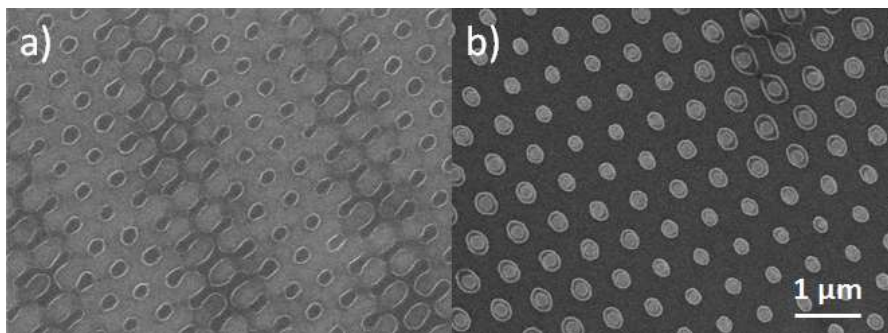
## Perspectives

Ce travail peut donner lieu à de nombreuses perspectives :

- 1) Au niveau de la lithographie interférentielle :

Par rapport à la lithographie interférentielle, trois directions de développement peuvent être envisagées. L'élargissement de la zone exposée est primordial, premièrement pour obtenir une structuration homogène sur grande surface. Le control du motif sur une grande surface permettra aussi mieux de contrôler le procédé de transfert. Nous envisageons les surfaces de la taille d'un substrat de 3 pouces, prenant en compte les limites imposé par les dimensions de la table optique. Notons que, les surfaces de taille de l'ordre de 0,4 m<sup>2</sup> ont déjà obtenues par lithographie interférentielle (Temicon GmbH). Dans un deuxième temps, nous pouvons aussi envisager un montage permettant d'obtenir des périodicités à la limite de la résolution (P= 178 nm). Actuellement, la reproductibilité des structures de périodicité inférieure à 500 nm est faible dû aux changements d'intensité dans la zone d'interférence. Pour cela un élargissement de la zone exposée ainsi qu'un renforcement de la stabilité mécanique du banc optique semble nécessaire.

Comme troisième objectif, nous pouvons envisager un montage permettant de créer des motifs organisés en réseaux hexagonaux. Actuellement, notre système d'interférence à deux faisceaux permet de créer les motifs organisés en réseaux carré, ce qui exige deux expositions et une rotation du substrat de 90° dans le plan d'exposition. Un réseau hexagonal offre une organisation de motifs plus compacte, mais pour l'obtenir il faut effectuer trois expositions (0°,60°,120°). La troisième exposition fait apparaitre des franges additionnelles, qui perturbent la forme du motif le montre la Figure 113a.

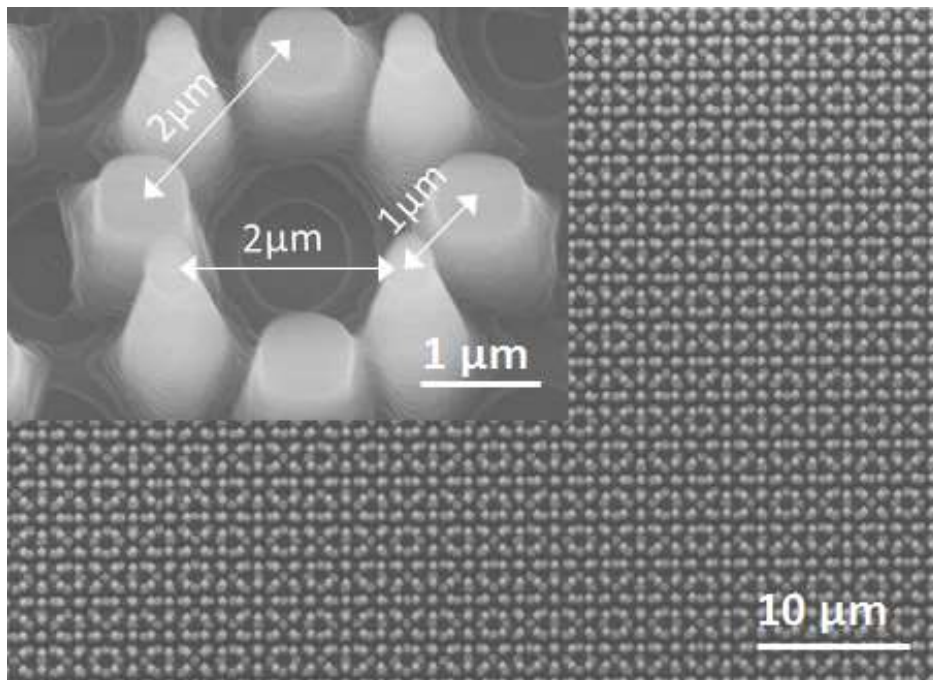


*Figure 113 Réseaux hexagonaux a) réseau obtenu par un système d'interférence à deux faisceaux avec trois expositions successives. On observe un système de frange additionnel dû à la troisième exposition b) Réseau hexagonal obtenu à l'aide d'une seule exposition avec trois faisceaux non coplanaires.*

Pour éviter cela, nous avons travaillé sur le développement d'un système permettant d'obtenir un réseau hexagonal en une seule exposition. Nous avons étudié plusieurs configurations à trois faisceaux non coplanaires, partant d'un concept le plus simple, utilisant un seul faisceau laser suffisamment élargi et un système de miroirs. Le système de type « miroir de Lloyd » modifié par ajout d'un deuxième miroir a été aussi étudié. Les réseaux hexagonaux obtenus étaient homogènes sur les distances de

quelques microns seulement et la surface exposée était limitée par la taille des miroirs (Figure 113b). Il serait donc intéressant de développer un système, permettant obtenir des réseaux hexagonaux homogènes sur grandes surfaces. Le système sera basé sur trois faisceaux non coplanaires, obtenus à partir d'un faisceau laser divisé par des cubes séparateurs et miroirs, les trois faisceaux seront filtrés spatialement.

Une autre option étudiée pour la diminution de la périodicité est le doublage du motif par double structuration de la résine. Un motif obtenu par une première structuration est couvert par une nouvelle couche de résine et exposée de façon à obtenir un motif décalé par rapport au premier. Un premier essai a permis d'obtenir un motif de périodicité de  $1\ \mu\text{m}$  constitué de deux motifs de périodicité de  $2\ \mu\text{m}$  (Figure 114).



*Figure 114 Doublage fréquentiel de motif obtenu par une double structuration de résine.*

## 2) Au niveau du procédé MUZ

La fabrication de structures quantiques de Si a été envisagée pour obtenir les propriétés d'émission en vue de l'intégration de ces structures dans les dispositifs de types capteurs optiques. La réalisation de structures quantiques par le procédé MUZ reste encore un défi. Il serait nécessaire de démontrer la faisabilité de ces structures en partant de la limite de la résolution ( $P= 178 \text{ nm}$ ) de la LIL. Les résultats de gravure de Si obtenus avec un masque en Ni, dont le motif réalisé par LIL était de périodicité de  $360 \text{ nm}$  et  $280 \text{ nm}$ , sont cependant déjà satisfaisantes (Figure 115 a et b). Néanmoins, le procédé utilisant le masque en Ni implique les difficultés liées au procédé de lift-off (profil de la résine) et suppression du masque de Ni. Cela peut être évité en utilisant le masque en ZnO. Les essais du procédé MUZ avec le motif de périodicité de  $360 \text{ nm}$  ont été déjà réalisés (Figure 115 c et d). Le contrôle de la structuration à cette échelle est essentiellement lié au contrôle de la définition du motif initial.

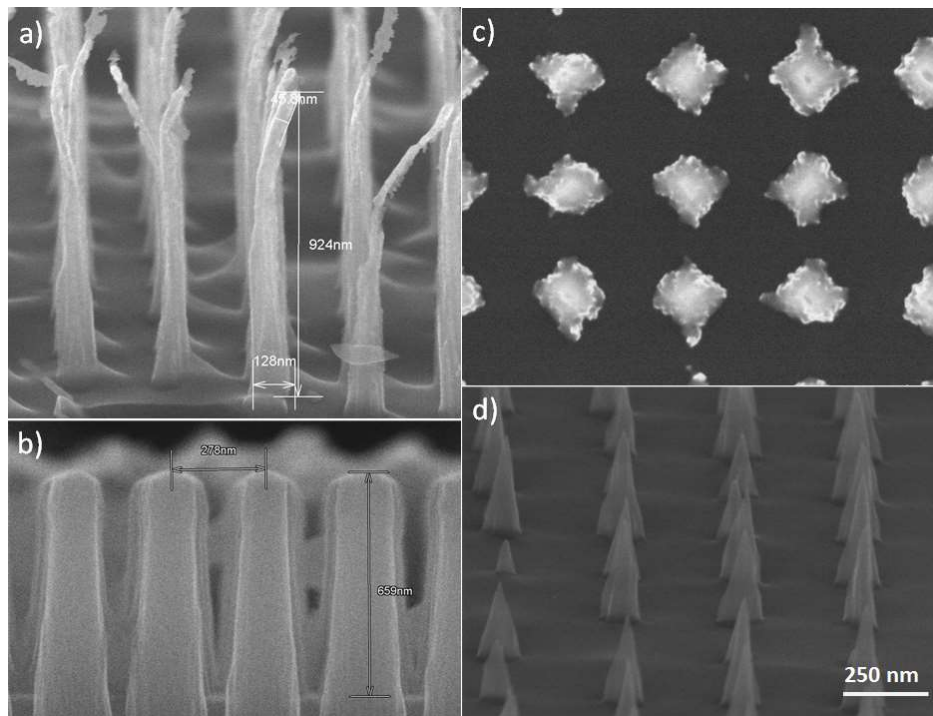


Figure 115 : Nanofils « quantiques » de Si a) nanofils de Si de périodicité de  $360 \text{ nm}$  et b) piliers de Si de périodicité  $280 \text{ nm}$  obtenus par RIE avec le masque Ni. Structures de Si de périodicité de  $360 \text{ nm}$  obtenus avec un masque en ZnO, c) vue du dessus, d) vue de profil incliné.

Pour obtenir les structures quantiques une structuration de la surface des nanopiliers peut être envisagée. Une fois que les structures de Si sont obtenues par procédé MUZ, la structuration de leur surface peut être réalisée par la technique de stain etching, qui consiste à porosifier le silicium. Le caractère universel de la technique MUZ permet aussi d'élargir son application à la structuration d'autres matériaux. La structuration du verre a été également réalisée par ce procédé et d'autres matériaux comme le saphir ou le germanium peuvent être envisagés.



### 3) Au niveau des membranes

Le procédé de fabrication des membranes nécessite encore du développement pour obtenir des périodicités submicroniques. Ceci exige non seulement un développement au niveau du banc optique, mais aussi une optimisation des paramètres à chaque étape de fabrication, dont les étapes critiques comme l'exposition de la résine épaisse avec petite périodicité. Des essais ont été réalisés pour obtenir une périodicité de 260 nm avec une taille de pores de 50 nm de diamètre et 1  $\mu\text{m}$  de profondeur.

Ce qui est envisageable est la réalisation de membranes dont les pores ont une forme non circulaire (carré, rectangulaire, étoile...), Ces géométries sont facilement réalisables par LIL par double exposition de périodicité différente ou encore par LIL à 3 faisceaux coplanaire.

Les membranes fabriquées par le procédé proposé dans ce travail peuvent correspondre à un large spectre d'application comme le filtrage de particules en solution, ou encore l'utilisation de membrane comme template pour un dépôt ou la croissance localisée de nanostructures (nanofils de ZnO). Les membranes pourront aussi servir comme masque pour le dépôt localisé de nanoparticules de métal et notamment le procédé lift-off. Elles pourront être utilisées pour la fabrication de structures plasmoniques [166], comme montrés sur la Figure 116. La structure sur la Figure 116 est une structure complémentaire particulièrement intéressante ou des plasmons de surface localisés et non localisés peuvent se coupler. Ce type de structure est difficile à obtenir par d'autres procédés. Le contrôle du gap, distance entre les bords des structures, peut-être simplement obtenu par contrôle de l'épaisseur.

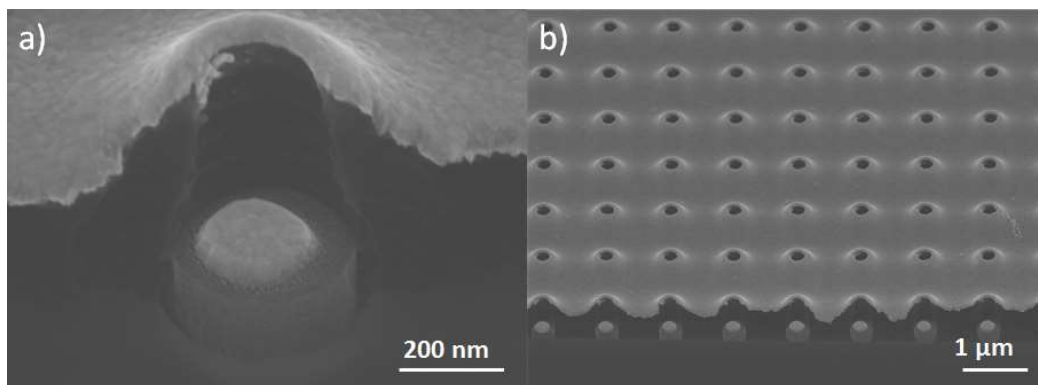


Figure 116 Images MEB de structure dite complémentaire constituée d'un motif de type « trous » dans un film d'or, alignés avec des nanoparticules.

# Bibliographie

- [1] M. Molinari, J. Mallet, M. Troyon, and F. Martineau, 'Dispositif d'élaboration à température ambiante de nanofils de Si par électrodéposition, procédé de préparation et nanofils obtenus', FR2934612A1, 05-Feb-2010.
- [2] S. C. Anenberg *et al.*, 'Impacts and mitigation of excess diesel-related NO<sub>x</sub> emissions in 11 major vehicle markets', *Nature*, vol. 545, no. 7655, pp. 467–471, May 2017.
- [3] X. Chen, C. K. Y. Wong, C. A. Yuan, and G. Zhang, 'Nanowire-based gas sensors', *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 177, pp. 178–195, Feb. 2013.
- [4] M. Berzelius, 'On the Mode of obtaining Silicium, and on the Characters and Properties of that Substance', in *The Philosophical Magazine and Journal*, Richard Taylor and Company, 1825, pp. 255–267.
- [5] S. Oda and D. Ferry, *Silicon nanoelectronics*. Taylor & Francis Group.
- [6] W. C. O'Mara, R. B. Herring, and L. P. Hunt, *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*. 1990.
- [7] Y. Chen and U. Ravaioli, 'Band Structure Calculation of Si and Ge by Non-Local Empirical Pseudo-Potential Technique, Band Structure Calculation of Si and Ge by Non-Local Empirical Pseudo-Potential Technique', *J. Electron. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 52–56.
- [8] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1st ed. 1976.
- [9] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Corporation, 1971.
- [10] M. A. Green, 'Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 11, pp. 1305–1310, Nov. 2008.
- [11] H. Wang, X. Liu, and Z. M. Zhang, 'Absorption Coefficients of Crystalline Silicon at Wavelengths from 500 nm to 1000 nm', *Int. J. Thermophys.*, vol. 34, no. 2, pp. 213–225, Feb. 2013.
- [12] G. Amato, C. Delerue, and H. J. VonBardeleben, *Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures*. CRC Press, 1998.
- [13] P. M. Fauchet, 'chapter 6. Porous Silicon: Photoluminescence and Electroluminescent Devices', in *From Physics to Devices: Light Emissions in Silicon*, 1st ed., vol. 49, David J. Lockwood, 1998.
- [14] P. M. Tomchuk, D. B. Dan'ko, and O. É. Kiyayev, 'On the mechanism of luminescence of silicon nanostructures', *Phys. Solid State*, vol. 42, no. 11, pp. 2017–2021, Nov. 2000.
- [15] G. Lerondel, 'Confinement de lumière : matériaux, structures et observation Silicium poreux et optique de champ proche', Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université de technologie de Troyes, Troyes, 2005.
- [16] J. Zhu *et al.*, 'Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays', *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 279–282, Jan. 2009.
- [17] J. Proust, A. L. Fehrembach, F. Bedu, I. Ozerov, and N. Bonod, 'Optimized 2D array of thin silicon pillars for efficient antireflective coatings in the visible spectrum.', *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 24947–24947, Apr. 2016.
- [18] A. Uhlir, 'Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon', *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 35, no. 2, pp. 333–347, Mar. 1956.
- [19] P. Gupta, A. C. Dillon, A. S. Bracker, and S. M. George, 'FTIR studies of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O decomposition on porous silicon surfaces', *Surf. Sci.*, vol. 245, no. 3, pp. 360–372, Apr. 1991.
- [20] P. Gupta, V. Colvin, and S. George, 'Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces', *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 37, no. 14, pp. 8234–8243, May 1988.
- [21] L. T. Canham, 'Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, Sep. 1990.

- [22] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse, 'Formation and application of porous silicon', *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 39, no. 4, pp. 93–141, Nov. 2002.
- [23] M. J. Sailor, *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [24] D. S. Gardner *et al.*, 'Integrated on-chip energy storage using porous-silicon electrochemical capacitors', in *2014 IEEE International Electron Devices Meeting, 2014*, pp. 8.2.1-8.2.4.
- [25] A. S. Lenshin, V. M. Kashkarov, E. P. Domashevskaya, A. N. Bel'tyukov, and F. Z. Gil'mutdinov, 'Investigations of the composition of macro-, micro- and nanoporous silicon surface by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 359, pp. 550–559, Dec. 2015.
- [26] V. Lehmann and H. Föll, 'Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 2, pp. 653–659, Jan. 1990.
- [27] Lehmann Volker and Gösele Ulrich, 'Porous silicon: Quantum sponge structures grown via a self-adjusting etching process', *Adv. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 114–116, Sep. 2004.
- [28] F. Karbassian, B. K. Mousavi, S. Rajabali, R. Talei, S. Mohajerzadeh, and E. Asl-Soleimani, 'Formation of Luminescent Silicon Nanowires and Porous Silicon by Metal-Assisted Electroless Etching', *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 4, pp. 1271–1279, Apr. 2014.
- [29] X. Li and P. W. Bohn, 'Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 16, pp. 2572–2574, Oct. 2000.
- [30] A. I. Hochbaum, D. Gargas, Y. J. Hwang, and P. Yang, 'Single Crystalline Mesoporous Silicon Nanowires', *Nano Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 3550–3554, Oct. 2009.
- [31] K. W. Kolasinski, 'Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching', *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 73–83, Feb. 2005.
- [32] É. Vázquez *et al.*, 'Porous silicon formation by stain etching', *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1, pp. 295–302, Jun. 2001.
- [33] I. Barycka and I. Zubel, 'Silicon anisotropic etching in KOH-isopropanol etchant', *Sens. Actuators Phys.*, vol. 48, no. 3, pp. 229–238, May 1995.
- [34] Y. Backlund and L. Rosengren, 'New shapes in (100) Si using KOH and EDP etches', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 2, no. 2, p. 75, 1992.
- [35] O. Powell and H. B. Harrison, 'Anisotropic etching of 100 and 110 planes in (100) silicon', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 11, no. 3, p. 217, 2001.
- [36] P. K. Basu, D. Sarangi, K. D. Shetty, and M. B. Boreland, 'Liquid silicate additive for alkaline texturing of mono-Si wafers to improve process bath lifetime and reduce IPA consumption', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 113, pp. 37–43, Jun. 2013.
- [37] C. H. Crouch, J. E. Carey, J. M. Warrender, M. J. Aziz, E. Mazur, and F. Y. Génin, 'Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 11, pp. 1850–1852, Mar. 2004.
- [38] X. Liu, P. R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J. M. Cole, and D. J. Fray, 'Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications', *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 10, pp. 3223–3263, 2014.
- [39] S. Kontermann, T. Gimpel, A. L. Baumann, K.-M. Guenther, and W. Schade, 'Laser Processed Black Silicon for Photovoltaic Applications', *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 390–395, Jan. 2012.
- [40] K. N. Nguyen *et al.*, 'Study of black silicon obtained by cryogenic plasma etching : Approach to achieve the hot spot of a thermoelectric energy harvester', *Microsyst. Technol.*, vol. 18, no. 11, pp. 1807–1814, Nov. 2013.
- [41] F. Zhu, X. Zhang, and H. Zhang, 'Formation mechanism of multi-functional black silicon based on optimized deep reactive ion etching technique with SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>', *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 58, no. 2, pp. 381–389, Feb. 2015.
- [42] F. Karbassian, S. Rajabali, A. Chimeh, S. Mohajerzadeh, and E. Asl-Soleimani, 'Luminescent porous silicon prepared by reactive ion etching', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 38, p. 385103, 2014.
- [43] R. Dussart *et al.*, 'Silicon columnar microstructures induced by an SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 18, p. 3395, 2005.
- [44] F. Laermer and A. Schilp, 'Method of anisotropically etching silicon', US5501893A, 26-Mar-1996.

- [45] R. S. Wagner and W. C. Ellis, 'Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 89–90, Mar. 1964.
- [46] S. Acharya and A. Kottantharayil, 'VLS growth of silicon nanowires in cold wall Cat-CVD chamber', in *2014 IEEE 2nd International Conference on Emerging Electronics (ICEE)*, 2014, pp. 1–4.
- [47] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, and C. M. Lieber, 'Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 15, pp. 2214–2216, Apr. 2001.
- [48] W. I. Park, G. Zheng, X. Jiang, B. Tian, and C. M. Lieber, 'Controlled Synthesis of Millimeter-Long Silicon Nanowires with Uniform Electronic Properties', *Nano Lett.*, vol. 8, no. 9, pp. 3004–3009, Sep. 2008.
- [49] A. I. Hochbaum, R. Fan, R. He, and P. Yang, 'Controlled Growth of Si Nanowire Arrays for Device Integration', *Nano Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 457–460, Mar. 2005.
- [50] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross, 'Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 9, p. 096105, Mar. 2006.
- [51] V. A. Nebo'sin, A. A. Shchetinin, A. A. Dolgachev, and V. V. Korneeva, 'Effect of the Nature of the Metal Solvent on the Vapor-Liquid-Solid Growth Rate of Silicon Whiskers', *Inorg. Mater.*, vol. 41, no. 12, pp. 1256–1259, Dec. 2005.
- [52] V. Schmidt, J. V. Wittemann, and U. Gösele, 'Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires - Chemical Reviews (ACS Publications)', *Chem Rev*, vol. 110, no. 1, pp. 361–388, 2010.
- [53] L. Dupré, D. Buttard, C. Leclere, H. Renevier, and P. Gentile, 'Gold Contamination in VLS-Grown Si Nanowires: Multiwavelength Anomalous Diffraction Investigations', *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 23, pp. 4511–4516, Dec. 2012.
- [54] Z. R.-Q, L. Y, and L. S.-T, 'Oxide-Assisted Growth of Semiconducting Nanowires', *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 635–640, Apr. 2003.
- [55] J. L. Gole, J. D. Stout, W. L. Rauch, and Z. L. Wang, 'Direct synthesis of silicon nanowires, silica nanospheres, and wire-like nanosphere agglomerates', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 17, pp. 2346–2348, Apr. 2000.
- [56] Y.-H. Yang, S.-J. Wu, H.-S. Chiu, P.-I. Lin, and Y.-T. Chen, 'Catalytic Growth of Silicon Nanowires Assisted by Laser Ablation', *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 3, pp. 846–852, Jan. 2004.
- [57] X. Xu *et al.*, 'Silicon nanowires prepared by electron beam evaporation in ultrahigh vacuum', *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 243, May 2012.
- [58] J. Niu, J. Sha, and D. Yang, 'Sulfide-assisted growth of silicon nano-wires by thermal evaporation of sulfur powders', *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 24, no. 3, pp. 278–281, Sep. 2004.
- [59] T. Ishiyama, S. Morishima, Y. Ishii, and M. Fukuda, 'Silicon nanowires grown by metal-catalyst-free VLS process', *AIP Conf. Proc.*, vol. 1585, no. 1, pp. 171–174, Feb. 2014.
- [60] T. Ishiyama, S. Nakagawa, and T. Wakamatsu, 'Growth of epitaxial silicon nanowires on a Si substrate by a metal-catalyst-free process', *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 30608, 28 2016.
- [61] P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, L. Schubert, and U. Gösele, 'On the formation of Si nanowires by molecular beam epitaxy', *Int. J. Mater. Res.*, vol. 97, no. 7, pp. 1008–1015, Jul. 2006.
- [62] V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, and U. Gösele, 'Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties', *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2681–2702, Jul. 2009.
- [63] A. T. Heitsch, D. D. Fanfair, H.-Y. Tuan, and B. A. Korgel, 'Solution-Liquid-Solid (SLS) Growth of Silicon Nanowires', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 16, pp. 5436–5437, Apr. 2008.
- [64] D. P. Yu *et al.*, 'Controlled growth of oriented amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid (SLS) mechanism', *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 9, no. 2, pp. 305–309, Feb. 2001.
- [65] L. Ma, S. Lee, J. DeMuth, and S. Maldonado, 'Direct electrochemical deposition of crystalline silicon nanowires at  $T \geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ', *RSC Adv.*, vol. 6, no. 82, pp. 78818–78825, Aug. 2016.
- [66] G. E. Moore, 'Progress in digital integrated electronics', *Technical Digest*, pp. 11–13, 1975.

- [67] G. E. Moore, 'Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff.', *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.*, vol. 11, no. 3, pp. 33–35, Sep. 2006.
- [68] A. P. Graham *et al.*, 'Carbon nanotubes for microelectronics?', *Small Weinh. Bergstr. Ger.*, vol. 1, no. 4, pp. 382–390, Apr. 2005.
- [69] H. Kadiri *et al.*, 'Topology assisted self-organization of colloidal nanoparticles: application to 2D large-scale nanomastering', *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 1203–1209, Aug. 2014.
- [70] H.-C. Kim, S.-M. Park, and W. D. Hinsberg, 'Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics', *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 146–177, Jan. 2010.
- [71] D. M. Tennant, 'Limits of Conventional Lithography', in *Nanotechnology*, Springer, New York, NY, 1999, pp. 161–205.
- [72] S. S. Harilal *et al.*, 'Spectral control of emissions from tin doped targets for extreme ultraviolet lithography', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 3, p. 484, 2006.
- [73] B. Mertens *et al.*, 'Progress in EUV optics lifetime expectations', *Microelectron. Eng.*, vol. 73–74, pp. 16–22, Jun. 2004.
- [74] 'BRG - A Brief Overview of Nanotechnology'. [Online]. Available: <http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/nanotechnology/nano05.htm>.
- [75] 'High resolution lithography: EBL tool EBPG5200'. [Online]. Available: <https://www.raith.com/products/ebpg5200.html>.
- [76] 'Electron Beam Lithography'. [Online]. Available: <https://www.nilt.com/530/electron-beam-lithography>.
- [77] E. Platzgummer, C. Klein, and H. Loeschner, 'Electron multibeam technology for mask and wafer writing at 0.1 nm address grid', *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS*, vol. 12, no. 3, p. 031108, Aug. 2013.
- [78] A. A. Tseng, 'Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams', *Small*, vol. 1, no. 10, pp. 924–939, Oct. 2005.
- [79] M. D. Kumar, H. Kim, and J. Kim, 'Periodically patterned Si pyramids for realizing high efficient solar cells by wet etching process', *Sol. Energy*, vol. 117, pp. 180–186, Jul. 2015.
- [80] N. Chekurov, P. Sievilä, and I. Tittonen, 'Silicon Nanostructure Fabrication by Direct FIB Writing and TMAH Wet Chemical Etching', *TechConnect Briefs*, vol. 2, no. 2010, pp. 214–217, Jun. 2010.
- [81] S. Su, L. Lin, Z. Li, J. Feng, and Z. Zhang, 'The fabrication of large-scale sub-10-nm core-shell silicon nanowire arrays', *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 405, Dec. 2013.
- [82] T. Trifonov, A. Rodríguez, L. F. Marsal, J. Pallarès, and R. Alcubilla, 'Macroporous silicon: A versatile material for 3D structure fabrication', *Sens. Actuators Phys.*, vol. 141, no. 2, pp. 662–669, Feb. 2008.
- [83] J. Nakamura, K. Higuchi, and K. Maenaka, 'Vertical Si nanowire with ultra-high-aspect-ratio by combined top-down processing technique', *Microsyst. Technol.*, vol. 19, no. 3, pp. 433–438, Mar. 2013.
- [84] C.-H. Choi and C.-J. Kim, 'Fabrication of a dense array of tall nanostructures over a large sample area with sidewall profile and tip sharpness control', *Nanotechnology*, vol. 17, no. 21, p. 5326, 2006.
- [85] K. J. Morton, G. Nieberg, S. Bai, and S. Y. Chou, 'Wafer-scale patterning of sub-40 nm diameter and high aspect ratio (>50:1) silicon pillar arrays by nanoimprint and etching', *Nanotechnology*, vol. 19, no. 34, p. 345301, 2008.
- [86] M. M. Mirza *et al.*, 'Nanofabrication of high aspect ratio (~50:1) sub-10 nm silicon nanowires using inductively coupled plasma etching', *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 30, no. 6, p. 06FF02, Sep. 2012.
- [87] A. Smyrnakis, E. Almpanis, V. Constantoudis, N. Papanikolaou, and E. Gogolides, 'Optical properties of high aspect ratio plasma etched silicon nanowires: fabrication-induced variability dramatically reduces reflectance', *Nanotechnology*, vol. 26, no. 8, p. 085301, 2015.
- [88] Y.-F. Chang, Q.-R. Chou, J.-Y. Lin, and C.-H. Lee, 'Fabrication of high-aspect-ratio silicon nanopillar arrays with the conventional reactive ion etching technique', *Appl. Phys. A*, vol. 86, no. 2, pp. 193–196, Feb. 2007.

- [89] T. Gorisse, L. Dupré, P. Gentile, M. Martin, M. Zelsmann, and D. Buttard, 'Highly organised and dense vertical silicon nanowire arrays grown in porous alumina template on <100> silicon wafers', *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 287, Jun. 2013.
- [90] R. Al-Salman *et al.*, 'Template assisted electrodeposition of germanium and silicon nanowires in an ionic liquid', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 41, pp. 6233–6237, Nov. 2008.
- [91] J. Mallet, M. Molinari, F. Martineau, F. Delavoie, P. Fricoteaux, and M. Troyon, 'Growth of Silicon Nanowires of Controlled Diameters by Electrodeposition in Ionic Liquid at Room Temperature', *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3468–3474, Oct. 2008.
- [92] R. Salas-Montiel, 'Gravure ionique réactive'. Université de Technologie de Troyes, 2011.
- [93] O. Auciello and D. L. Flamm, Eds., 'Plasma–Materials Interactions', in *Plasma Diagnostics*, vol. 2, San Diego: Academic Press, 1989, p. ibc1.
- [94] D. L. Flamm, 'Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas', *Pure Appl. Chem.*, vol. 62, no. 9, pp. 1709–1720, 1990.
- [95] H. Jansen, H. Gardeniers, M. de Boer, M. Elwenspoek, and J. Fluitman, 'A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 6, no. 1, p. 14, 1996.
- [96] D. Korzec, T. Kessler, and J. Engemann, 'Reactive ion beam etching of Si/SiO<sub>2</sub> systems using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> chemistry', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 46, pp. 299–305, 1990.
- [97] F. Laerme, A. Schilp, K. Funk, and M. Offenbergh, 'Bosch deep silicon etching: improving uniformity and etch rate for advanced MEMS applications', in *Twelfth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 1999. MEMS '99, 1999*, pp. 211–216.
- [98] Dennis M. Manos and D. L. Flamm, 'Introduction to Plasma Chemistry', in *Plasma Etching: An Introduction*, 1989, pp. 117–124.
- [99] E. Lee and J. W. Hahn, 'The effect of photoresist contrast on the exposure profiles obtained with evanescent fields of nanoapertures', *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 8, p. 083550, Apr. 2008.
- [100] S. Thomas, 'Elaboration par électrodépôt en liquide ionique de films minces et de nanofils de silicium / Silicium-Terre Rare et propriétés optiques associées', 2017.
- [101] S. Thomas, J. Mallet, H. Rinnert, and M. Molinari, 'Single step electrodeposition process using ionic liquid to grow highly luminescent silicon/rare earth (Er, Tb) thin films with tunable composition', *RSC Adv.*, vol. 8, no. 7, pp. 3789–3797, Jan. 2018.
- [102] J. M. Montero Moreno *et al.*, 'Constrained Order in Nanoporous Alumina with High Aspect Ratio: Smart Combination of Interference Lithography and Hard Anodization', *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 13, pp. 1857–1863, 2014.
- [103] A. A. S. B. Majid Ebrahimi Warkiani, 'Isoporous Micro-/Nano-Engineered Membranes.', *ACS Nano*, 2013.
- [104] H. Masuda, K. Yasui, and K. Nishio, 'Fabrication of Ordered Arrays of Multiple Nanodots Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask', *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 14, pp. 1031–1033, Jul. 2000.
- [105] P. Wang, K. Tanaka, S. Sugiyama, X. Dai, and X. Zhao, 'Wet releasing and stripping SU-8 structures with a nanoscale sacrificial layer', *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 11, pp. 2232–2235, Nov. 2009.
- [106] C. Luo *et al.*, 'Releasing SU-8 structures using polystyrene as a sacrificial material', *Sens. Actuators Phys.*, vol. 114, no. 1, pp. 123–128, Aug. 2004.
- [107] K. Otsuka, K. Takahashi, and A. Kawai, 'Fabrication of Micro Tube Array by Combining Positive with Negative Type Photoresists due to Solubility Difference in Developer', *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 6, pp. 717–720, 2013.
- [108] Y. J. and, M. A. Matthews\*, and C. H. Darwin, 'Prevention of Photoresist Pattern Collapse by Using Liquid Carbon Dioxide', 30-Oct-2001. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010424h>. [Accessed: 08-Oct-2018].
- [109] T. Tanaka, M. Morigami, H. Oizumi, and T. Ogawa, 'Freeze-Drying Process to Avoid Resist Pattern Collapse', *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 12R, p. 5813, Dec. 1993.

- [110] X. Zhang, J. Q. Pham, N. Ryza, P. F. Green, and K. P. Johnston, 'Chemical-mechanical photoresist drying in supercritical carbon dioxide with hydrocarbon surfactants', *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 22, no. 2, pp. 818–825, Mar. 2004.
- [111] J. Zhou, 'UV-Visible luminescent ZnO based materials: synthesis and emission engineering', Université de technologie de Troyes, 2018.
- [112] S. Xu *et al.*, 'Patterned Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays on Inorganic Substrates at Low Temperature without Catalyst', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 45, pp. 14958–14959, Nov. 2008.
- [113] M. Nagase, A. Fujiwara, K. Yamazaki, Y. Takahashi, K. Murase, and K. Kurihara, 'Si nanostructures formed by pattern-dependent oxidation', *Microelectron. Eng.*, vol. 41–42, pp. 527–530, Mar. 1998.
- [114] A. Gwiazda, A. Rumyantseva, A. Gokarna, K. Nomenyo, C. Chevalier-César, and G. Léron del, 'Simple and Versatile High Aspect Ratio Nanostructuring via Zinc Oxide Masking', *Adv. Mater. Technol.*, vol. 2, no. 9, p. n/a-n/a, Sep. 2017.
- [115] W. Chebil, A. Gokarna, A. Fouzri, N. Hamdaoui, K. Nomenyo, and G. Lerondel, 'Study of the growth time effect on the structural, morphological and electrical characteristics of ZnO/p-Si heterojunction diodes grown by sol-gel assisted chemical bath deposition method', *J. Alloys Compd.*, vol. 771, pp. 448–455, Jan. 2019.
- [116] A. Gokarna *et al.*, 'Towards multifunctional heterostructured materials: ZnO nanowires growth on mesoscale periodically patterned Si', *Phys. Status Solidi C*, p. n/a-n/a, May 2016.
- [117] H. Jansen, M. de Boer, R. Legtenberg, and M. Elwenspoek, 'The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 5, no. 2, p. 115, 1995.
- [118] Y.-D. Lim, S.-H. Lee, W. J. Yoo, O.-J. Jung, S.-C. Kim, and H.-C. Lee, 'Roles of F and O Radicals and Positive Ions in a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Plasma in Forming Deep Via Structures', *Journal of the Korean Physical Society*, pp. 1774–1778, May-2009.
- [119] A. Susarrey-Arce, Á. G. Marín, S. Schlautmann, L. Lefferts, J. G. E. Gardeniers, and A. van Houselt, 'One-step sculpting of silicon microstructures from pillars to needles for water and oil repelling surfaces', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 2, p. 025004, Feb. 2013.
- [120] M. Haverlag, H. Kersten, G. M. W. Kroesen, F. J. de Hoog, and A. Rutscher, 'The Temperature Dependence of the Etch Rate of Si Measured by Ellipsometry', *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 31, no. 3, pp. 279–282, Jan. 1991.
- [121] Y. H. Im and Y.-B. Hahn, 'Heat transfer between wafer and electrode in a high density plasma etcher', *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 19, no. 2, pp. 347–350, Mar. 2002.
- [122] T. L. Liu and C.-J. C. J. Kim, 'Microstructured SiO<sub>2</sub> surface repellent to liquids without coating', in *2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII)*, Barcelona, Spain, 2013, pp. 1609–1612.
- [123] S. Thomas, J. Mallet, F. Martineau, H. Rinnert, and M. Molinari, 'Strong Room-Temperature Visible Photoluminescence of Amorphous Si Nanowires Prepared by Electrodeposition in Ionic Liquids', *ACS Photonics*, vol. 5, no. 7, pp. 2652–2660, Jul. 2018.
- [124] J. Henig, É. Tóth, J. Engelmann, S. Gottschalk, and H. A. Mayer, 'Macrocyclic Gd<sup>3+</sup> Chelates Attached to a Silsesquioxane Core as Potential Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents: Synthesis, Physicochemical Characterization, and Stability Studies', *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 13, pp. 6124–6138, Jul. 2010.
- [125] J. P. André *et al.*, 'Lanthanide(III) Complexes of DOTA–Glycoconjugates: A Potential New Class of Lectin-Mediated Medical Imaging Agents', *Chem. – Eur. J.*, vol. 10, no. 22, pp. 5804–5816, Nov. 2004.
- [126] E. Delgado-Pinar *et al.*, 'Lanthanide complexes as imaging agents anchored on nano-sized particles of boehmite', *Dalton Trans.*, vol. 40, no. 24, pp. 6451–6457, Jun. 2011.

- [127] R. Fürstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, and P. Walzel, 'Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces', *Langmuir*, vol. 21, no. 3, pp. 956–961, Feb. 2005.
- [128] T. "Leo" Liu and C.-J. "CJ" Kim, 'Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids', *Science*, vol. 346, no. 6213, pp. 1096–1100, Nov. 2014.
- [129] S. Hoshian, V. Jokinen, V. Somerkivi, A. R. Lokanathan, and S. Franssila, 'Robust Superhydrophobic Silicon without a Low Surface-Energy Hydrophobic Coating', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 941–949, Jan. 2015.
- [130] Y. Song, R. P. Nair, M. Zou, and Y. Wang, 'Superhydrophobic surfaces produced by applying a self-assembled monolayer to silicon micro/nano-textured surfaces', *Nano Res.*, vol. 2, no. 2, pp. 143–150, Feb. 2009.
- [131] J. Li *et al.*, 'Hydration and Dewetting near Graphite-CH<sub>3</sub> and Graphite-COOH Plates', *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 28, pp. 13639–13648, Jul. 2005.
- [132] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and P. J. Rossky, 'Effect of Surface Polarity on Water Contact Angle and Interfacial Hydration Structure', *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 32, pp. 9581–9587, Aug. 2007.
- [133] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré, 'Wetting of textured surfaces', *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 206, no. 1, pp. 41–46, Jul. 2002.
- [134] R. N. Wenzel, 'Resistance of solid surface to wetting by water', *Ind Eng Chem*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936.
- [135] A. B. D. Cassie and S. Baxter, 'Wettability of porous surfaces', *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, no. 0, pp. 546–551, Jan. 1944.
- [136] D. Murakami, H. Jinnai, and A. Takahara, 'Wetting Transition from the Cassie–Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces', *Langmuir*, vol. 30, no. 8, pp. 2061–2067, Mar. 2014.
- [137] K. Hermansson, U. Lindberg, B. Hok, and G. Palmkog, 'Wetting properties of silicon surfaces', in *1991 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, 1991. Digest of Technical Papers, TRANSDUCERS '91*, 1991, pp. 193–196.
- [138] 'Modification of Si(100)-Surfaces by SF<sub>6</sub> Plasma Etching — Application to Wafer Direct Bonding - Reiche - 2000 - Crystal Research and Technology - Wiley Online Library'.
- [139] G. Gould and E. A. Irene, 'An in situ Study of Aqueous HF Treatment of Silicon by Contact Angle Measurement and Ellipsometry', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no. 6, pp. 1535–1539, Jan. 1988.
- [140] E. Bormashenko, 'Why does the Cassie–Baxter equation apply?', *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 324, no. 1, pp. 47–50, Jul. 2008.
- [141] J. Han and W. Gao, 'Surface Wettability of Nanostructured Zinc Oxide Films', *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 4, pp. 601–608, Apr. 2009.
- [142] E. Polydorou *et al.*, 'Surface passivation effect by fluorine plasma treatment on ZnO for efficiency and lifetime improvement of inverted polymer solar cells', *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 30, pp. 11844–11858, Jul. 2016.
- [143] S. G. Kandlikar, 'High Flux Heat Removal with Microchannels—A Roadmap of Challenges and Opportunities', *Heat Transf. Eng.*, vol. 26, no. 8, pp. 5–14, Oct. 2005.
- [144] T. AÇIKALIN, S. M. WAIT, S. V. GARIMELLA, and A. RAMAN, 'Experimental Investigation of the Thermal Performance of Piezoelectric Fans', *Heat Transf. Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 4–14, Jan. 2004.
- [145] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, and A. Majumdar, 'Thermal conductivity of individual silicon nanowires', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 14, pp. 2934–2936, Sep. 2003.
- [146] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, and T. Caillat, 'Recent developments in thermoelectric materials', *Int. Mater. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 45–66, 2013.
- [147] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. G. Iii, and J. R. Heath, 'Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials', *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 168–171, Jan. 2008.
- [148] A. I. Hochbaum *et al.*, 'Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires', *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 163–167, Jan. 2008.
- [149] Z. Tian, S. Lee, and G. Chen, 'Heat Transfer in Thermoelectric Materials and Devices', *J. Heat Transf.*, vol. 135, no. 6, pp. 061605-061605–15, May 2013.



- [150] L. Yang, N. Yang, and B. Li, 'Extreme Low Thermal Conductivity in Nanoscale 3D Si Phononic Crystal with Spherical Pores', *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1734–1738, Apr. 2014.
- [151] N. Zen, T. A. Puurtinen, T. J. Isotalo, S. Chaudhuri, and I. J. Maasilta, 'Engineering thermal conductance using a two-dimensional phononic crystal', *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 3435, Mar. 2014.
- [152] P. Wang, F. Casadei, S. Shan, J. C. Weaver, and K. Bertoldi, 'Harnessing Buckling to Design Tunable Locally Resonant Acoustic Metamaterials', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, no. 1, p. 014301, Jul. 2014.
- [153] Z. Wei, J. Yang, K. Bi, and Y. Chen, 'Phonon transport properties in pillared silicon film', *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 15, p. 155103, Oct. 2015.
- [154] Y. Jin *et al.*, 'Tunable waveguide and cavity in a phononic crystal plate by controlling whispering-gallery modes in hollow pillars', *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 5, p. 054109, Feb. 2016.
- [155] H. Honarvar and M. I. Hussein, 'Spectral energy analysis of locally resonant nanophononic metamaterials by molecular simulations', *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 8, p. 081412, Feb. 2016.
- [156] B. L. Davis and M. I. Hussein, 'Nanophononic Metamaterial: Thermal Conductivity Reduction by Local Resonance', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 5, p. 055505, Feb. 2014.
- [157] A. Iskandar *et al.*, 'Modification of the phonon spectrum of bulk Si through surface nanostructuring', *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 9, p. 095106, Sep. 2016.
- [158] A. Iskandar *et al.*, 'Interaction between confined phonons and photons in periodic silicon resonators', *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 9, p. 094308, Mar. 2018.
- [159] A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, and V. Sivasubramanian, 'Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials', *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no. 6, pp. 604–617, Jun. 2007.
- [160] F. J. Bezares *et al.*, 'Mie resonance-enhanced light absorption in periodic silicon nanopillar arrays', *Opt. Express*, vol. 21, no. 23, pp. 27587–27601, Nov. 2013.
- [161] S. Tsoi *et al.*, 'Experimental demonstration of the optical lattice resonance in arrays of Si nanoresonators', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 11, p. 111101, Mar. 2016.
- [162] G. Faraci, S. Gibilisco, and A. R. Pennisi, 'Quantum confinement and thermal effects on the Raman spectra of Si nanocrystals', *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 19, p. 193410, Nov. 2009.
- [163] R. Gupta, Q. Xiong, C. K. Adu, U. J. Kim, and P. C. Eklund, 'Laser-Induced Fano Resonance Scattering in Silicon Nanowires', *Nano Lett.*, vol. 3, no. 5, pp. 627–631, May 2003.
- [164] J.-Q. Xi *et al.*, 'Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection', *Nat. Photonics*, vol. 1, no. 3, pp. 176–179, Mar. 2007.
- [165] H.-C. Yuan, V. E. Yost, M. R. Page, P. Stradins, D. L. Meier, and H. M. Branz, 'Efficient black silicon solar cell with a density-graded nanoporous surface: Optical properties, performance limitations, and design rules', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 12, p. 123501, Sep. 2009.
- [166] M. Najiminaini, E. Ertorer, B. Kaminska, S. Mittler, and J. J. L. Carson, 'Surface plasmon resonance sensing properties of a 3D nanostructure consisting of aligned nanohole and nanocone arrays', *Analyst*, vol. 139, no. 8, pp. 1876–1882, Mar. 2014.

# Agnieszka GWIAZDA

## Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique, Nanotechnologie

### Année 2019

#### Silicium nanostructuré multifonctionnel obtenu par holographie

Comme parfaitement illustré par le silicium poreux, le caractère multifonctionnel d'un matériau réside dans la capacité à le (nano)structurer et ce par des techniques de structuration à la fois simples, peu coûteuses et adaptées aux grandes surfaces.

Cette thèse a porté sur le développement du silicium nanostructuré par deux voies complémentaires, une voie ascendante basée principalement sur la réalisation de matrices (template) pour le dépôt de silicium par électrochimie en collaboration avec le LRN et une voie descendante combinant deux techniques, la lithographie interférentielle et la gravure plasma.

La première voie a permis de réaliser des mesostructures de taille entre 200 nm et 1 micron. Une technique originale de fabrication de matrice à partir de résines de solubilité différente a été mise au point et validée.

La deuxième voie, a permis la réalisation de silicium micro, meso et nanostructuré sur la base d'un nouveau type de masque dur. Cette nouvelle technologie brevetée repose sur la dissolution chimique de l'oxyde de Zinc et son utilisation comme masque dur. Une sélectivité allant jusqu'à 100 a pu être obtenue sur le Silicium.

Plusieurs validations fonctionnelles ont pu être réalisées à partir du silicium structuré obtenu, cela inclut le contrôle à la fois des propriétés optiques d'émission (greffage de complexes de lanthanide), des propriétés thermiques du silicium massif par structuration de surface en collaboration avec l'université américaine de Beyrouth et enfin la mouillabilité.

Mots clés : matériaux nanostructurés – silicium – oxyde de zinc – gravure par plasma – nanophotonique – lithographie interférentielle – surfaces multifonctionnelles.

#### Multifunctional Nanostructured Silicon Obtained by Holography

As demonstrated by porous silicon, the key element for multifunctionality, which allows to access to new properties, is surface/volume nanostructuring. Numerous applications far behind microelectronics are related but require the development of low cost, simple and large scale compatible structuration techniques.

This thesis focused on the development of nanostructured silicon by two complementary pathways, a bottom-up approach based mainly on templated silicon deposition by electrochemistry in collaboration with the LRN and a top-down approach, combining two techniques, laser interferential lithography and plasma etching.

Using the first approach it was possible to produce mesostructures ranging from 200 nm to 1 micron. An original template fabrication technique using resins of different solubilities has been developed and validated.

As for the second approach, it was made possible to obtain micro, meso and nanostructured silicon using a new type of hard mask, which fabrication and application was developed during this thesis. This new patented technology is based on the chemical dissolution of zinc oxide and its use as a hard mask. A selectivity of up to 100 could be obtained on silicon.

Several functional validations have been realized based on the structured silicon developed in this thesis. This part includes the control of both the optical emission properties (grafting of lanthanide complexes), the thermal properties of bulk silicon by surface structuring in collaboration with the American University of Beirut and finally wettability.

Keywords: nanostructured materials – silicon – zinc oxide – plasma etching – nanophotonics – laser interference lithography – multifunctional surfaces.

Thèse réalisée en partenariat entre :

