



HAL
open science

Procédés de micro-nanotechnologies pour la réalisation de spectromètres imageurs dédiés au sondage atmosphérique

Nadine Gerges

► **To cite this version:**

Nadine Gerges. Procédés de micro-nanotechnologies pour la réalisation de spectromètres imageurs dédiés au sondage atmosphérique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALT058 . tel-04343878

HAL Id: tel-04343878

<https://theses.hal.science/tel-04343878>

Submitted on 14 Dec 2023

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : EEATS - Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)

Spécialité : Nano électronique et Nano technologies

Unité de recherche : Laboratoire des Technologies de la Microélectronique

Procédés de micro-nanotechnologies pour la réalisation de spectromètres imageurs dédiés au sondage atmosphérique

Micro-nanotechnology processes for the realization of imaging spectrometers dedicated to atmospheric survey

Présentée par :

Nadine GERGES

Direction de thèse :

Cécile GOURGON

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS

Directrice de thèse

Yann FERREC

Chargé de recherche, ONERA

Co-encadrant de thèse

Jumana BOUSSEY

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS

Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

Christian SEASSAL

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION RHONE AUVERGNE

Anne TALNEAU

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD

Thèse soutenue publiquement le **24 mars 2023**, devant le jury composé de :

Cécile GOURGON

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES

Directrice de thèse

Christian SEASSAL

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION RHONE AUVERGNE

Rapporteur

Anne TALNEAU

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD

Rapporteuse

Patricia SEGONDS

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Présidente

Judikaël LE ROUZO

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Examinateur

Jacques BERTHON

INGENIEUR DOCTEUR, CNES TOULOUSE

Examinateur

Invités :

Yann FERREC

Chargé de recherche, ONERA-DOTA

Jumana Boussey

directeur de recherche, CNRS



Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) de l'Université de Grenoble Alpes en collaboration avec l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA) à Palaiseau. Elle a vu le jour grâce à la contribution et l'aide de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je tiens tout particulièrement à adresser toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse, Cécile Gourgon (LTM), et à mes encadrants, Jumana Boussey (LTM) et Yann Ferrec (ONERA), pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ce parcours. Cécile, je te suis même plus que reconnaissante, Merci ! Ta passion pour la recherche et ton dévouement sans faille m'ont guidé tout au long de ce parcours. Tu m'as poussée à repousser mes limites, à explorer de nouvelles voies et à relever les défis avec courage. Tu as été une directrice exceptionnelle, toujours disponible et à l'écoute ! Jumana, un grand merci pour tes encouragements tout au long de ces trois années de thèse. Merci pour tes conseils précieux, ton soutien dans les moments clés, tes nombreuses idées qui m'ont permis d'enrichir mon travail de thèse, ton dynamisme et ta disponibilité malgré un emploi de temps surchargé par tes nombreuses activités. Yann, merci pour ton soutien et toutes nos discussions assez utiles qui m'ont permis d'apprendre de ton expertise précieuse en optique. Merci pour m'avoir apporté l'aide dont j'avais besoin au niveau professionnel, voire personnel et merci pour votre confiance et pour les très bons moments que nous avons passés ensemble. C'était un plaisir !

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers la présidente et les membres du jury, Prof. Patricia Segonds, Dr. Anne Talneau, Dr. Christian Seassal, Prof. Judikael Le Rouzo, Dr. Jacques Berthon, pour avoir accepté de consacrer leur temps à évaluer ma thèse. Leurs commentaires intéressants et notre discussion scientifique le jour de la soutenance ont contribué à améliorer la qualité de ce travail de thèse.

Une thèse ne se faisant jamais seul, merci également à toutes les personnes qui m'ont aidé de près comme de loin à l'IPAG, au LTM, et à l'ONERA, car c'est grâce à leur présence que j'ai pu enrichir ce travail de thèse. Merci en particulier à : Etienne et Silvère, pour vos encouragements et nos nombreuses discussions dans le domaine optique, que j'ai appréciés beaucoup, ainsi que pour avoir pris tant de soin et de temps à mettre en place des bancs optiques pour caractériser mes échantillons ; Marie et Sébastien, pour le nombre incalculable de services rendus notamment les gravures HF, les dessins sur Klayout, les analyses XPS... ; Camille, notre experte de gravure plasma, un grand merci pour ta disponibilité, ta bonne humeur et pour les nombreuses discussions ; Gauthier, pour les images TEM ; Jean-Hervé pour les mesures ellipsométriques et tout le personnel technique de la PTA et du CIME Nanotech. J'aimerais également remercier mes deux stagiaires, Lou et Ayoub, pour leur contribution. Merci aux secrétaires du laboratoire, Malou et Sylvaine, pour leur bienveillance, leur disponibilité et pour toutes les démarches administratives.

Ces trois années ont permis également de nouer de belles amitiés. Petros, merci ton encouragement et ton support continu depuis les années universitaires au Liban. Nous avons partagé beaucoup de moments ensemble, comme une famille, et ça me tient à cœur. Natalia, je suis très heureuse d'avoir été ta collègue au LTM et que tu restes ma collègue aujourd'hui. Merci pour les magnifiques moments que nous avons vécus ensemble et pour ceux que nous continuons à vivre. Je suis extrêmement reconnaissante envers vous ! Layla, Moustapha, Joseph, Nicole, Joelle, Léa, Elissa, Rawad, Elie, Tamara, Tonina, Maurice, Toni, Teddy, Maroun, Choayb, Roy, Mrad, Rami, Christ, Louna, Joyce, carole, Liliane... merci pour les super moments passés en votre compagnie.

Enfin, merci à ceux qui sont toujours présents à mes côtés, ma grande famille, mon amie d'enfance Mirella, mes sœurs Eliana et Rita-maria, mon frère Elias et mon neveu Elio merci pour votre amour et votre soutien de tous les jours ! Rafic, merci pour ton soutien tout au long de cette aventure. Ta présence bienveillante et tes encouragements ont été ma source d'inspiration et de force. Je suis infiniment reconnaissante d'avoir quelqu'un d'aussi spécial à mes côtés. Mes parents, Marie et Georges, quelques lignes ne sont pas suffisantes pour vous remercier. Vous avez été mes piliers. Je ne serais pas arrivée là où je suis aujourd'hui sans vous, et je vous serai éternellement reconnaissante. Je vous aime !!

Nadine Gerges

Résumé

De nouveaux concepts de mesure de la concentration atmosphérique des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4) sont en cours de développement dans le but d'évaluer les progrès accomplis vers les objectifs de l'Accord de Paris de 2015. NanoCarb est un spectromètre imageur miniature à transformée de Fourier développé dans le cadre du projet européen SCARBO H2020. L'élément principal de cet imageur spectral est un réseau de micro-interféromètres Fabry-Perot obtenu à partir d'une lame de silicium gravée sous forme d'escalier dont les hauteurs de marche sont de l'ordre de 50 nm. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le LTM, l'ONERA et l'IPAG, et a eu pour objectif le développement de procédés technologiques pour réaliser le réseau de marches, ainsi que l'intégration sur la même lame d'un filtre interférentiel et un matériau localement absorbant dans l'infrarouge (*Short wave infrared*, SWIR).

Nous avons développé des procédés de lithographie à niveaux de gris et gravure plasma afin de réaliser le réseau interférométrique en une seule étape de lithographie et gravure. Nous avons démontré qu'il est possible d'optimiser le contraste d'une résine lithographique avec une résolution verticale de l'ordre de 20 nm pour obtenir des marches en Si de 50 nm de haut.

La deuxième partie a visé une réduction de la taille des composants optiques par l'ajout en face arrière d'un filtre spectral constitué d'un empilement de 12 couches Si/SiO₂ que nous avons simulé, réalisé et caractérisé. Ce filtre étroit est centré sur la bande d'absorption du CO₂ à 1608 nm. Enfin, nous avons cherché à développer un matériau absorbant dans le proche infrarouge dans le but de minimiser la lumière parasite créée localement.

Abstract

New concepts for measuring the atmospheric concentration of greenhouse gases (CO_2 , CH_4) are being developed in order to evaluate progress towards the 2015 Paris Agreement targets. NanoCarb is a miniature Fourier transform imaging spectrometer developed within the framework of the European project SCARBO H2020. The key element of this spectral imager is an array of Fabry-Perot micro-interferometers obtained from a silicon plate etched as a stepcase about 50 nm in height. This thesis is part of a collaboration between LTM, ONERA and IPAG, and its objective was the development of technological processes to realize the stepcase array, as well the integration on the same plate of an interferential filter and a locally absorbing material in the short-wave infrared (SWIR).

We have developed grayscale lithography and plasma etching processes to realize the interferometric array in a single lithography and etching step. We demonstrated that is possible to optimize the contrast of a lithographic resist with a vertical resolution about 20 nm in order to obtain 50 nm high steps in silicon.

The second part aimed to reduce the size of the optical components by adding on the backside a spectral filter composed of 12 Si/SiO₂ layers that we have simulated, realized and characterized. This narrow filter is centered on the CO₂ absorption band at 1608 nm. Finally, we have developed an absorbing material in the near infrared in order to minimize the stray light created locally.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Glossaire..... | 6 |
| Introduction générale..... | 8 |
| Chapitre I. Détection des gaz à effet de serre dans l'IR..... | 12 |
| I.1. Les gaz à effet de serre | 13 |
| I.2. Le cycle du carbone..... | 16 |
| I.3. Observation du CO ₂ par télédétection | 18 |
| 1. Observation de colonnes de CO ₂ | 20 |
| I.4. Evolution des satellites dédiés à la mesure de GES | 21 |
| I.5. Le Capteur de GES : NanoCarb | 24 |
| 1. La plaque interférométrique..... | 27 |
| 2. Le filtre interférentiel..... | 27 |
| 3. La réduction des signaux parasites | 30 |
| I.6. Conclusion..... | 33 |
| Chapitre II. Réalisation de la lame interférométrique à base de marches de hauteur nanométrique | 34 |
| II.1. La lithographie..... | 35 |
| 1. Le procédé lithographique UV..... | 35 |
| 2. Les techniques de lithographie..... | 37 |
| 2.1. Lithographie optique | 37 |
| 2.2. Lithographie électronique..... | 39 |
| 2.3. La lithographie par nano-impression..... | 40 |
| 3. La lithographie à niveaux de gris..... | 40 |
| 3.1. Principe..... | 40 |
| 3.2. Les résines à niveaux de gris..... | 41 |
| 3.2.1. La résine photosensible | 41 |
| 3.2.2. Les résines commerciales utilisées en lithographie à niveaux de gris | 44 |
| 3.2.3. Les couches anti-reflet | 45 |
| 3.3. Techniques d'exposition pour la lithographie à niveaux de gris..... | 47 |
| 3.3.1. Techniques avec masque..... | 47 |
| 3.3.1.1. Lithographie à niveaux de gris avec masque HEBS | 47 |
| 3.3.1.2. Lithographie à niveaux de gris avec masque binaire sous-résolu | 47 |
| 3.3.2. Techniques sans masque | 49 |
| 3.3.2.1. Lithographie à niveaux de gris par écriture directe par laser (GLDWL)..... | 49 |

| | | |
|----------|---|----|
| 3.3.2.2. | Lithographie à niveaux de gris par micro-miroirs digitaux..... | 51 |
| 4. | Les techniques d'analyse et de caractérisation | 52 |
| 4.1. | Profilométrie..... | 52 |
| 4.2. | Réfectométrie | 52 |
| 4.3. | Microscopie à force atomique | 52 |
| 4.4. | Microscopie électronique à balayage | 53 |
| 4.5. | Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | 53 |
| 4.6. | Banc interférométrique (OCT)..... | 54 |
| 5. | Réalisation et caractérisation des marches dans la résine | 55 |
| 5.1. | Réalisation des marches par balayage d'un faisceau laser..... | 56 |
| 5.1.1. | Principe de fonctionnement | 56 |
| 5.1.2. | Influence du facteur de superposition | 57 |
| 5.1.3. | Influence du dessin | 61 |
| 5.1.4. | Méthodes de caractérisation alternatives | 63 |
| 5.1.4.1. | Code couleur | 63 |
| 5.1.4.2. | Caractérisation optique par OCT..... | 65 |
| 5.1.5. | Influence de la durée de développement..... | 67 |
| 5.1.6. | Influence des conditions de recuit avant (SB) et après (PEB) exposition .. | 68 |
| 5.1.7. | Réalisation des marches contrôlées..... | 71 |
| 5.2. | Lithographie par digital micro-mirror device (DMD)..... | 72 |
| 5.2.1. | Principe de fonctionnement | 72 |
| 5.2.2. | Impact de l'objectif..... | 74 |
| 5.2.3. | Réalisation des marches contrôlées..... | 77 |
| 5.2.4. | Conclusion | 79 |
| II.2. | Gravure plasma..... | 79 |
| 1. | Le principe de la gravure plasma | 80 |
| 1.1. | La gravure chimique..... | 80 |
| 1.2. | La gravure physique | 81 |
| 1.3. | La gravure plasma | 81 |
| 2. | Les enjeux de la gravure plasma dans un processus par niveaux de gris | 82 |
| 2.1. | L'anisotropie | 83 |
| 2.2. | La sélectivité | 83 |
| 3. | Dispositif expérimental..... | 83 |
| 3.1. | La plateforme 5200 Applied <i>Materials</i> | 84 |
| 3.2. | Le réacteur DPS (<i>Decoupled Plasma Source</i>) | 85 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| 3.3. | Les différents paramètres du procédé..... | 86 |
| 3.4. | Les systèmes de détection de fin d'attaque | 86 |
| 4. | Transfert des marches dans le silicium | 88 |
| 4.1. | Préparation de l'échantillon | 88 |
| 4.2. | Conditions expérimentales | 88 |
| 4.3. | Etude de la chimie HBr/Cl ₂ /O ₂ | 89 |
| 4.4. | Etude de la chimie HBr/Cl ₂ /He-O ₂ | 90 |
| 4.5. | Résultat final | 91 |
| II.3. | Conclusion | 92 |
| Chapitre III. | Réalisation d'un filtre interférentiel | 94 |
| III.1. | Etat de l'art sur les filtres optiques et leur fabrication..... | 95 |
| 1. | Phénomène d'interférences | 95 |
| 2. | Notions générales sur les composants optiques multicouches..... | 96 |
| 3. | Différentes structures de filtre interférentiel..... | 97 |
| 3.1. | Filtre de type quart d'onde | 97 |
| 3.2. | Filtre de type antireflet | 98 |
| 3.3. | Filtre passe-bande étroit ou Fabry-Perot | 99 |
| 4. | Matériaux des couches minces..... | 101 |
| 4.1. | Les oxydes..... | 102 |
| 4.2. | Les semi-conducteurs | 104 |
| III.2. | Techniques de dépôt des couches minces optiques | 106 |
| 1. | Dépôt physique en phase vapeur (PVD)..... | 106 |
| 2. | Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)..... | 106 |
| III.3. | Conception du filtre interférentiel..... | 107 |
| III.4. | Simulation du filtre interférentiel..... | 108 |
| 1. | Le logiciel OpenFilters | 108 |
| 2. | Modélisation du filtre à 1608 nm..... | 109 |
| 2.1. | Influence de la table des indices..... | 109 |
| 2.2. | Impact des épaisseurs, du nombre de couches et les matériaux..... | 110 |
| 2.3. | Etude de l'angle d'incidence | 112 |
| III.5. | Réalisation du filtre interférentiel | 113 |
| 1. | Outil de caractérisation du filtre..... | 113 |
| 2. | La PECVD (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>)..... | 114 |
| 3. | Elaboration des filtres interférentiels | 116 |
| III.6. | Conclusion | 119 |

| | |
|---|-----|
| Chapitre IV. Version intégrée de NanoCarb | 122 |
| IV.1. Elaboration d'un matériau absorbant dans le proche infrarouge (SWIR)..... | 123 |
| 1. Différents types d'absorbeurs / Etat de l'art | 123 |
| 1.1. Les absorbeurs composites métal-diélectrique..... | 123 |
| 1.2. Absorbeurs multicouches | 124 |
| 1.3. Absorbeur à surface texturée..... | 125 |
| 1.3.1. Réseaux périodiques | 125 |
| 1.3.2. Réseaux aléatoires..... | 127 |
| 2. Banc de caractérisation optique | 129 |
| 2.1. Configuration pour la mesure de la transmission normale..... | 130 |
| 2.2. Configuration pour la mesure de la transmission totale..... | 131 |
| 2.3. Banc pour la mesure de la réflexion..... | 132 |
| 3. Procédé de fabrication des absorbeurs | 133 |
| 3.1. Influence de la chimie de gravure | 134 |
| 3.2. Influence de la puissance bias | 137 |
| 3.3. Influence du temps de gravure | 140 |
| 3.4. Influence de la chute de potentiel dans la gaine (V_{DC})..... | 142 |
| 3.5. Influence du vieillissement du germanium | 145 |
| 3.5.1. Constat | 145 |
| 3.5.2. Etude par spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS) | 146 |
| 3.5.3. Introduction d'un plasma O_2 | 149 |
| 4. Analyse optique des matériaux absorbeurs développés..... | 152 |
| 4.1. Mesure de la transmission | 153 |
| 4.2. Mesure de la réflexion..... | 156 |
| 4.3. Black Ge/Si vs. pyramides périodiques..... | 157 |
| 4.4. Dépôt d'un matériau absorbant sur Black Ge/Si..... | 159 |
| 5. Conclusion | 160 |
| IV.2. Intégration de la face avant et la face arrière | 160 |
| 1. Procédés de fabrication | 161 |
| 2. Intégration des marches et absorbeurs | 163 |
| IV.3. Conclusion | 166 |
| Conclusion générale | 168 |
| Bibliographie..... | 172 |

Glossaire

| | |
|----------------------|---|
| AFM | Microscopie à force atomique |
| BARC | Bottom anti reflective coating |
| BMP | Bitmap |
| CH ₄ | Méthane |
| Cl ₂ | Chlore |
| CO ₂ | Dioxyde de carbone |
| COP | Conference of parties |
| CVD | Chemical vapor deposition |
| DBR | Distributed Bragg reflector |
| DFA | Détection fin d'attaque |
| DMD | Digital micro-mirrors |
| DPS | Decoupled plasma source |
| DWL | Direct writing laser |
| E-beam | Lithographie électronique |
| EDX | Energy dispersive x-ray |
| FIB-STEM | Focused ion beam- scanning transmission electron microscope |
| FOV | Field of view |
| FPA | Focal plane array |
| FTIR | Fourier transformed infraRed spectroscopy |
| FWHM | Full width at half maximum |
| GES/GHG _s | Green house gases |
| GIEC/IPCC | Intergouvernemental panel on climate change |
| GLDWL | Lithographie à niveaux de gris par écriture directe par laser |
| HEBS | High energy beam sensitive |
| ICP | Inductively coupled plasma |
| ImSpoc | Imaging Spectrometer On chip |
| KOH | Hydroxyde de potassium |
| MRT | Micro resist technology |
| OCT | Optical coherence tomography |
| PECVD | Plasma enhanced chemical vapor deposition |
| PVD | Physical vapor deposition |
| RIE | Reactive ion etching |
| SF ₆ | Hexafluorure de soufre |
| SiO ₂ | Dioxyde de silicium |
| SWIR | Short wave infrared |
| XPS | Spectroscopie de photoélectrons à rayon x |

Introduction générale

L'effet de serre est un phénomène naturel de réchauffement de l'atmosphère, indispensable à la vie car il intervient dans l'équilibre radiatif de la Terre. Cependant, au cours des dernières décennies, l'activité humaine a perturbé cet équilibre naturel en modifiant les concentrations de certains gaz à effet de serre, tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et les composés halogénés (principalement les CFC). Ces gaz sont issus de processus complexes et ont pour caractéristique commune d'absorber une partie du rayonnement infrarouge émis par la terre. Il en résulte un forçage radiatif, c'est-à-dire un déséquilibre dans l'atmosphère qui conduit à un réchauffement planétaire. Depuis plusieurs décennies, l'augmentation de l'effet de serre modifie de plus en plus le climat ce qui ne manquera pas de perturber considérablement les conditions de vie sur Terre. Cette augmentation est liée principalement aux activités humaines telles que l'utilisation des énergies fossiles comme le pétrole, le charbon ou le gaz. Un traité international juridiquement contraignant sur le changement climatique a été abordé en 2015 et nommé Accord de Paris. Son objectif est de limiter « l'augmentation de la température moyenne de la planète à un niveau bien inférieur à 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels ». Pour évaluer les progrès accomplis en vue de la réalisation des objectifs de l'accord de Paris, il est crucial de surveiller les émissions anthropiques de CO_2 , et les estimations de la concentration atmosphérique de CO_2 à partir de mesures satellites dans le proche infrarouge peuvent y contribuer. Ainsi, de nombreux concepts d'observation satellite dédiés à la surveillance et l'estimation de la concentration atmosphérique de CO_2 ou d'autres gaz à effet de serre dans le proche infrarouge, sont prévus ou en cours de développement pour la prochaine décennie. Ces concepts explorent un univers de possibilités beaucoup plus vaste que par le passé, comme l'ajout d'instruments dédiés aux aérosols, le choix des bandes spectrales observées, le renforcement de la résolution spatiale et spectrale. Le projet *Space CARBone Observatory* (SCARBO) est un projet européen, terminé en 2021 qui visait à étudier le concept d'une constellation de petits satellites de mesure en estimant la concentration atmosphérique de CO_2 à partir d'interférogrammes tronqués. Dans ce contexte l'ONERA (Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales) et l'IPAG (Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble) ont conçu un spectromètre imageur miniaturisé à transformée de Fourier nommé NanoCarb. Son élément principal est un réseau de micro-interféromètres Fabry-Perot obtenu à partir d'une lame de silicium gravée dont la forme en escalier est assez particulière : en effet, la taille transversale des marches est millimétrique, mais leurs hauteurs doivent être de l'ordre de quelques dizaines de nm seulement. Une version préliminaire a pu être réalisée au LTM (Laboratoire des Technologies de la Microélectronique) et testée en octobre 2020. Mais cette première version avait été réalisée avec des procédés technologiques limités et non optimisés. Par ailleurs, dans la première version de NanoCarb, le composant avait été complété par un filtre spectral sur lequel avait été déposé une matrice de diaphragmes, acheté à un fournisseur et assemblé à la lame interférométrique par montage mécanique. Cette première réalisation a montré que, dans la perspective d'une constellation de satellites, il était

indispensable de développer et optimiser de nouveaux procédés au niveau de la réalisation du réseau de marches. De plus, il a été envisagé d'intégrer un filtre interférentiel et un réseau de matériaux absorbants dans le proche infrarouge (*Short wave infrared, SWIR*), directement sur la lame en silicium contenant le réseau de marches dans le but d'améliorer les performances du composant NanoCarb. L'ensemble de ces développements constitue l'objectif de cette thèse réalisée au LTM en étroite collaboration avec l'ONERA/DOA de Palaiseau et le laboratoire IPAG de Grenoble. Nous avons eu pour but d'optimiser des procédés technologiques permettant de limiter le nombre d'étapes afin de simplifier l'ensemble et le rendre accessible à une fabrication compatible avec des outils standards de microstructuration.

Ce manuscrit est structuré et organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, l'état de l'art s'attarde sur l'effet de serre et son rôle pour la vie sur Terre. Il introduit le contexte du suivi de la concentration atmosphérique de CO₂ et décrit l'évolution des satellites dédiés à la mesure des gaz à effet de serre dans le proche infrarouge, ainsi que leurs caractéristiques et le projet européen SCARBO. Après cette partie introductive, nous présenterons le spectromètre infrarouge NanoCarb : son intérêt, son principe et ses différentes fonctions dans une version intégrée qui est l'objectif de la thèse.

Le chapitre II est dédié à la réalisation de la plaque interférométrique composée d'un réseau de marches en silicium. Il est divisé en deux grandes parties : la première présente le développement des procédés de lithographie et la seconde les procédés de gravure plasma et les résultats associés. Après une revue rapide des différentes techniques de lithographie, une description complète sera fournie sur la lithographie à niveaux de gris, utilisée dans le cadre de cette thèse. Nous verrons que la lithographie à niveau de gris est prometteuse pour la réalisation du réseau de marches interférométriques et peut conduire, moyennant l'utilisation d'équipements performants, à un réseau répondant aux spécifications de NanoCarb.

Le chapitre III est consacré à la modélisation et à la fabrication d'un filtre interférentiel qui a pour but de ne laisser passer que la lumière qui est dans la bande spectrale d'intérêt, *i.e.* la bande d'absorption du CO₂ autour de 1608 nm et avec une dépendance à l'angle d'incidence réduite par rapport aux filtres habituellement disponibles. La première section comporte une introduction générale sur les différentes structures d'un filtre optique, ainsi que sur ses caractéristiques optiques et physiques en fonction des couches minces et des procédés de dépôt. Le logiciel *OpenFilters* utilisé au cours de cette thèse pour modéliser le filtre sera ensuite présenté. Cette section vise également à décrire les différentes études réalisées afin d'optimiser le filtre pour répondre aux spécifications du projet. Enfin, la dernière section présente la réalisation et caractérisation optique du filtre interférentiel obtenu expérimentalement.

Le chapitre IV se compose de deux parties : La première est dédiée à l'élaboration d'un matériau absorbant à 1608 nm qui permet d'éliminer les ondes parasites et le signal provenant de la contremarche, et la deuxième vise à intégrer ce dernier sur la face arrière de la lame interférométrique en alignement avec les marches de la face avant. La première partie commence par une étude bibliographique des différents types de matériaux absorbants dans le domaine du proche infrarouge, ainsi que de leurs structures, leurs techniques de fabrication et

leurs performances optiques. Nous verrons comment et pourquoi nous avons essayé d'obtenir un matériau absorbant dans l'infrarouge à base de Germanium et de *black silicon*.

Une conclusion générale permettra de synthétiser l'ensemble du travail issu de ces trois parties distinctes, et de proposer des perspectives d'amélioration de l'ensemble des procédés pour réaliser un composant NanoCarb fonctionnel.

Chapitre I. Détection des gaz à effet de serre dans l'IR

L'objectif de ce chapitre est de présenter au lecteur le contexte de la surveillance de la concentration atmosphérique en CO₂. La première partie de ce chapitre présente les gaz à effet de serre, ainsi que l'évolution des satellites dédiés à la mesure de ces gaz dans le proche infrarouge, en particulier celui développé dans le cadre du projet européen SCARBO. L'élément principal de SCARBO, NanoCarb, fera l'objet d'une présentation dans la deuxième partie, ainsi que ses différents composants et leur réalisation en spécifiant les objectifs de cette thèse.

I.1. Les gaz à effet de serre

L'énergie reçue par la surface de la terre, qui réchauffe les sols et les océans, provient en grande partie du rayonnement émis par le soleil. La chaleur de la surface terrestre est ensuite réémise vers l'atmosphère sous forme de rayons infrarouge. Le rapport entre l'énergie solaire réfléchie vers l'espace et l'énergie solaire reçue est nommé Albédo. C'est là qu'interviennent les gaz à effet de serre, également appelés GES ou GHGs (*Green House Gases*). Ces gaz sont présents dans l'atmosphère et ont la propriété physique d'absorber le rayonnement infrarouge de la terre et de le réémettre dans toutes les directions sous forme d'énergie radiative. Ce phénomène naturel est appelé "effet de serre" et permet aux basses couches de l'atmosphère et à la terre de se réchauffer pour se retrouver à une température moyenne de 15°C. Si l'on négligeait l'impact de l'atmosphère et que l'on considérait qu'en moyenne 30% de l'énergie incidente est réfléchie, la température théorique serait d'environ -18°C pour la surface de la Terre. Ainsi, la glace qui aurait recouvert la terre n'aurait certainement pas permis l'apparition de la vie telle que nous la connaissons [1].

Bien qu'ils soient nécessaires à notre survie, les gaz à effet de serre ont aujourd'hui un impact négatif sur l'environnement et l'homme. Émis en excès dans l'atmosphère, ces gaz augmentent la température moyenne de la terre, provoquant ainsi de nombreux dérèglements climatiques (dont le réchauffement de la terre). Depuis plusieurs décennies, il est indéniable que notre planète est en phase de réchauffement. La température moyenne globale en 2022 est au-dessus de la moyenne de 1850-1900 qui est la période préindustrielle de référence. Cet écart est actuellement estimée à $1,15 \pm 0,13$ °C selon le rapport annuel (provisoire pour 2022) sur l'état du climat par l'Organisation Météorologique Mondiale [2]. Ce réchauffement s'est produit de manière progressive, d'abord entre 1900 et 1940, et de manière plus rapide depuis 1970, comme le montre la Figure I.1.

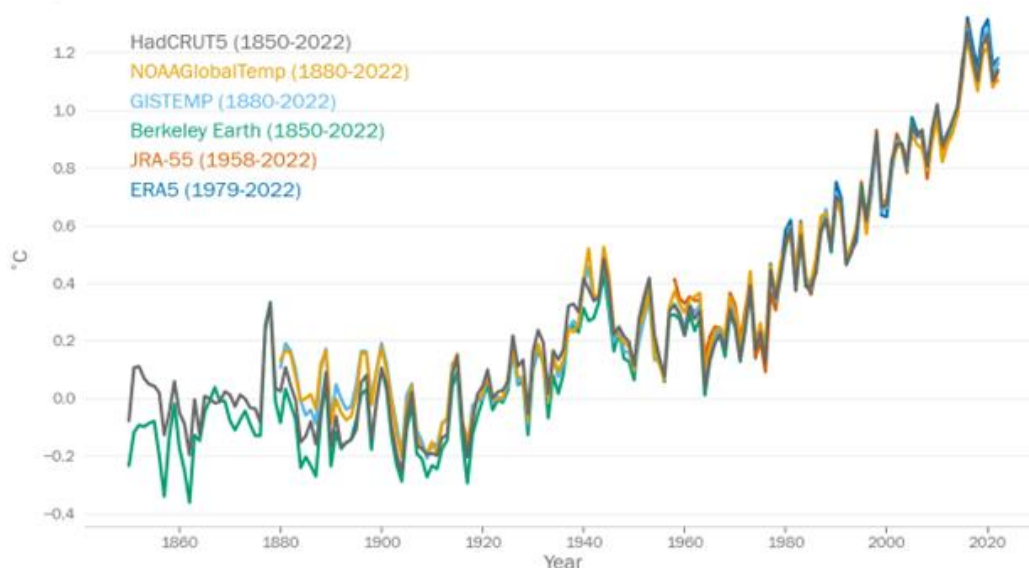
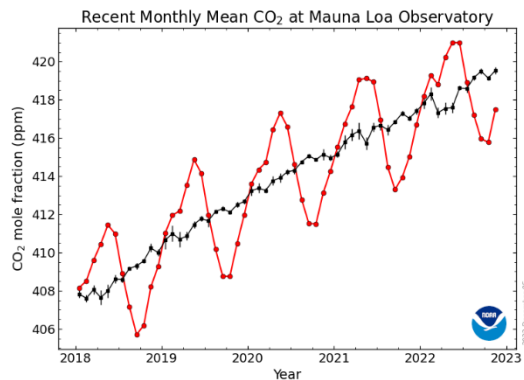


Figure I.1 : Différence de température moyenne annuelle globale par rapport à la température évaluée sur la période préindustrielle (1850-1900) pour six ensembles de données (1850-2022, 2022 étant basé sur une moyenne jusqu'en septembre) [2].

En fait, les huit années allant de 2015 à 2022 seront probablement les huit années les plus chaudes jamais enregistrées. A l'échelle nationale, 2022 sera l'année la plus chaude jamais enregistrée dans le pays selon Météo France [3]. Cette tendance au réchauffement est attribuée en grande partie aux conséquences des activités humaines qui perturbent le bilan radiatif de la planète dit « forçages radiatifs », affirment le sixième et le cinquième rapport du groupe d'expert intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC, *Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*) [4,5]. Il s'agit de la différence entre l'énergie radiative reçue et l'énergie radiative émise par un système climatique donné et ainsi calculé en relatif, par rapport à l'année 1750 qui est l'aube de la révolution industrielle. La perturbation du forçage radiatif est liée aux changements de l'abondance atmosphérique globale des gaz à effet de serre à longue durée de vie et bien mélangés, en particulier le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et les composés halogénés (principalement les CFC). Les trois premiers sont des gaz à effet de serre naturels qui sont présents dans l'atmosphère depuis au moins des centaines de millions d'années, mais récemment ils ont augmenté de façon importante. Le niveau de CO_2 est exprimé en parties par million (ppm), le CH_4 et le N_2O en parties par milliard (ppb). Les autres gaz à effet de serre sont appelés « gaz industriels » car ils ont été fabriqués par l'industrie chimique et n'étaient pas présents dans l'atmosphère avant le milieu du 20^{ème} siècle. Ils peuvent contenir du brome, du chlore et du fluor.

Les concentrations atmosphériques de CO_2 , CH_4 et N_2O restent presque constantes pendant la période préindustrielle jusqu'aux environs de l'année 1750. Un changement radical de l'empreinte de l'homme sur l'environnement a été amorcé à la suite de la révolution industrielle au cours du 19^{ème} siècle. La combustion de matières fossiles (charbon, pétrole et gaz), la déforestation et le changement d'affectation des sols (reboisement, exploitation forestière, rotation des cultures, déforestation, etc.) émettent du dioxyde de carbone, et l'agriculture, qui devient de plus en plus intensive, libère du méthane et du protoxyde d'azote. Une partie de ces émissions s'accumule dans l'atmosphère, provoquant une augmentation de la concentration des gaz à effet de serre. Au moment de l'écriture de ce paragraphe en Novembre 2022, la concentration atmosphérique moyenne globale de CO_2 est à 417,51 ppm (cf. Figure I.2) et celles de CH_4 et N_2O en Août 2022 sont à 1908,61 ppb et 335,64 ppb respectivement, telles que signalées sur le site internet de la *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) [6]. Le forçage radiatif des principaux gaz à effet de serre, CO_2 , CH_4 et N_2O , est évalué à $2,22 \text{ W.m}^{-2}$, $0,55 \text{ W.m}^{-2}$ et $0,2 \text{ W.m}^{-2}$ par rapport aux valeurs estimées pour la période préindustrielle (1750), respectivement. Cependant, le forçage radiatif global est évalué en 2021 à $3,22 \text{ W.m}^{-2}$ en prenant en compte les activités humaines qui modifient aussi l'albédo via le changement d'utilisation des sols [7].

a)



b)

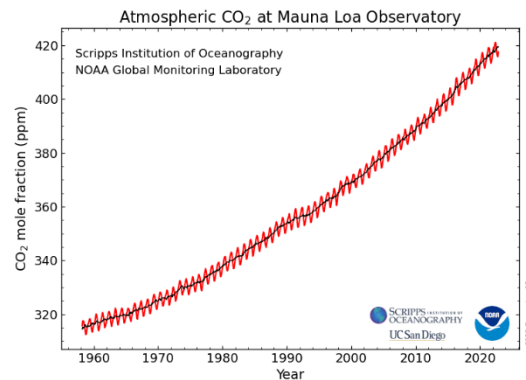


Figure 1.2 : Evolution de la fraction molaire du CO_2 atmosphérique observée dans l'observatoire d'Hawaï sur la période a) 2018-2022 et b) 1958-2022. Les lignes et symboles rouges représentent les valeurs moyennes mensuelles, centrées sur le milieu de chaque mois. Les lignes et symboles noirs représentent les mêmes valeurs, après correction par le cycle saisonnier moyen qui représente l'effet des événements climatiques qui se produisent plus ou moins régulièrement chaque année. Cette correction permet d'éliminer l'effet de fluctuations périodiques infra-annuelles dues au calendrier et aux saisons, de manière à faire ressortir les évolutions les plus significatives de la série [6].

Pour lutter contre le réchauffement climatique et ses conséquences, les pays industrialisés (les 198 pays signataires dits « parties ») ont signé en 1992 lors du sommet de la terre, à Rio de Janeiro, la Convention Cadre des Nations Unies sur le Changement Climatique (*UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change*) [8]. L'objectif de cette convention, décrit dans l'article 2 du traité, est « de stabiliser les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique ». Une conférence des parties (*COP, Conference Of Parties*) a été créée pour se réunir chaque année et examiner la mise en œuvre de la convention. Lors de la 3^{ème} COP en 1997, la convention a été renforcée par le protocole de Kyoto [9]. Ce dernier a été signé par 84 pays qui avaient l'obligation contraignante de réduire, au cours de la période 2008-2012, les émissions des six gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O , SF_6 , hydrofluorocarbures (HFC) et perfluorocarbures (PFC)) d'une quantité moyenne de 5% de leurs émissions en 1990. À ces réductions vient s'ajouter l'obligation de réaliser des inventaires nationaux des émissions, mis à jour chaque année.

Lors de la 21^{ème} COP en 2015, l'Accord de Paris a été adopté et vient compléter l'ambition politique de lutte contre le changement climatique. Son objectif est de limiter le réchauffement climatique de la planète nettement au-dessous de 2°C , de préférence à $1,5^\circ\text{C}$, par rapport au niveau préindustriel [10]. La mise en œuvre de ce nouvel Accord exige une déclaration tous les 5 ans du plan d'action climatique de chaque pays signataire, appelés Contributions Nationales Déterminées (*NDCs, Nationally Determined Contributions*). Les progrès accomplis dans la réalisation des objectifs de l'accord seront évalués tous les 5 ans à partir de 2023 dans le cadre d'un inventaire mondial (*Global Stocktake*). En outre, un rapport spécial a été demandé au GIEC dans le cadre de l'accord de Paris, dont l'objectif est de déterminer les impacts de la limitation du réchauffement climatique à $1,5^\circ\text{C}$ par rapport aux niveaux préindustriels et les trajectoires d'émissions compatibles. Les conclusions issues de ce rapport montrent que la réalisation d'un tel objectif nécessiterait des émissions nettes de CO_2 nulles avant 2055, ainsi qu'une action

parallèle sur le forçage radiatif d'autres perturbateurs tels que le CH₄, le N₂O, les gaz à courte durée de vie ou les aérosols. En particulier, comme le montre la Figure I.3, pour atteindre cet objectif, il faudrait réduire les émissions anthropiques de CO₂ plus rapidement qu'elles n'ont jamais augmenté [11]. Pour l'instant, les NDCs annoncées ne sont pas compatibles avec des trajectoires d'émissions qui conduisent à un réchauffement climatique bien inférieur à 2°C par rapport aux niveaux préindustriels [12].

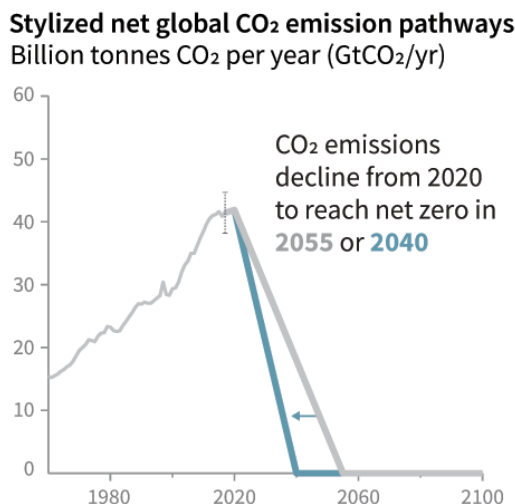


Figure I.3 : Émissions globales nettes de CO₂ en milliards de tonnes par an, et trajectoires d'émissions nettes globales de CO₂ menant à des émissions nettes nulles en 2040 (bleu) ou 2055 (gris) [11].

Dans ce contexte et depuis une trentaine d'années, l'intérêt pour la mesure des principaux gaz à effet de serre s'est fortement développé. Les réseaux de mesure des concentrations de ces différents gaz sont indispensables à la fois pour observer très précisément leur augmentation dans l'atmosphère et pour évaluer les capacités prédictives des modèles du système terrestre. Ces derniers nécessitent une meilleure connaissance des flux naturels et anthropiques (et de leurs interactions) obtenue en assimilant les mesures atmosphériques dans les modèles des principaux cycles biogéochimiques (carbone et azote notamment).

I.2. Le cycle du carbone

Extrêmement médiatisé, le CO₂ n'est pas le seul mais le principal contributeur anthropique actuel à l'effet de serre. Il contribue à environ 66 % du forçage radiatif induit par les gaz à effet de serre persistants (cf. Figure I.4) [7,13]. Ainsi, l'étude de son cycle et des phénomènes qui l'influencent est primordiale pour la compréhension générale des facteurs du changement climatique.

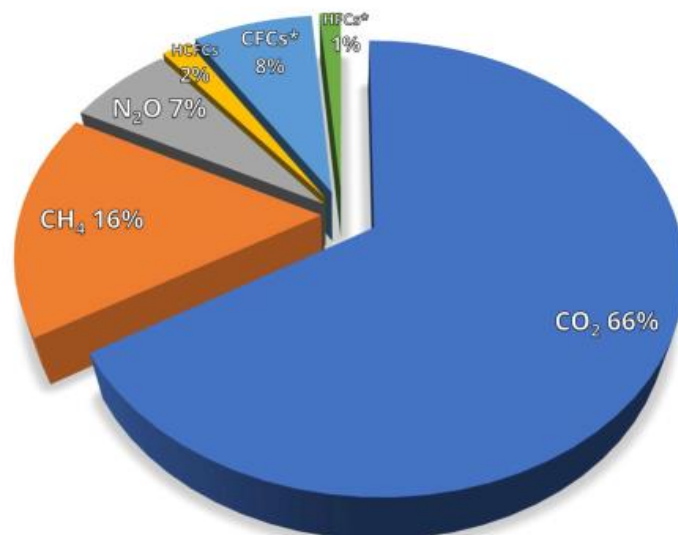


Figure I.4 : Contribution des principaux gaz à effet de serre persistants à l'augmentation du forçage radiatif mondial entre la période préindustrielle et 2021 [13].

Le cycle du carbone représente les échanges entre trois réservoirs de matière que sont les continents (principalement stocké à l'état solide), les océans (principalement dissous) et l'atmosphère (principalement gazeux) (cf. Figure I.5). Les quantités de carbone stockées et échangées entre ces réservoirs sont mesurées en milliards de tonnes (GtC) ou en péta (10^{15}) grammes de carbone (PgC), en sachant que ces deux unités sont égales.

La quantité de CO₂ contenue dans l'atmosphère a augmenté de 149 % par rapport à ce qu'elle était à la période préindustrielle, principalement à cause des émissions provenant de la combustion de combustibles fossiles. En 2021, les émissions mondiales de CO₂ provenant de la combustion d'énergie et des processus industriels ont rebondi, selon l'Agence internationale de l'énergie (IEA), à 36,3 GtCO₂, soit une hausse de 6 % par rapport aux 34,2 GtCO₂ de 2020, année au cours de laquelle les émissions ont été réduites par rapport aux niveaux de l'année antérieure en raison des restrictions COVID-19 [14,15]. D'après l'analyse 2021 réalisée dans le cadre du *Global Carbon Project* [16], la déforestation et les autres changements d'affectation des terres ont contribué à hauteur de 4,1 ($\pm 2,6$) GtCO₂ par an, en moyenne, pour la période 2011-2020. Sur le total des émissions dues aux activités humaines pendant la période 2011-2020, environ 48 % se sont accumulées dans l'atmosphère, 26 % dans les océans et 26 % sur les terres [16]. La fraction de CO₂ émise par la combustion de combustibles fossiles qui reste dans l'atmosphère (fraction aéroportée) varie d'une année à l'autre en raison de la grande variabilité naturelle des puits de CO₂, sans qu'il y ait de tendance générale confirmée.

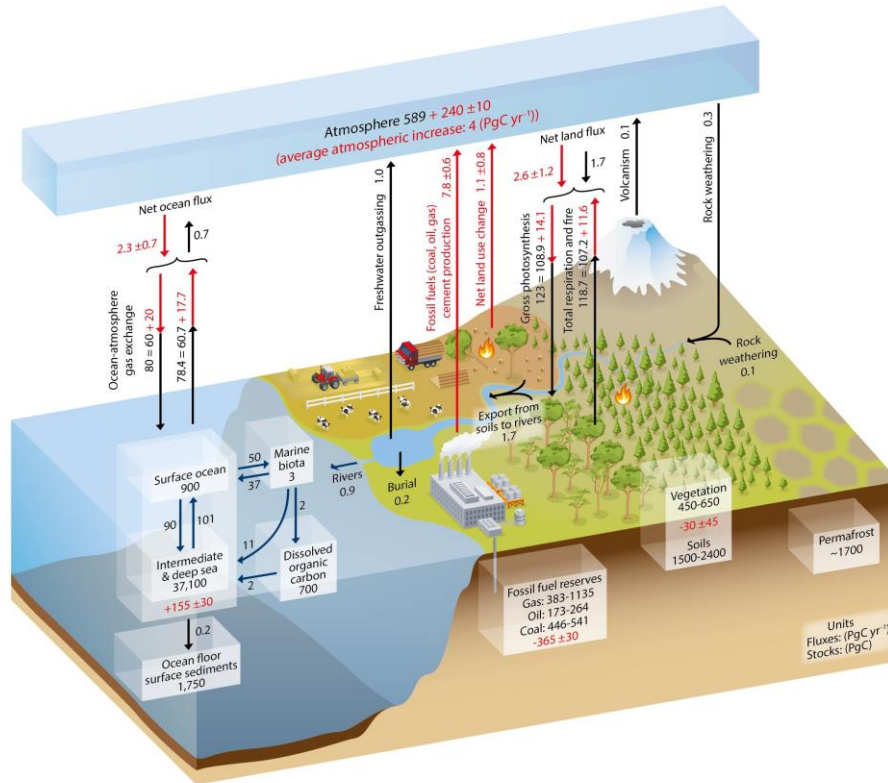


Figure I.5 : Représentation simplifiée du cycle naturel du carbone et des perturbations anthropiques. Les cases représentent les stocks de carbone dans les différents réservoirs, dont les nombres rouges à l'intérieur correspondent à l'apport ou à la perte cumulée liée aux activités humaines. Les flèches indiquent le sens des échanges annuels entre les réservoirs et leurs couleurs, ainsi que les nombres associés, décrivent respectivement la situation à la période préindustrielle estimée pour l'année 1750 (en noir) et la situation actuelle estimée pour la période 2000-2009 (en rouge) [17].

Pour déterminer les flux de CO_2 à la surface de la terre, il existe deux approches complémentaires. La première dite « *bottom-up* », consiste à collecter les données globales nécessaires à la modélisation qui explicite les mécanismes de l'émission et de l'absorption du CO_2 par la surface. Elle est donc basée sur des statistiques d'activité et des facteurs d'émission spécifiques à chaque source. Néanmoins, ces estimations peuvent être soumises à de grandes incertitudes en raison d'une estimation insuffisante des facteurs d'émission et de l'existence de sources non identifiées. En complément de ces inventaires, la seconde approche dite « *top-down* » permet d'obtenir une évaluation des émissions à l'échelle globale [18], régionale [19] et locale [20] en utilisant l'information apportée par un ensemble de mesures atmosphériques de CO_2 . Cette approche est désignée sous le terme de *modélisation inverse* du transport atmosphérique, car elle met en relation les concentrations atmosphériques mesurées et les flux de gaz à effet de serre à l'aide d'un modèle de transport et de chimie. Cette seconde approche peut être utilisée pour valider l'approche « *bottom-up* ».

I.3. Observation du CO_2 par télédétection

Il existe plusieurs moyens d'observation pour suivre l'évolution de la concentration atmosphérique de CO_2 . Certains d'entre eux servent à alimenter les inversions de transport atmosphérique, d'autres permettent de valider ces inversions tandis que certaines observations

peuvent également être utilisées pour en valider d'autres. Ces différents instruments peuvent être classés en deux catégories. La première est constituée par les observations *in-situ* qui sont en contact direct avec la concentration observée et fournissent donc des mesures locales. La deuxième catégorie est celle des observations par télédétection qui ne sont pas en contact direct avec la concentration observée et qui se basent sur des mesures sensibles à cette concentration. Les instruments *in-situ* peuvent être utilisés au sol, dans un ballon (radio-sondages) ou à bord d'un avion et fournissent des mesures d'une excellente précision. Néanmoins, le réseau de ces instruments est limité sur les continents, et quasiment absent à la surface des océans. Les vols d'avions et de ballons peuvent cependant atteindre des échelles régionales, voire globales, mais pas de manière ponctuelle.

Les observations de CO₂ par télédétection peuvent être réalisées par des instruments embarqués sur des satellites, transportés par avion ou posés à la surface de la terre. Ainsi, dans le premier cas, une observation globale de l'atmosphère peut être réalisée, ce qui est un point essentiel pour les études climatiques. Les observations par télédétection consistent ici à estimer la concentration atmosphérique en CO₂ en interprétant l'absorption du rayonnement atmosphérique observée dans les mesures, quelle que soit la disposition instrumentale. C'est ce que l'on appelle la *modélisation inverse* du transfert radiatif. Ce dernier est le domaine de la physique qui se consacre aux interactions entre le rayonnement et notre atmosphère. La signification du terme *inverse* pour le problème de l'estimation de la concentration atmosphérique de CO₂ est illustrée dans la Figure I.6. En fait, les paramètres géophysiques non identifiés de l'atmosphère (dont la concentration en CO₂) sont à l'origine (la cause) du rayonnement qui atteint l'instrument par transfert radiatif : c'est le sens *direct*. Or, l'estimation de la concentration de CO₂ à partir d'une mesure du rayonnement atmosphérique consiste à remonter aux "causes" en passant par les "conséquences", c'est ici qu'on parle d'*inversion* car cette démarche est à l'opposé du sens direct. En raison de la nature inverse du problème qu'elle cherche à traiter, la télédétection est fondamentalement basée sur la modélisation directe du transfert radiatif. Cela suppose une bonne connaissance des coefficients d'absorption du rayonnement par les gaz qui constituent l'atmosphère, mais aussi de la propagation du rayonnement dans l'atmosphère (diffusion moléculaire, diffusions par les aérosols, connaissance de la distribution verticale des composants atmosphériques et profils thermodynamiques, etc.).

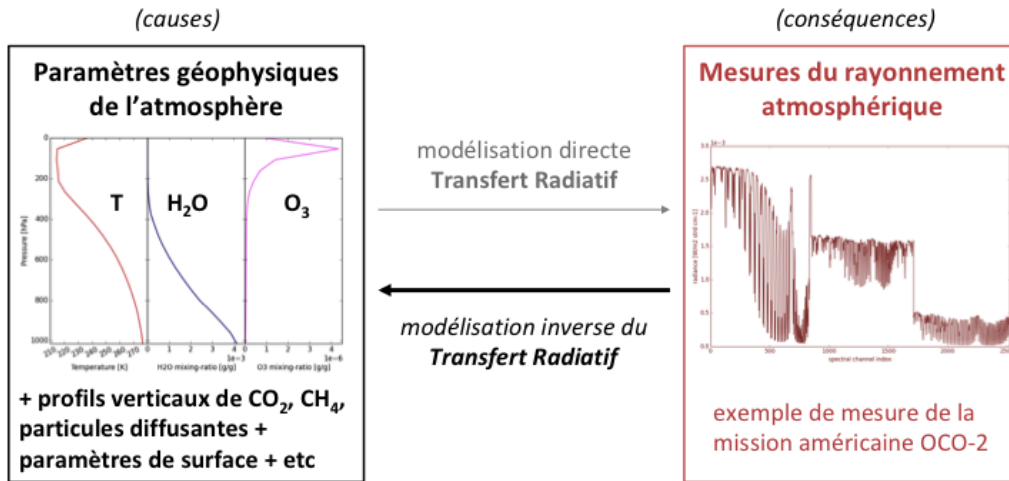


Figure I.6 : Représentation des directions directe et inverse pour la télédétection de la concentration de CO_2 atmosphérique à partir de mesures du rayonnement atmosphérique [1].

1. Observation de colonnes de CO_2

Les mesures du rayonnement atmosphérique sont sensibles à la concentration de CO_2 sur tout ou partie de l'épaisseur de l'atmosphère. Par contre, les mesures infrarouges disponibles n'apportent généralement pas assez d'informations pour résoudre cette concentration sur le plan vertical. Dans ce cas, on obtient une teneur intégrée sur toute l'épaisseur de l'atmosphère et donc on parle de « colonne intégrée » de CO_2 . Si l'on considère que le profil vertical par couche de la concentration de CO_2 atmosphérique est noté x , la colonne de CO_2 intégrée, dénommée par X_{CO_2} , s'exprime comme suit :

$$X_{\text{CO}_2} = h * x \quad (\text{I.1})$$

Où h est la fonction de pondération par la pression. Par exemple, pour une couche atmosphérique i , h_i désigne le rapport entre le nombre de molécules d'air présentes dans la couche i et le nombre de molécules d'air total dans la verticale. Il existe différentes méthodes dans la littérature pour déterminer ce rapport avec plus ou moins d'approximations [21,22]. La plus simple est de considérer pour une couche i que ce rapport est égal au rapport entre l'épaisseur de pression Δp_i de la couche et la pression de surface de la terre [23].

Les sensibilités à la concentration atmosphérique de CO_2 se trouvent dans le proche infrarouge (rayonnement émis par le Soleil et situé après le visible, entre $0,7 \mu\text{m}$ et $2,5 \mu\text{m}$) et dans l'infrarouge thermique (entre $2,5$ et $15,5 \mu\text{m}$). Les colonnes intégrées de CO_2 n'ont pas les mêmes sensibilités verticales selon qu'elles sont évaluées à partir de mesures dans le proche infrarouge ou dans l'infrarouge thermique, puisque la physique du transfert radiatif n'est pas identique entre ces deux gammes spectrales. Cette sensibilité verticale permet de connaître les couches de l'atmosphère et donc les altitudes pour lesquelles l'estimation de la colonne est la plus précise. Concernant les estimations réalisées à partir de mesures dans le proche infrarouge, elles sont sensibles à la concentration de CO_2 dans l'ensemble de l'atmosphère. Ainsi, les X_{CO_2} estimés à partir du rayonnement proche infrarouge sont (abusivement) appelés « colonnes totales de CO_2 ». Tandis que, celles obtenues à partir de l'infrarouge thermique sont essentiellement sensibles à la concentration de CO_2 dans la moyenne et haute troposphère

(12 km), et donc on appelle les X_{CO_2} « colonne troposphérique partielle de CO_2 ». Plusieurs observations ont été réalisées dont les mesures ont servi à estimer la concentration atmosphérique de CO_2 à partir de mesures infrarouges, comme par exemple AIRS (*Atmospheric Infrared Sounder*, sur le satellite Aqua de la NASA) [24,25], IASI (*Infrared Atmospheric Sounding Interferometer*, à bord des satellites européen MetOp-A,-B et -C) [23,26] et TES (*Tropospheric Emission Spectrometer*, sur le satellite Aura de la NASA) [27]. Dans la partie suivante, nous présenterons plus en détail les missions satellites passées et actuelles destinées à l'observation du CO_2 dans le proche infrarouge.

I.4. Evolution des satellites dédiés à la mesure de GES

L'estimation de la colonne totale de CO_2 à partir de mesures du rayonnement atmosphérique dans le proche infrarouge est le principal intérêt de cette recherche. Plusieurs missions satellites ont été mises en orbite avec cet objectif, nous pouvons citer les missions *Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chemistry* (SCIAMACHY), *Greenhouse gases Observing SATellite* (GOSAT) et *Orbiting Carbon Observatory-2* (OCO-2). L'instrument SCIAMACHY a été mis en orbite en octobre 2002, il appartient à la charge utile scientifique du satellite environnemental (EnviSat) de l'Agence spatiale européenne (ESA) [28,29]. La masse de l'instrument et du satellite est de 198 kg et 8140 kg, respectivement. De plus, sa fréquence de revisite est de 6 jours avec une résolution spatiale de $60 \times 30 \text{ km}^2$ et une fauchée (la surface observée par les capteurs d'un satellite lorsqu'il est en orbite autour de la terre) de 960 km. Cet instrument a été conçu pour étudier la physique et la chimie de l'atmosphère et a réalisé des mesures qui ont permis, entre autres, d'estimer les colonnes totales des principaux gaz à effet de serre : CO_2 , CH_4 et N_2O . La fin de la mission a été déclarée par l'ESA en 2012 [30]. La première mission satellite qui est entièrement dédiée à l'observation des gaz à effet de serre depuis l'espace est le satellite japonais GOSAT. Ce satellite a été lancé en janvier 2009 et permet d'observer le rayonnement atmosphérique dans le proche infrarouge et également dans l'infrarouge thermique qui est moins utilisé en raison de la difficulté de calibrage [31]. Ce satellite permet d'estimer les colonnes totales de CO_2 et CH_4 avec une fréquence de revisite de 3 jours, et une fauchée de 520 Km, afin de contribuer à réduire l'incertitude sur les flux de CO_2 à l'échelle sub-continentale. Le satellite GOSAT continue à fournir des données après plus de 12 ans en orbite [32], et il a été suivi par le satellite GOSAT-2 en 2018, qui est fondé sur un concept d'observation très similaire [33]. L'OCO-2 est le satellite américain qui a été mis en orbite en juillet 2014 [34], à la suite du satellite OCO qui a été perdu lors de son lancement en 2009 [35]. Son objectif est d'estimer la colonne totale de CO_2 avec une précision d'environ 1 ppm afin de réduire considérablement les incertitudes sur les flux de CO_2 à la surface de la planète, et ce à l'échelle régionale. Il permet d'observer le rayonnement atmosphérique dans le proche infrarouge avec une haute résolution spectrale et une fine résolution spatiale (de 10 Km sur une surface de $1,3 \times 2,3 \text{ km}^2$). L'OCO-2 a été suivi par un instrument très similaire, qui est l'OCO-3 [36]. Ce dernier a été installé en mai 2019 sur la Station Spatiale Internationale (ISS). Il comprend un mode de visée appelé SAM (*Snapshot Area Map*) qui balaye de manière intensive des cibles d'environ $80 \times 80 \text{ km}^2$ lorsque l'ISS les croise sur sa trajectoire, ce qui permet d'obtenir des observations de X_{CO_2} très concentrées.

En effet, les mesures par les missions satellites passées et actuellement en vol citées ci-dessus, sont limitées par l'exactitude en précision (*accuracy*) des estimations réalisées et par la résolution spatiale et la fréquence de revisite de ces missions. Cependant, les futures missions satellites d'observation du CO₂ à partir de mesures du rayonnement proche infrarouge cherchent à répondre à tout ou partie de ces limitations. Les prochaines missions qui seront abordées sont MicroCarb et Copernicus CO₂ Monitoring (CO₂M) ; nous présenterons aussi le projet SCARBO et comment il se situe par rapport à ces deux missions qui seront opérationnelles dans quelques années. MicroCarb et CO₂M sont des missions spatiales financées alors que SCARBO n'est qu'un projet, très amont. Leurs caractéristiques sont présentées dans la Figure I.7.

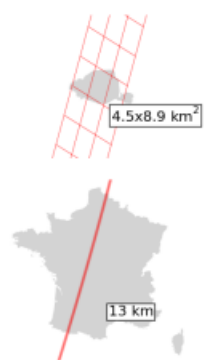
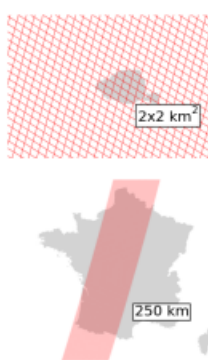
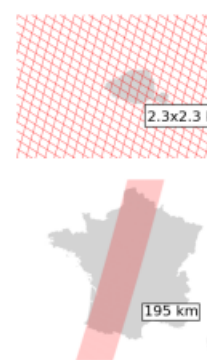
| | MicroCarb | CO ₂ M | SCARBO |
|--|--|--|--|
| Lancement | mi 2022 - fin 2023 | 2025 | - |
| Constellation | non | jusqu'à 3 satellites | ~ 24 satellites |
| Masse (instr./sat.) | 63 kg / 170 kg | ~ 160 kg / ~ 1050 kg (CarbonSat, ESA, 2015) | ~ 7 kg / < 100 kg |
| Orbite | 649 km, héliosynchrone, passage à l'équateur 10:30 | héliosynchrone, passage à l'équateur proche de 12:00 | 600 km, héliosynchrone (2 plans 12:00 / 14:00) ou dérivante ($i = 54^\circ$) |
| Fréquence de revisite | 25 jours | < 7 jours | < 1 jour |
| Résolution spatiale (pixel/fauchée) | 4.5 × 8.9 km ² / 13.5 km | 2 × 2 km ² / > 250 km | 2.3 × 2.3 km ² / 195.5 km |
| Géométrie (Paris et la France pour échelle) |  |  |  |
| Nature de l'instrument | Spectromètre à réseau | Spectromètre à réseau | Matrice d'interféromètres de Fabry-Perot |
| Bandes spectrales | 0.758 - 0.769 μm (O ₂) 1.597 - 1.619 μm (CO ₂) 2.023 - 2.051 μm (CO ₂) 1.265 - 1.282 μm (O ₂) | 0.747 - 0.773 μm (O ₂) 1.590 - 1.675 μm (CO ₂ , CH ₄) 1.990 - 2.095 μm (CO ₂) | sensible aux bandes à 0.76 μm (O ₂), 1.6 μm (CO ₂), 1.65 μm (CH ₄), 2.05 μm (CO ₂) |

Figure I.7 : Caractéristiques des prochaines missions MicroCarb, Copernicus CO₂ Monitoring (CO₂M) et SCARBO [1].

MicroCarb est une mission française qui vise surtout à surveiller les flux naturels de CO₂ entre l'atmosphère, les océans et la végétation, en proposant un concept d'observation proche de celui d'OCO-2, avec une haute résolution spectrale, une fine résolution spatiale et une fauchée étroite. Son lancement est prévu en décembre 2023 [37]. Il est considéré comme le relais d'autres missions sur le dioxyde de carbone telles que l'OCO-2 et le GOSAT. De plus, MicroCarb permet de mesurer en plus des trois bandes observées par OCO-2, le rayonnement proche infrarouge dans une bande sensible à l'O₂ vers 1,27 μm.

Le CO₂M est un concept européen de surveillance des émissions anthropiques de gaz à effet de serre, qui a pour but de contribuer à l'effort de vérification de l'Accord de Paris [38]. Son concept est fondé sur l'imagerie de la colonne totale de CO₂ avec une résolution spatiale

d'environ 2 km, une fauchée de 250 km et une résolution spectrale moyenne qui peut être comparée à OCO-2 et MicroCarb. La mission CO₂M pourra compter jusqu'à trois satellites afin d'augmenter la fréquence des revisites. De plus, un instrument dédié aux aérosols, le polarimètre multi-angles (MAP), sera également présent pour limiter ces paramètres et réduire leurs impacts délétères sur les estimations de X_{CO_2} [39].

Le projet *Space CARBon Observatory* (SCARBO) est un projet européen financé par le programme de recherche Horizon 2020, et est piloté par Airbus Defence and Space, impliquant plusieurs partenaires dont l'ONERA et l'IPAG. Son objectif est d'étudier la pertinence et la faisabilité d'une constellation de petits satellites à bas coût avec une revisite journalière voire pluri-quotidienne des principales sources d'émission anthropique de CO₂. Les spécifications macroscopiques de la mission sont présentées dans le Tableau I.1.

| | X_{CO_2} | X_{CH_4} |
|------------------------|-----------------------|------------|
| Erreur aléatoire | 0,5 / 1 ppm | 3 / 6 ppb |
| Erreur systématique | 0,2 / 0,5 ppm | 1 / 5 ppb |
| Résolution horizontale | 2 / 6 km ² | |
| Fauchée | 150 / 240 km | |
| Résolution verticale | Colonne totale | |

Tableau I.1 : Les performances requises pour la mission SCARBO pour estimer la colonne totale de CO₂ et CH₄ [40,41].

Ainsi, les défis de la mission SCARBO ont consisté à atteindre des mesures de haute précision, une fréquence d'observation élevée et une haute résolution spatiale à un coût abordable. Une constellation d'une vingtaine de satellites pourrait par exemple combler les lacunes dans les revisites d'une mission de référence telle que CO₂M qui, avec moins de 6 satellites, n'offrira pas une couverture quotidienne globale et ainsi augmente la résolution spatiale et temporelle. Afin de réduire la taille des satellites et les coûts, un instrument très compact (~7 kg), nommé NanoCarb a été utilisé. Cet instrument permet d'imager des interférogrammes tronqués sensibles de manière optimale au CO₂ et au CH₄ et non pas à tout le spectre, sur une fauchée d'environ 200 km et avec une résolution spatiale de 2 km [42]. Il serait accompagné d'un polarimètre multi-angle (MAP) comme pour le CO₂M afin de mieux estimer leur contribution. Dans ce cas, ce polarimètre serait SPEXone, un instrument conçu par l'Institut néerlandais pour la recherche spatiale (SRON) [43]. En intégrant ces instruments ensemble sur de petites plateformes satellites (<50-100 kg), avec un objectif d'une erreur aléatoire d'1ppm pour la colonne totale de CO₂, une constellation de satellites SCARBO pourrait être un complément pertinent à la mission CO₂M. En effet, avec une vingtaine de satellites, elle pourrait fournir une revisite journalière (voire pluri-quotidienne selon les régions) des mégapoles et des principales sources d'émissions de CO₂, et ainsi compléter les revisites beaucoup moins fréquentes de CO₂M. L'un des principaux instruments de SCARBO est le composant NanoCarb, un interféromètre d'imagerie qui mesure des interférogrammes tronqués échantillonnés à des différences de marche sensibles de manière optimale aux paramètres géophysiques requis pour l'estimation du CO₂. Le principe de NanoCarb est fondé sur la signature spectrale périodique

des raies d'absorption des gaz à effet de serre. L'information liée à ces raies dans le domaine de Fourier est associée à des zones de différences de chemin optique, que NanoCarb cherche à échantillonner.

La partie suivante décrit plus en détail le principe du composant NanoCarb, dédié uniquement au CO₂.

I.5. Le Capteur de GES : NanoCarb

NanoCarb est un spectromètre imageur compact fonctionnant dans le proche infrarouge. Il repose sur le concept de ImSpoc (*Imaging Spectrometer On chip*) inventé par l'ONERA et l'UGA [44] et est basé sur une conception multicam [45], c'est-à-dire sur un réseau de microlentilles, pour former une mosaïque d'images de la scène (que nous appelons imagettes) sur la matrice du plan focal (FPA, *Focal Plane Array*). Ainsi, la fonction de spectrométrie sera obtenue en ajoutant un interféromètre devant chaque microlentille. Ces interféromètres sont organisés en réseau conduisant à une surface en forme d'escalier bidimensionnel (cf. Figure I.8). Les surfaces étant semi-réfléchissantes, chaque marche se comporte comme un interféromètre de Fabry-Perot, avec une épaisseur spécifique, et donc une différence de chemin optique (OPD, *Optical Path Differences*) spécifique, qui se traduit par une période particulière au niveau du spectre transmis (cf. Figure I.8b). Au démarrage du projet SCARBO il a été décidé de fabriquer la lame interférométrique en technologie en silicium ($n=3,4$) en raison de son coefficient de réflexion de 30% dans le SWIR, ce qui conduit à des interférences à deux ondes. Le cœur interférométrique (plaque interférométrique et réseau de lentilles) a une surface de quelques cm² et une épaisseur de quelques millimètres, ce qui conduit à un composant très léger, ce facteur étant important pour les missions spatiales. Cependant, l'ImSpoc est considéré comme robuste car il n'y a aucune pièce mobile, et la compacité aide également à la régulation thermique.

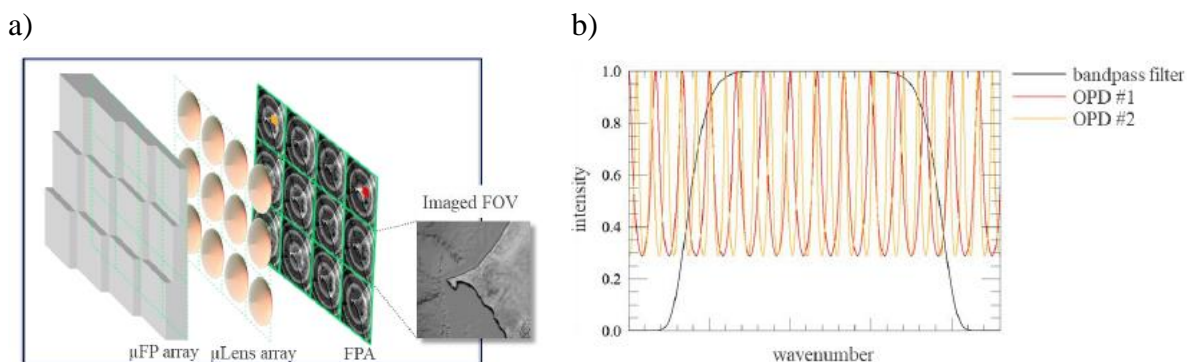


Figure I.8 : a) Représentation schématique d'ImSpoc, avec le réseau de Fabry-Perot, le réseau de lentilles et le FPA, sur lequel la scène est dupliquée. Les points rouge et orange indiquent deux pixels visualisant le même point de la scène, mais à travers des épaisseurs de Fabry-Perot distinctes. b) la réponse spectrale de ces deux pixels et le filtre passe-bande (non représenté sur le schéma) [40].

Ce projet a pour objectif la mesure de la concentration de CO₂ avec une précision suffisante pour, in fine, évaluer les flux aux échelles locales et régionales. Cela demande une haute résolution spectrale et un rapport signal sur bruit élevé tout en conservant la compacité de l'instrument. La spécificité de NanoCarb pour atteindre cette exigence est de mesurer un

interférogramme partiel, uniquement autour d'un OPD spécifique, ce qui fait que le nombre de points mesurés dans l'interférogramme est compatible avec le nombre d'images qui se forment sur le capteur (de l'ordre de la centaine). La signature spectrale du CO₂ présente une périodicité autour de 1,6 μm (cf. Figure I.9 a) qui se traduit par un fort rebond dans l'espace de Fourier pour une OPD de l'ordre de 5 mm (cf. Figure I.9 b).

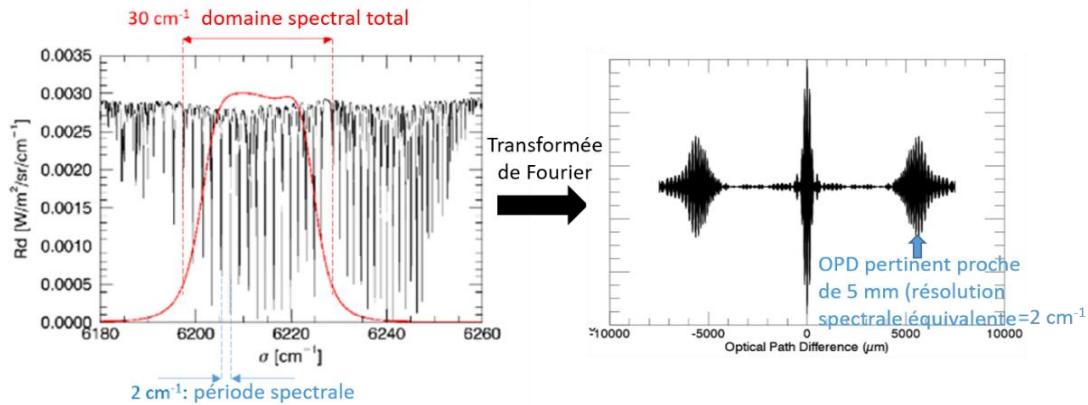


Figure I.9 : a) Radiance spectrale qui serait observée depuis le sommet de l'atmosphère au voisinage de 1607 nm (6220 cm⁻¹), les raies spectrales dues à l'absorption du CO₂ sont clairement visibles. Dans le domaine spectral délimité par le filtre (tracé en rouge), elles sont quasi-périodiques avec une période de 2 cm⁻¹ et b) interférogramme de la radiance spectrale limitée par le filtre, la périodicité des lignes spectrales fait que la plupart de l'information est concentrée autour de 5 mm d'OPD [40].

Par ailleurs, la bande spectrale est volontairement limitée par l'ajout d'un filtre combiné au réseau de marches. Ce filtre permet de filtrer optiquement l'information inutile (par rapport au CO₂) dans le domaine spectral et dans le domaine de Fourier. Néanmoins, malgré ce filtrage, des espèces interférentes comme l'eau peuvent perturber la détection du CO₂ : c'est pourquoi, sur NanoCarb, le choix de l'OPD se fera en tenant compte de ces effets.

Le domaine spectral choisi est le proche infrarouge (SWIR), puisqu'il a été démontré qu'il est bien adapté à la mesure des GES anthropiques [46]. Plus particulièrement, les bandes spectrales ont été choisies en se référant à celles de CarbonSat, c'est-à-dire deux bandes de CO₂ autour de 1609 nm et 2066 nm, une bande de CH₄ autour de 1645 nm, et une bande pour O₂ autour de 764 nm [42]. Ainsi, une camera NanoCarb pour chaque bande a été conçue, en raison de la taille limitée des FPA SWIR et afin d'atteindre la fauchée et la résolution spatiale requises. Plusieurs plages d'OPD ont été sélectionnées, afin de réduire la sensibilité à H₂O (cf. Tableau I.2). Ces valeurs sont les valeurs préliminaires d'une hypothétique charge utile spatiale NanoCarb, et ont été utilisées pour établir un premier bilan de performances théoriques [1]. Mais le projet SCARBO comprenait aussi des volets expérimentaux, pour identifier les points durs et lever les verrous technologiques. La réalisation de caméras NanoCarb, avec des spécifications moins exigeantes que celles du Tableau I.2, a ainsi été décidée dans le cadre de ce projet.

| Longueur d'onde centrale | FWHM | OPD | | |
|--------------------------|----------|------------------|-----------------|-----------------|
| | | 764 nm | 2 nm | 1,4 mm |
| O ₂ | aérosols | | | |
| 1609 nm | 6 nm | 2,3 mm | 2,8 mm | 5,6 mm |
| | | H ₂ O | CO ₂ | CO ₂ |
| 1645 nm | 19 nm | 0,9 mm | 1,1 mm | 2,1 mm |
| | | H ₂ O | CH ₄ | CH ₄ |
| 2066 nm | 8 nm | 5,6 mm | | 12 mm |
| | | CO ₂ | | aérosols |

Tableau I.2 : Bandes spectrales, largeur à mi-hauteur et OPD des quatre caméras NanoCarb [40].

Un premier compromis a été fait au niveau du FPA en utilisant le InGaAs Snake de Lynred, de 640×512 pixels et à une longueur d'onde de coupure courte (entre 0,9 et 1,7 μm). La bande de 2066 nm n'était donc pas accessible, mais ce n'était pas limitant pour le CO₂. En effet, la bande spectrale de la caméra CO₂ est centrée à 6215 cm^{-1} (1609 nm) avec une FWHM de 25 cm^{-1} (6 nm). Le réseau de μ -lentilles est composé de 8x10 μ -lentilles. Les imageries ont typiquement une taille de 64×64 pixels : le pixel faisant 15 μm , la dimension latérale d'une marche est donc de 64×15=960 μm .

Les caméras de NanoCarb ont été intégrées dans un Falcon 20 de Safire (Cugnaux, France) pour une campagne aéroportée qui était prévue en mai 2020 mais fut reportée à octobre 2020 en raison de la pandémie de Covid19. La charge utile scientifique était constituée du capteur aérosol SPEX de SRON et des caméras NanoCarb. L'objectif était de démontrer la capacité de ces prototypes. La Figure I.10 illustre les cinq vols qui ont été effectués : un vol d'essai sur la vallée de la Garonne (France), trois vols "aérosols" dont les cibles étaient la vallée du Pô, en Italie et le sud de l'Espagne et un vol dédié à la détection d'un volume de CO₂ significatif, d'où le choix de survoler la centrale à charbon de Bełchatów en Pologne. Les mesures de ce dernier n'ont pas été possible en raison de conditions météorologiques défavorables (cf. Figure I.10). Néanmoins, les observations ont démontré en conditions aériennes un bon fonctionnement et une stabilité des caméras NanoCarb. De plus, lors de cette campagne, des données expérimentales aéroportées ont été acquises pour contribuer au développement de la filière de traitement d'images. Les résultats sont décrits en détail dans la publication de Gousset et al [47].

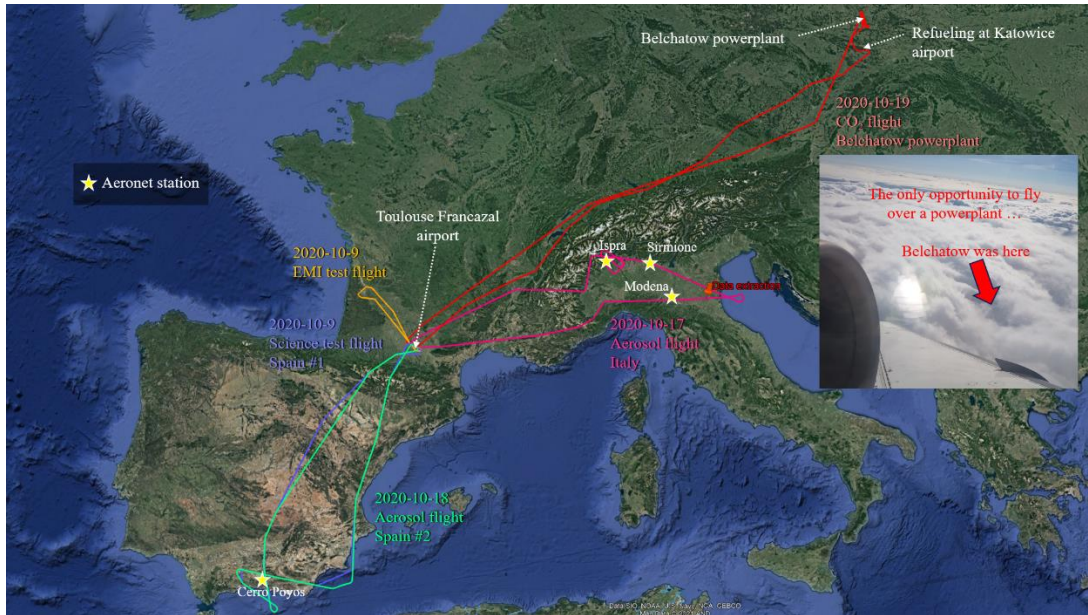


Figure I.10 : Synthèse des vols effectués pendant la campagne SCARBO (les cartes sont tirées de GoogleEarth) [47].

Dans la partie suivante, nous présenterons les différents composants et leur réalisation en spécifiant les objectifs de cette thèse.

1. La plaque interférométrique

Une première fabrication de lames interférométriques a été réalisée au LTM avant cette thèse. Le wafer en silicium est poli sur ses 2 faces, et son épaisseur a été choisie pour qu'elle corresponde à l'épaisseur maximale requise de la lame. Ainsi, pour le CO_2 , compte tenu de l'indice de réfraction du silicium ($n=3,4$) [48] et l'OPD de 5,68 mm (ou la période spectrale de $1,76 \text{ cm}^{-1}$), la plaque interférométrique est d'une épaisseur égale à $790 \mu\text{m}$ ($=5680/2*3,4$). Cette épaisseur de plaque n'est pas courante et doit faire l'objet d'une commande spécifique. Au cours de cette thèse nous avons utilisé des plaques silicium standards de 100 mm de diamètre et de $525 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour la plupart des développements technologiques. Quand l'épaisseur du wafer était impactant pour le développement du procédé, nous avons utilisé des wafers de $775 \mu\text{m}$ d'épaisseur découpés dans des plaques standards de 300 mm de diamètre, cette épaisseur se rapprochant des $790 \mu\text{m}$ requis au final. La surface des marches du réseau interférométrique est de $960 \times 960 \mu\text{m}^2$ mais la différence de niveau entre deux marches consécutives doit être de l'ordre de 50 nm, voire moins, afin d'échantillonner suffisamment l'interférogramme. Le procédé de fabrication utilisé pour la version préliminaire à cette thèse était une séquence de lithographies et gravures plasma, en limitant le nombre de marches. Mais nous verrons par la suite que ce procédé est long, et source de défauts en raison du nombre important d'étapes. Un autre procédé était nécessaire et son développement a fait l'objet de la première partie de ce travail de thèse.

2. Le filtre interférentiel

La lumière incidente est sélectionnée par un filtre. Dans la première version, un filtre externe a été ajouté dans le système optique. Il s'agit d'un filtre étroit, car on se limite à la bande $[6203 ; 6228] \text{ cm}^{-1}$ où la signature de CO_2 est à la période ciblée. Le filtre à bande étroite, défini

par son nombre d'onde central et sa largeur à mi-hauteur (FWHM, *full width at half maximum*), sert à sélectionner la bande spectrale de la lumière provenant d'un champ de vision (FOV, *Field Of View*) donné. Il est important de noter que le nombre d'onde central ν_0 de ce filtre se déplace légèrement vers des nombres d'onde plus grands avec θ , l'angle d'incidence du rayonnement par rapport à la normale au filtre, suivant l'équation suivante [49]:

$$\frac{1}{\nu_0(\theta)} = \frac{1}{n_{\text{eff}}\nu_0(0)} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta} \quad (I.2)$$

Où n_{eff} est l'indice effectif du filtre.

Les spécifications étaient un filtre étroit de moins de 10 nm (39 cm^{-1}) de largeur, et peu sensible à une variation de l'angle d'incidence dans la mesure où le système fait que l'angle d'incidence sur la lame atteint $8,5^\circ$.

Le filtre nécessite un taux de réjection très élevé sur une très grande plage spectrale, tout en transmettant le signal sur une très étroite gamme spectrale. Dans la version préliminaire de NanoCarb, deux filtres superposés ont été utilisés : un filtre large qui coupe très bien en dehors de sa bande passante, et un filtre étroit qui n'est alors à spécifier que sur le domaine de transmission du filtre précédent (cf. Figure I.11).

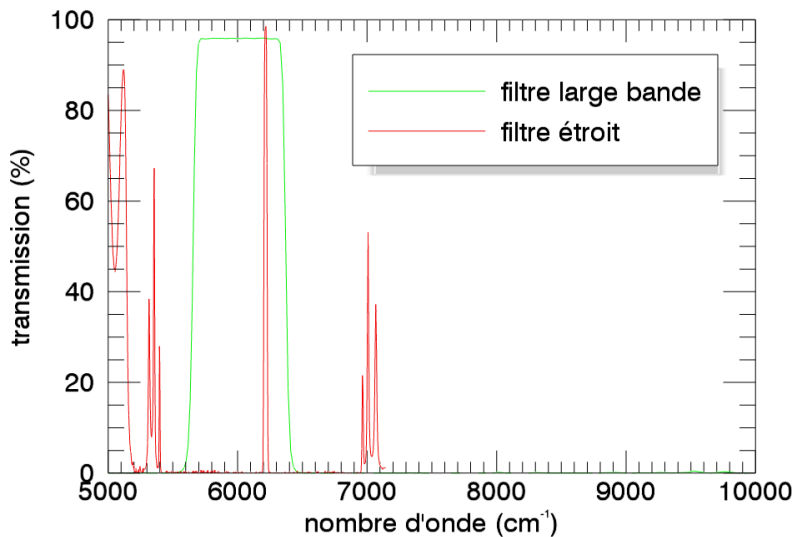


Figure I.11 : La transmission des deux filtres, large bande et étroit, utilisés dans la version préliminaire du NanoCarb.

Le filtre large bande est placé en tête, et basculé de $8,5^\circ$, pour que la lumière réfléchi soit bloquée par le diaphragme de champ (cf. Figure I.12), tandis que le filtre étroit (non représenté sur la figure) est placé juste devant la lame interférométrique. En basculant le filtre étroit à côté du filtre large bande, la gamme des angles d'incidence est augmentée. Nous verrons plus tard que ce décalage est déjà problématique. Ainsi, pour supprimer les réflexions parasites entre la lame et le filtre étroit, une solution est de déposer le filtre sur la face arrière de la lame. Dans ce cas, le filtre ne doit pas avoir une transmission maximale égale à 100%, car cela supprimerait les allers et retours dans la lame interférométrique. En effet, pour que la lame se comporte principalement comme un interféromètre à deux ondes, la réflectivité (en intensité) des faces

doit être de l'ordre de 30 à 40%. C'est pour cela que le silicium non traité convient bien aux lames d'ImSpoc et cette valeur est valable également pour un filtre intégré directement sur la lame.

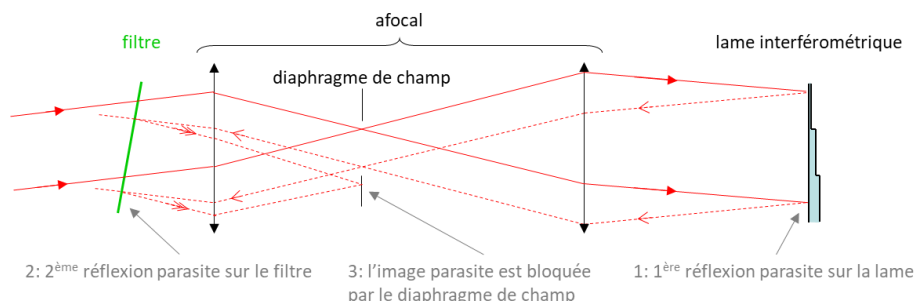


Figure I.12 : Représentation schématique du filtre large bande (en vert) et la propagation de la lumière avec les rayons réfléchis.

Le filtre commercial utilisé dans la version préliminaire a un indice effectif de 1,8. Avec un tel indice effectif, le décalage spectral est de 1,8 nm (7 cm^{-1}) à 5° , et entre 4,6 nm (18 cm^{-1}) et 5,2 nm (20 cm^{-1}) à 8° , c'est-à-dire que le décalage est égal à 70% du domaine spectral utile ($[1606-1612] \text{ nm}$ ou $[6203-6228] \text{ cm}^{-1}$). Ce décalage est également accompagné d'un élargissement du filtre, ceci est bien visible sur la Figure I.13 qui présente les mesures de transmission du filtre étroit de la version préliminaire du NanoCarb-CO₂ pour plusieurs angles d'incidence.

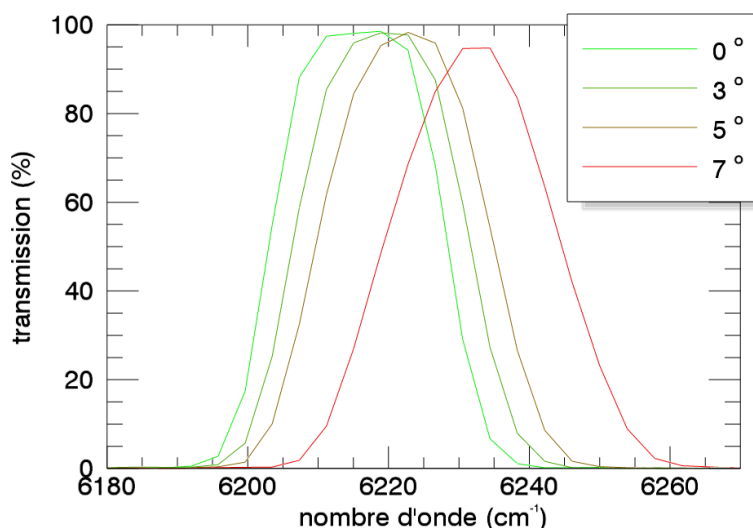


Figure I.13 : Caractéristiques du filtre utilisé dans la version préliminaire en fonction de plusieurs angles d'incidence.

L'objectif de ce travail a été de concevoir et réaliser un filtre interférentiel qui soit déposé directement sur la face arrière de la plaque de Si sur laquelle sont réalisées les marches en face avant. Afin de le rendre le plus insensible possible à l'angle d'incidence, nous avons privilégié les matériaux à haut indice dans le but d'augmenter l'indice effectif.

3. La réduction des signaux parasites

Le système optique de NanoCarb se compose d'un réseau de Fabry-Perot (non représenté sur la Figure I.14), d'une lentille afocale frontale avec un plan focal intermédiaire où un arrêt de champ sera fixé et d'un réseau de lentilles avec un réseau de diaphragmes, comme présenté dans la Figure I.14.

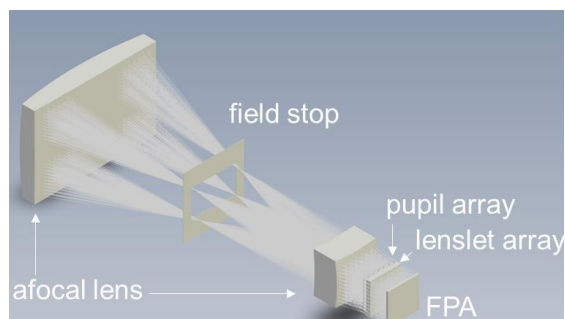


Figure I.14 : Schéma de système optique du NanoCarb montrant les différents composants optiques [40].

Les diaphragmes sont absorbants quel que soit le sens selon lequel la lumière arrive et quel que soit l'indice optique du milieu d'entrée. Ces diaphragmes doivent servir de pupille à chaque marche et empêcher la diaphotie. Cette dernière définit le passage du signal d'une marche à l'autre par des réflexions multiples dans la lame, ce qui induit un signal parasite par rapport à la signature du gaz. L'utilisation d'un seul diaphragme pour les deux fonctions est impossible. En effet, si le diaphragme est déposé sur la lame, les réflexions multiples souhaitées n'auront pas lieu totalement (même la première réflexion) dès que l'on s'écarte de l'axe (cf. Figure I.15a). Si le diaphragme n'est pas sur la lame, les réflexions multiples seront effectives, mais avec une certaine diaphotie, à savoir que le signal passe d'une marche à l'autre (cf. Figure I.15b).

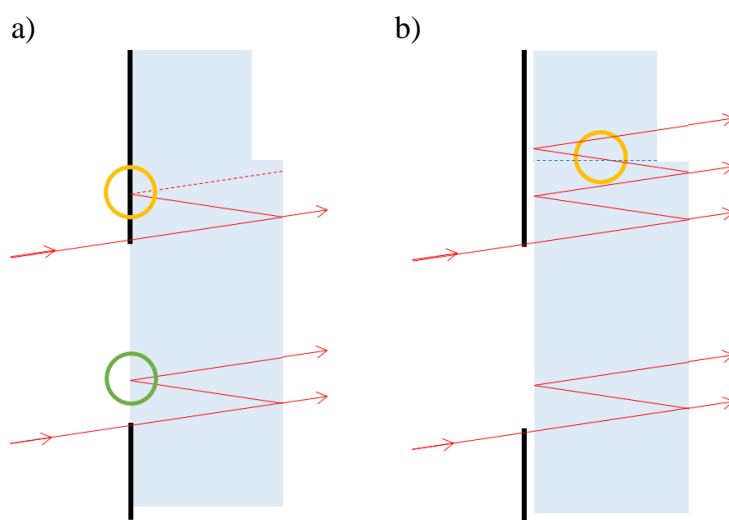


Figure I.15 : a) Traitement absorbant déposé sur la lame pour empêcher les réflexions internes à la lame (cercle jaune) et b) le traitement absorbant est décollé de la lame, il n'empêche donc pas les réflexions dans la lame, mais il n'interdit pas non plus à la lumière de changer de marches lors des réflexions (cercle jaune).

C'est pour cela qu'il est préférable de réaliser un diaphragme séparé de la lame qui fait office de pupille de la mini-lentille et qui soit totalement occultant, et un autre réalisé directement de façon localisée sur la lame afin d'empêcher le passage du signal réfléchi d'une marche à l'autre. Deux solutions sont proposées pour ce dernier en utilisant soit un matériau absorbant, soit un matériau antireflet. Par ailleurs ce matériau doit avoir une épaisseur au moins égale au décalage que subit un rayon lorsqu'il fait un aller et retour dans la lame interférométrique. Ce décalage est noté $2d_M$ et est maximal pour l'angle de champ maximal θ_M . Ce dernier est défini par un diaphragme de champ et un afocal en amont, mais ici θ_M est l'angle de champ dans la cavité. La largeur totale de la zone traitée est de quelques dizaines de micromètres et est donnée par (cf. Figure I.16) :

$$2P = 2d_M = 2e \tan \theta_M \quad (\text{I.3})$$

Avec e est l'épaisseur de la lame.

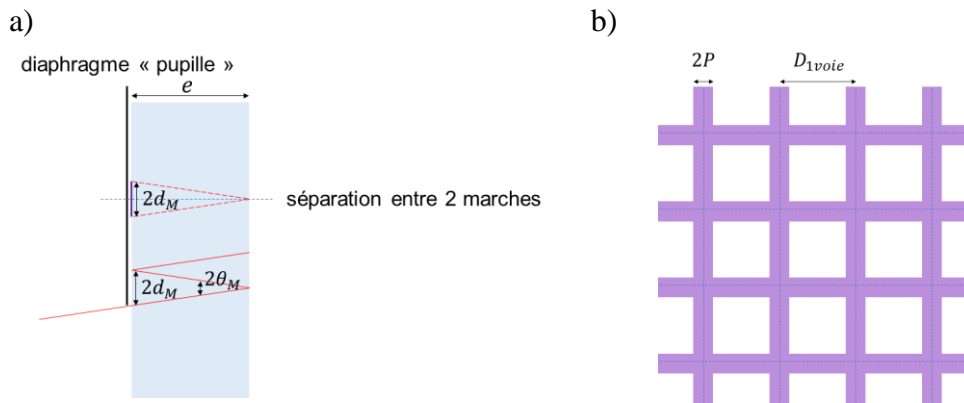


Figure I.16 : a) Schématisation de la zone traitée sur la lame (en violet) et l'angle de champ maximal. b) Géométrie du dépôt (en violet) sur lame, les traits en pointillés bleus représentent la séparation entre les marches, dont la période est notée D_{1voie} .

Dans ce cas, tout rayon incident avec un angle d'incidence θ_M subira une réflexion sur la zone traitée sera absorbé ou non réfléchi. Ainsi, quelle que soit la zone traitée, qu'elle soit absorbante ou antireflet couplée à un absorbeur externe, elle empêche la diaphotie et le rayon sera donc entièrement absorbé. Pour tout angle de champ inférieur, on pourra avoir plusieurs allers et retours, mais à un moment, le signal rencontrera nécessairement la zone absorbante (cercle jaune).

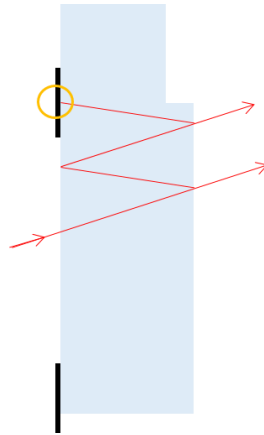


Figure I.17 : Schématisation de la zone traitée sous forme d'un absorbant déposé sur la lame interférométrique, cet absorbant empêche la diaphotie, la pupille de la μ -lentille est définie par un autre diaphragme non représenté sur cette figure.

Ainsi, le troisième objectif de la thèse est d'ajouter ces zones d'absorption spécifiques sur la face arrière de la plaque interférométrique en alignement avec les marches sur la face avant pour éviter la contre-marche et éliminer les ondes parasites. Ces zones de masquage doivent avoir un taux d'absorption élevé dans le domaine du proche infrarouge (SWIR), dans la bande où la lumière a été transmise par le filtre étroit.

Nous avons présenté les différents composants de la version existante de NanoCarb, en soulignant les difficultés technologiques de réalisation de la lame et la difficulté causée par un filtre étroit d'indice effectif insuffisant. Un autre point à prendre en compte lors de la conception de la lame est la lumière parasite créée par les réflexions entre la lame et le filtre, ou par les effets de bord au niveau des contre-marches de la lame. L'objectif a donc été d'optimiser des procédés qui permettent d'intégrer directement un filtre et localement un matériau absorbant en face arrière de la lame interférométrique. L'ensemble du procédé doit également permettre de réaliser les lames NanoCarb en nombre suffisant pour une mission spatiale future (20 satellites, 3 ou 4 caméras NanoCarb par satellite). L'objectif de la thèse a donc été de développer ces trois parties : optimisation de procédés pour la réalisation des réseaux de marches, conception et réalisation d'un filtre interférentiel, et développement d'un matériau absorbant à 1608 nm simple à intégrer localement en face arrière ; Ces trois parties sont présentées plus en détail ci-après.

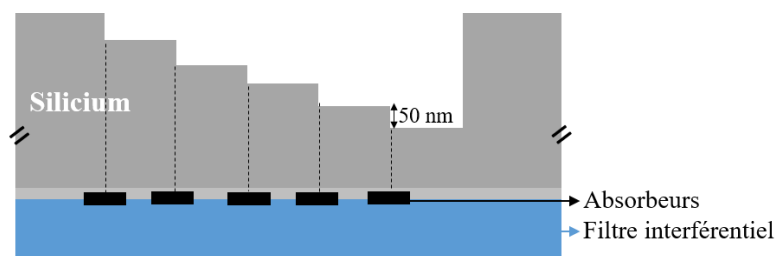


Figure I.18 : Schéma de la structure finale intégrée sur les deux faces du substrat silicium.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une introduction sur le contexte du suivi de la concentration atmosphérique de CO₂ à partir de mesures satellitaires du rayonnement proche infrarouge, ainsi que les principaux instruments de mesure actuels et le projet européen Scarbo dans le cadre duquel a été conçu le composant NanoCarb. Nous avons ensuite détaillé le fonctionnement de ce composant et présenté la première version qui a pu être réalisée avant cette thèse. De cette première expérience ont été envisagées les améliorations possibles, à partir desquelles ont été définis les objectifs de ce travail, organisé autour des trois fonctions différentes qui sont chacune développées dans les chapitres suivants.

Chapitre II. Réalisation de la lame interférométrique à base de marches de hauteur nanométrique

Ce chapitre est consacré à la fabrication de la lame interférométrique constituée d'un réseau de marches en Silicium. Il est divisé en deux grandes parties : la première consacrée au développement des procédés de lithographie et la deuxième à la gravure plasma.

La lithographie consiste à définir les motifs souhaités dans une résine étalée sur le substrat. La première partie débute par une introduction générale sur les procédés lithographiques et une description de l'évolution des systèmes lithographiques sera donnée pour aboutir au système utilisé dans cette thèse : la lithographie à niveaux de gris. Les différentes approches possibles seront divisées en deux grandes catégories : les techniques de lithographie à niveaux de gris « avec masque » et « sans masque ». Cette partie vise également à décrire les résines photosensibles ainsi que la résine utilisée au cours de cette thèse. Une section est destinée à la description des techniques d'analyse et de caractérisation utilisées au cours de cette thèse, tels que le profilométrie, la microscopie à force atomique, la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et le banc interférométrique. Enfin, la dernière section de la première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des études réalisées par deux techniques de lithographie à niveaux de gris sans masque, une basée sur l'écriture directe et l'autre sur le système du *digital micro-mirror device* (DMD), pour la fabrication de marches bien contrôlées dans la résine.

La gravure plasma permet de transférer dans le silicium les motifs générés dans la résine. La deuxième partie du chapitre est consacrée à la description du principe de fonctionnement de la gravure plasma et de ses enjeux. Au cours de cette thèse, toutes les gravures ont été réalisées dans un réacteur industriel à couplage inductif qui est décrit ainsi que le principe de l'outil de diagnostic utilisé afin de maîtriser les étapes de gravure. Ensuite, des études des mécanismes de gravure dans les plasmas HBr/Cl₂/O₂ et HBr/Cl₂/He-O₂ ont été présentées. Ainsi, l'influence de différents paramètres du plasma (tels que le rapport de débit de gaz, le biais de puissance et la pression) sur la cinétique de gravure a également été étudiée afin d'obtenir des marches d'épaisseur contrôlées dans le silicium.

II.1. La lithographie

1. Le procédé lithographique UV

Le mot « lithographie » signifie écrire dans la pierre (du grec « λιθος » lithos et « γραφειν » graphein) [50]. C'est le procédé utilisé en microélectronique pour définir sur un substrat les zones qui doivent subir un traitement spécifique ultérieur (gravure, épitaxie, implantation). Le principe de ce procédé est basé sur la modification de la solubilité de la résine après exposition à un rayonnement lumineux. Les étapes du procédé lithographique sont les suivantes :

- Dépôt de la résine

Une résine est constituée d'un polymère et d'un composé photosensible, l'ensemble étant mis en solution dans un solvant. Les résines n'adhèrent généralement pas correctement aux surfaces de silicium non traitées et aux matériaux contenant du silicium tels que le dioxyde de silicium et le nitrure de silicium.

Pour garantir une bonne adhésion, la surface de la plaque de silicium est traitée avant le revêtement de la résine en déposant une monocouche de promoteur d'adhérence qui permet d'éviter les problèmes de pénétration du développeur à l'interface silicium/résine et de renforcer le caractère hydrophobe de la surface du substrat [51]. En effet, les substrats possèdent une couche d'oxyde de silicium natif qui absorbe l'humidité de l'air ambiant et favorise la création d'hydroxydes (surface hydrophile). Ainsi, le promoteur d'adhérence permet de remplacer les groupements hydrophiles à la surface par des groupements hydrophobes qui sont plus favorables à l'interaction avec la résine. La résine photosensible est ensuite étalée sur la surface de silicium par centrifugation (ou *spin coating*). Cette technique permet d'obtenir une très bonne homogénéité de l'épaisseur du film de résine sur l'ensemble du substrat par étalement sous l'effet de la force centrifuge et évaporation du solvant. L'épaisseur obtenue peut être contrôlée avec la vitesse de rotation (généralement pour obtenir un dépôt uniforme la vitesse est comprise entre 1000 et 4500 rotations par minute « RPM »). L'épaisseur est calculée à partir de la formule suivante :

$$e = \frac{KC^\beta \eta^\gamma}{\omega^\alpha} \quad (\text{II.1})$$

Où K est une constante de calibrage, C la concentration du polymère, η la viscosité intrinsèque du polymère, ω la vitesse de rotation et β , γ , α sont des facteurs exponentiels à déterminer.

Ainsi, pour une résine spécifique dont la viscosité, la concentration et la température sont définies, la vitesse de rotation peut être déterminée. Des courbes de calibration donnant l'épaisseur de résine en fonction de la vitesse de rotation, pour diverses concentrations, en utilisant un équipement donné, peuvent être obtenues et sont appelées « *spin curves* ».

- Recuit après dépôt (*SoftBake* SB)

Après avoir déposé la résine sur le substrat, le film a une concentration de solvant résiduelle typiquement de 10-30%. Cette concentration est réduite par le recuit qui sera appelé *Soft Bake* (SB) dans la suite de ce document. Ce recuit permet également d'améliorer l'adhérence de la résine sur le substrat, d'évaporer le solvant résiduel, ainsi que les traces d'eau [51]. L'énergie thermique apportée permet une meilleure mobilité des chaînes macromoléculaires et donc de densifier le polymère. Cette étape de recuit est réalisée sur une plaque chauffante dont la température est contrôlée très précisément.

- Exposition

La résine est exposée localement à l'aide d'un masque en quartz dont certaines zones représentant les motifs à définir sont rendues opaques par un film de chrome tel que présenté sur la Figure II.1. Les équipements utilisés pour réaliser l'exposition sont décrits dans les parties suivantes. La résine est exposée par une source lumineuse qui va permettre de modifier chimiquement et localement le polymère. Ces réactions chimiques permettent d'augmenter la diffusion des composants dans la résine en améliorant leur réactivité. Ainsi, dans le cas où les zones exposées deviennent solubles, on parle d'une résine positive, et dans le cas inverse où les zones exposées voient leur solubilité diminuer on parle d'une résine négative. La longueur d'onde de la source influence directement la résolution (également appelée dimension critique CD en microélectronique).

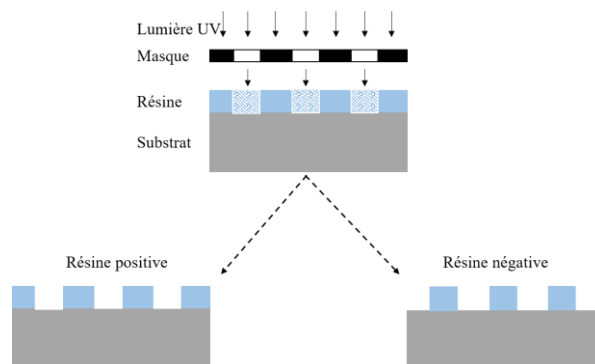


Figure II.1 : Création des motifs dans une résine positive et négative.

- Recuit après exposition (*Post Exposure Bake* PEB)

Il s'agit d'une étape de recuit optionnelle utilisée pour déclencher des réactions chimiques supplémentaires au sein de la résine exposée qui sont activées thermiquement. L'effet peut être une diffusion de composants photoactifs ou une réaction en chaîne [51]. Il s'agit alors dans ce dernier cas de résine à amplification chimique.

- Développement

Cette étape consiste à immerger la plaque dans un développeur basique qui est une solution aqueuse à base de NaOH (hydroxyde de sodium), de KOH (hydroxyde de potassium), ou de TMAH (Hydroxyde de TetraMéthylAmmonium). Ce développement permet d'éliminer la partie exposée des résines positives ou la partie non exposée des

résines négatives (cf. Figure II.1). Il dure quelques dizaines de secondes et est suivi d'un rinçage à l'eau. A la fin de cette étape, l'image du masque est transférée dans la résine. Ainsi, l'exposition est l'étape clé et la plus importante dans la lithographie car elle détermine les motifs qui doivent être réalisés dans la résine. Dans la partie suivante nous présenterons les différentes techniques de lithographie utilisées pour effectuer l'exposition.

2. Les techniques de lithographie

En plus de cette partie UV, plusieurs techniques de lithographie sont couramment utilisées en micro-électronique. Elles se distinguent par la nature du faisceau utilisé pour exposer la résine. Lorsqu'il s'agit d'un faisceau incident de photons ou d'électrons, on parle de lithographie optique ou de lithographie par faisceau d'électrons respectivement. Une troisième catégorie de procédés de lithographie, établie sur la réplique, appelée nano-impression est également développée et utilisée préférentiellement en photonique et micro fluidique. Ces trois catégories seront présentées dans cette partie.

2.1. Lithographie optique

Cette technique consiste à exposer la résine photosensible par une source lumineuse d'une manière sélective par l'intermédiaire de motifs absorbants en chrome présents sur le masque, qui définissent les motifs à réaliser. Selon la configuration du système d'exposition et la distance source-masque, elles peuvent être classées en lithographie par contact ou proximité et en lithographie par projection.

La lithographie par contact ou par proximité sont deux techniques qui ont émergé dans les années 1960-1970. En lithographie par contact, le masque est conçu à la même échelle que le motif souhaité et placé directement en contact avec la résine qui sera exposée dans son intégralité pour assurer le transfert des motifs. Ainsi, cette technique ne souffre pas des effets de diffraction de la lumière qui empêchent le bon transfert optique des motifs. Cependant, elle est limitée par les problèmes de contamination du masque et par les résolutions des motifs (la dimension accessible est de l'ordre de micromètres en fonction de la longueur d'onde utilisée). Dans le cas de la lithographie à proximité, les effets de contamination sont supprimés car il existe une distance de quelques micromètres (entre 10 et 25 μm) entre le masque et la résine. Néanmoins, la résolution est inférieure car le transfert des motifs est affecté par les phénomènes de diffraction optique entre le masque et la résine. Au début des années 1980, ces techniques ont été remplacées en raison de leurs limites mentionnées ci-dessus par la lithographie par projection. C'est la technique conventionnelle la plus utilisée dans le monde de la microélectronique en raison de sa capacité de fabrication en masse de circuits intégrés. Elle supprime définitivement les risques de contamination du masque par la résine car ils sont séparés de plusieurs centimètres, et elle permet d'obtenir une résolution micrométrique. Le système de lithographie par projection est constitué de plusieurs blocs comme présenté dans la Figure II.2 : un système d'illumination, de projection, un masque et un substrat recouvert de résine.

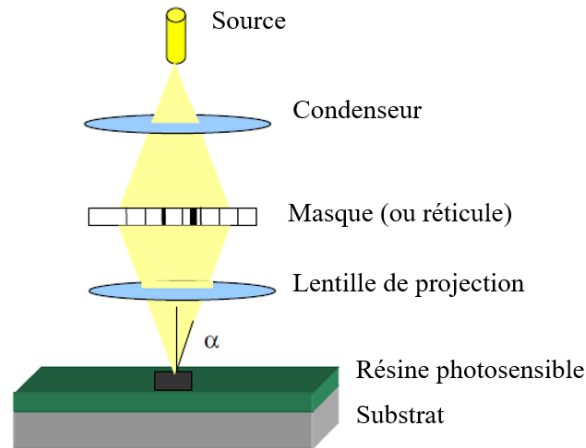


Figure II.2 : Principe de la lithographie optique par projection.

Le paramètre le plus important d'un procédé photolithographique est la résolution. Ce dernier est défini par le critère de Rayleigh :

$$R = K_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (\text{II.2})$$

Où K_1 est une constante dépendant de certains paramètres technologiques tels que la résine, la cohérence de la source, le type de masque [52], λ est la longueur d'onde d'insolation et NA est l'ouverture numérique de l'optique de projection. Les principales évolutions des dernières décennies pour améliorer la résolution ont été la diminution de la longueur d'onde d'exposition, la diminution du facteur K_1 par l'utilisation de résine plus sensibles, ainsi que l'augmentation de l'ouverture numérique dans les équipements industriels à immersion [53]. Dans notre cas, la lithographie par projection n'a pas été utilisée mais l'amélioration de la résolution a été réalisée au niveau de la résine.

- Source lumineuse

Les premiers équipements de lithographie UV utilisaient une lampe à vapeur de mercure avec une longueur d'onde de 436 nm (*g-line*) puis ont évolué vers 405 nm (*h-line*) et 365 nm (*i-line*). Ce sont ces longueurs d'onde qui sont toujours utilisées sur la plupart des équipements de lithographie, en particulier dans les laboratoires académiques, pour réaliser des motifs micrométriques. Dans les années 90, la lithographie est entrée dans le domaine des UV profonds (*Deep UV*) avec des lasers excimères émettant à 248 nm, puis à 193 nm [54]. Les résolutions typiques sont de l'ordre de 200 à 300 nm pour une longueur d'onde de 248 nm, en fonction de la catégorie d'équipement, et de 100 nm pour un faisceau à 193 nm. Enfin, la lithographie extrême UV (EUV) utilise un faisceau de longueur d'onde encore plus faible égale à 13,5 nm [55]. Le choix de la longueur d'onde est complexe car la source doit répondre aux nombreuses contraintes de l'outil lithographique (dimensions, puissance et cohérence). Les équipements de lithographie utilisant les sources lumineuses émettant à 193 nm (ou à 13,5 nm) sont réservées à l'industrie microélectronique, très compétitive. Au cours de ce travail, nous n'avons utilisé que des longueurs d'onde UV, ce qui était tout à fait suffisant puisque nous ne cherchions pas une résolution latérale très fine.

- Optique de projection

La lumière émise par la source est collectée par le condenseur qui est constitué de plusieurs éléments optiques et permet de mettre en forme le flux incident sur le masque contenant les informations à transférer dans le substrat. Par conséquent, les dimensions des motifs présents sur le masque sont petites par rapport à la longueur d'onde d'incidente ce qui conduit à une diffraction de rayons lumineux dans plusieurs directions. Un système optique de projection est placé à la sortie du masque et est constitué de plusieurs lentilles qui se comportent comme un filtre passe-bande. Ce système permet de focaliser le flux lumineux sur le substrat et de collecter les ordres de diffraction. Ainsi, les ordres de diffraction captés par la lentille du système optique vont interférer pour former l'image du masque. L'ouverture numérique de l'optique de projection NA , décrit la capacité du système à collecter les ordres de diffraction [56] et prend en compte l'indice de réfraction du milieu selon la relation suivante :

$$NA = n \sin(\alpha) \quad (\text{II.3})$$

α est le demi angle maximum d'ouverture de l'objectif (cf. Figure II.2) et n est l'indice de réfraction du milieu.

La résolution dépend également de NA , comme il a été déjà montré auparavant avec la formule de Rayleigh. L'augmentation de NA a été progressivement obtenue par l'utilisation de lentilles avec un diamètre de plus en plus grand ainsi que des lentilles de plus en plus performantes. La deuxième piste d'amélioration a consisté à utiliser un fluide d'indice supérieur dans le milieu de propagation de la lumière entre l'optique de projection et la plaque. C'est la lithographie à immersion, où la longueur d'onde effective passe donc de 193 nm à 134 nm, grâce à l'immersion du substrat dans un liquide à fort indice [5].

La limite de cette technique réside dans le fait que le substrat n'est pas exposé dans sa totalité, mais est divisé en plusieurs champs d'exposition afin de maximiser la surface utile du substrat, ce qui est indispensable pour les wafers de 200 et 300 mm. Les techniques d'exposition industrielle utilisés dans le domaine de la microélectronique sont le stepper (*step and repeat*) et le scanner (*step and scan*). Pour le stepper, l'image du masque est entièrement projetée sur le substrat. Cependant, ce dernier se déplace entre chaque exposition alors que le masque reste en place. Pour le scanner, le masque et le substrat doivent être déplacés simultanément car seulement une partie du masque est illuminée et projetée sur le wafer.

2.2. Lithographie électronique

La lithographie électronique ou *e-beam* est une technique de lithographie qui consiste à exposer la surface de la résine non pas avec des photons, mais avec un faisceau d'électrons. Les motifs sont directement formés dans la résine électro-sensible qui, comme pour la lithographie UV, subit des réactions chimiques afin de la rendre soluble (résine positive) ou insoluble (résine négative) dans un développeur. Cette technique ne nécessite pas l'utilisation des masques tout en permettant d'obtenir une haute résolution (quelques nm) grâce à la finesse du faisceau (5 nm) [57,58]. L'inconvénient majeur de cette technique est sa lenteur puisque le temps d'exposition

peut être extrêmement long pour des zones d'écriture de grande taille du fait que l'exposition se fait par balayage.

2.3. La lithographie par nano-impression

La lithographie par nano-impression (NIL) est une technique de lithographie non conventionnelle qui consiste à dupliquer les motifs définis en relief sur un moule (réalisé par une technique de lithographie conventionnelle et gravure) dans un matériau polymère fluide (cf. Figure II.3). Elle permet d'atteindre des résolutions nanométriques comme celles obtenues par la lithographie électronique, tout en étant beaucoup plus rapide [59,60]. Les motifs sont formés par pressage du moule structuré dans une couche de monomères peu visqueux qui sont alors photo-réticulés par un faisceau UV. La définition du moule utilisé impacte directement la qualité des motifs imprimés dans la résine. Néanmoins, la limitation de cette technique est principalement liée à la mise en contact du moule avec le matériau polymère, et l'impossibilité dans certaines configurations de totalement remplir les cavités du moule, et la survenue fréquente d'arrachements des motifs lors du démoulage.

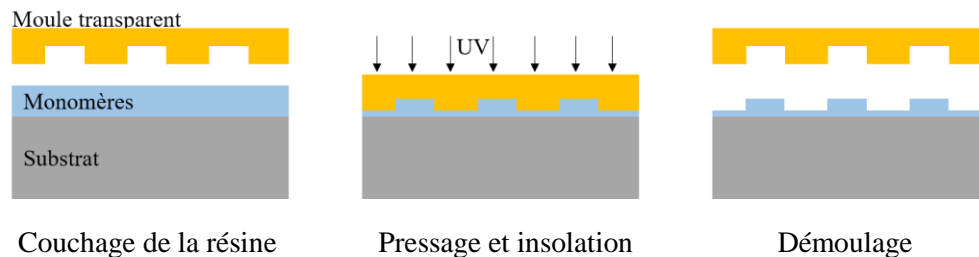


Figure II.3 : Différentes étapes du procédé de lithographie par nano-impression assistée par UV.

3. La lithographie à niveaux de gris

3.1. Principe

Les procédés de lithographie binaire standard ne sont pas appropriés pour la fabrication des structures complexes. En considérant la réalisation des marches de la plaque interférométrique, l'adoption de tels procédés binaires nécessiterait un enchaînement de séquences de lithographie/gravure (cf. Figure II.4). Cette approche par séquences de lithographie /gravure a été utilisée pour réaliser les marches pour la version préliminaire de NanoCarb. Néanmoins, cette technique est limitée par le nombre total des marches réalisables car le procédé est long et le nombre important d'étapes technologiques est une source d'erreur.

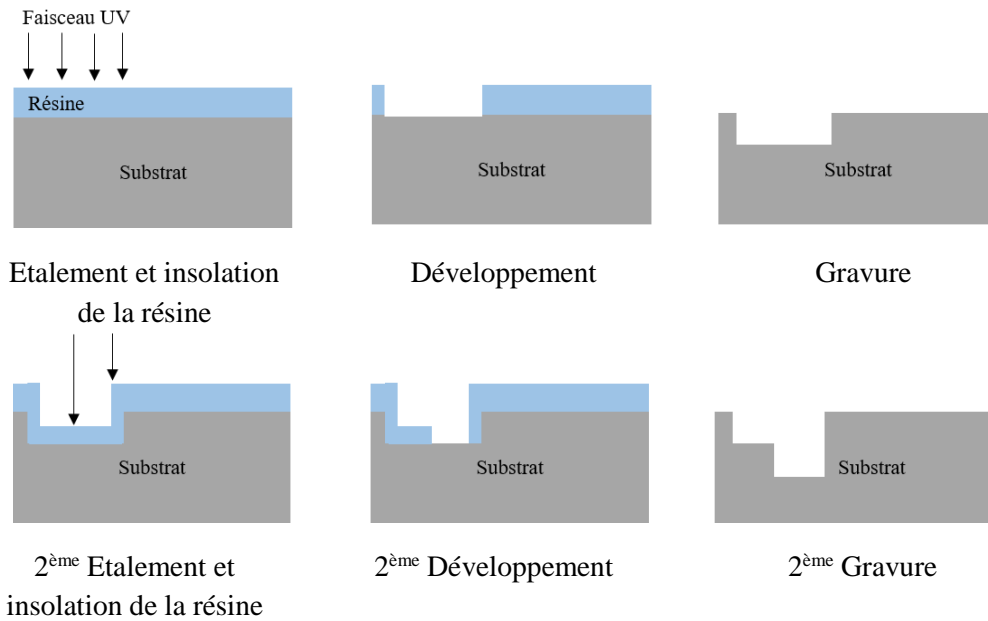


Figure II.4 : Représentation schématique de la fabrication de deux marches par une séquence de lithographie binaire et gravure.

Ce travail de thèse a eu pour objectif de développer un procédé de lithographie qui permette d'exposer toutes les marches en une seule étape. C'est pourquoi nous avons cherché à développer un procédé de lithographie à niveaux de gris (*grayscale*). Cette technique consiste à moduler spatialement la dose d'insolation, ce qui se traduit par une résine partiellement développée, et ainsi entraîne l'apparition des motifs dans la résine [61]. En raison de l'unicité de cette étape d'exposition, la lithographie en niveaux de gris est plus rapide et ne présente pas de possibles erreurs d'alignement associées aux multiples étapes [62]. La Figure II.5 présente le schéma général d'un procédé lithographique à niveaux de gris avec une résine positive. Après développement des motifs dans la résine, le but est de les transférer dans le silicium en une seule étape de gravure plasma.

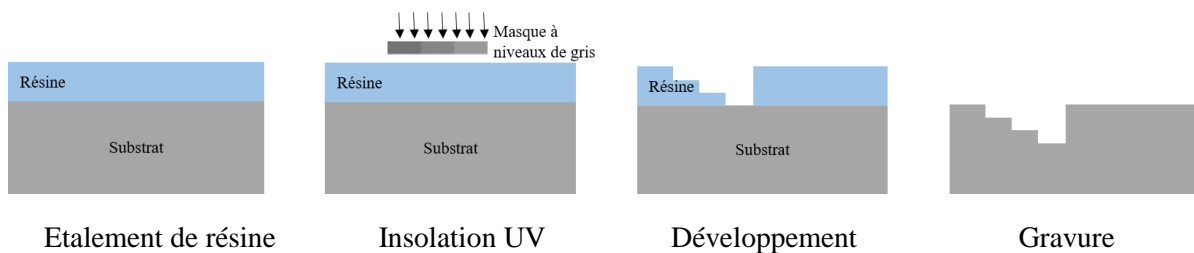


Figure II.5 : Procédé de lithographie en niveaux de gris utilisant une résine.

3.2. Les résines à niveaux de gris

3.2.1. La résine photosensible

Les paramètres caractéristiques de toute résine photosensible sont la sensibilité et le contraste. La sensibilité est la propriété liée au faisceau lumineux et sa dose requise pour développer complètement la résine [63]. Ces deux paramètres sont souvent exprimés à partir de la courbe de contraste. Cette dernière met en relation la hauteur de la résine après développement avec la dose reçue lors de l'exposition (cf. Figure II.6), et met en évidence deux valeurs seuils. Lorsque la dose est inférieure à D_0 la résine n'est pas développée, tandis que

pour une dose supérieure à D_{tc} (*dose to clear*) la résine est totalement développée. Ainsi, la pente de la courbe de contraste entre les deux valeurs particulières de cette dose, D_0 et D_{tc} , définit le contraste de la résine ($\gamma = 1/\ln(D_0) - \ln(D_{tc})$).

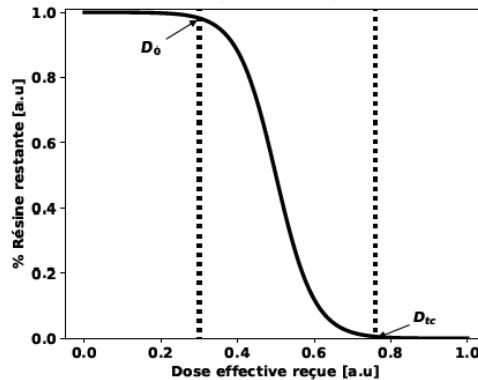


Figure II.6 : Courbe de contraste pour une résine positive.

- Sensibilité

Il existe deux groupes de résines qui se distinguent selon leur fonctionnement et leur chimie : les résines dites conventionnelles (ou non amplifiées) et les résines amplifiées chimiquement (*Chemically Amplified Resist* : CAR). Dans le cas du premier groupe, la réaction des résines positives aux rayons incidents produit une scission de la chaîne polymérique et/ou une forte augmentation de la solubilité. Nous pouvons illustrer les résines positives non amplifiées par quelques exemples qui diffèrent par leur nombre de composants, tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), une résine constituée par un seul composant et souvent utilisée en lithographie électronique, et les résines à deux composants constituées de Diazonaphtoquinone (DNQ) et Novolak.

Les résines dites « Novolak/DNQ » constituent une famille de résines classiques de la lithographie UV. Elles sont sensibles à une longueur d'onde de 436 nm à 365 nm. Ce type de résine est composé d'un polymère de type (Poly (phénol)) et du composé photosensible (PAC) Diazonaphtoquinone (DNQ) (cf. Figure II.7). Le composé photosensible DNQ agit comme un inhibiteur de dissolution pour le poly (phénol). Pendant l'exposition de la résine, le DNQ libère de l'azote et forme en intermédiaire le cétène. Ensuite, l'eau absorbée dans la résine à partir de l'air ambiant va réagir avec le cétène pour former l'acide carboxylique (ICA). Ce dernier agit comme un promoteur de dissolution, ce qui rend la résine très soluble dans le développeur aqueux basique et permet la dissolution des zones exposées.

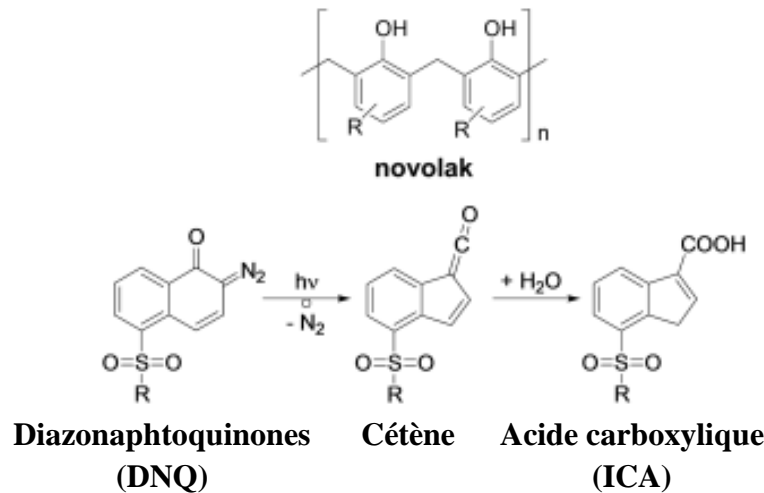


Figure II.7 : Formules de la résine Novolak, l'inhibiteur de dissolution (DNQ) et sa modification lors de l'exposition [64].

Les résines à amplification chimique (CAR) ont été introduites lors du passage de la lithographie UV à la lithographie en UV profonds (*deep UV* avec une longueur d'onde de 248 ou 193 nm) pour surmonter les limites de la sensibilité. En effet les polymères deviennent plus absorbants vers les UV profonds. Le composé photosensible est alors appelé photogénérateur d'acide (PAG). Il génère un groupement acide qui sert comme un catalyseur lors de l'étape de recuit après exposition (PEB). La combinaison de cet acide et de l'énergie thermique du recuit crée une réaction en chaîne qui modifie la résine chimiquement pour devenir soluble dans le développeur. C'est cette réaction en chaîne qui est à l'origine de l'appellation « amplification chimique ». Ce type de résine n'a pas été utilisé durant cette thèse car nous avons travaillé principalement dans le domaine de l'UV.

- **Contraste**

Lorsque des structures binaires sont envisagées, il est fortement recommandé d'utiliser des résines avec un contraste élevé qui garantissent une transition rapide entre l'absence de développement et le développement total de la résine. Dans ce cas, la courbe de contraste devient une fonction « marche » lorsque $D_0 = D_{tc}$ ou de manière équivalente lorsque $\gamma = \infty$. Ce type de résine permet cet état d'activation binaire "1" ou "0" qui conduit à un développement total (courbe rouge du Figure II.8). Néanmoins, les zones de la résine non exposées (sombres) peuvent être lentement retirées lors du développement. Ce phénomène est appelé *dark erosion*, et sa vitesse dépend de la résine et du développeur utilisé. L'objectif de la lithographie à niveau de gris est d'obtenir un profil continu ; il est alors nécessaire d'avoir une résine à faible contraste, c'est-à-dire une certaine relation avec la dose d'exposition qui fait que l'épaisseur développée varie de façon continue avec la dose d'exposition par opposition à la variation discontinue de la fonction «marche» [65].

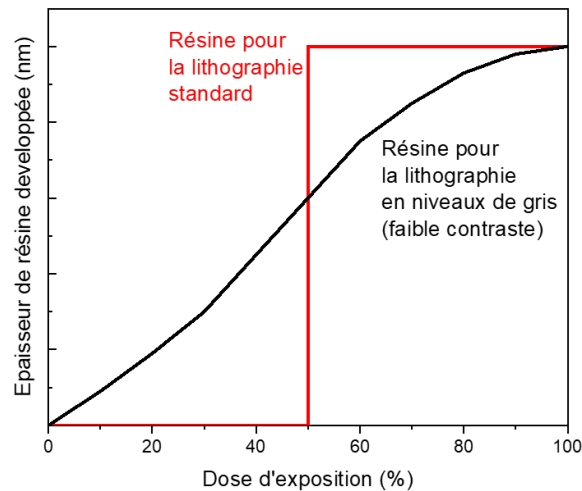


Figure II.8 : Courbes de contraste idéales des résines pour la lithographie à niveaux de gris ou la lithographie binaire standard.

Cependant, trouver une résine avec une transition continue sur sa courbe de contraste a été l'un des défis de mon travail de thèse.

3.2.2. Les résines commerciales utilisées en lithographie à niveaux de gris

Dans la littérature, plusieurs références rapportent l'utilisation des résines suivantes : AZ5214 [66] et AZ4562 [67] commercialisées par *MicroChemicals* et SU8 [68] commercialisée par *MicroResist technology*. Ces résines sont optimisées initialement pour la lithographie binaire, mais dont le contraste permet néanmoins une utilisation en niveaux de gris pour la réalisation des motifs épais. La Figure II.9a montre la courbe de contraste de la résine AZ4562 issue de l'étude de Khazi et *al.*, pour fabriquer des structures 3D d'une taille d'environ $6\ \mu\text{m}$ [67]. Rammohan et *al.* ont utilisé la résine SU8 pour la fabrication de structures complexes en 3D comprenant des cantilevers et des réseaux de micro-aiguilles de $100\ \mu\text{m}$ de hauteur (cf. Figure II.9b) [68]. Ces courbes de contraste ont été présentées en fonction de la valeur du niveau de gris (*Grayscale value*) qui est directement liée à l'énergie collectée par la résine. Cette notion sera expliquée plus en détail par la suite. De manière générale les contrastes des résines binaires ne sont toujours pas optimaux pour les niveaux de gris à haute résolution tels que dans notre cas.

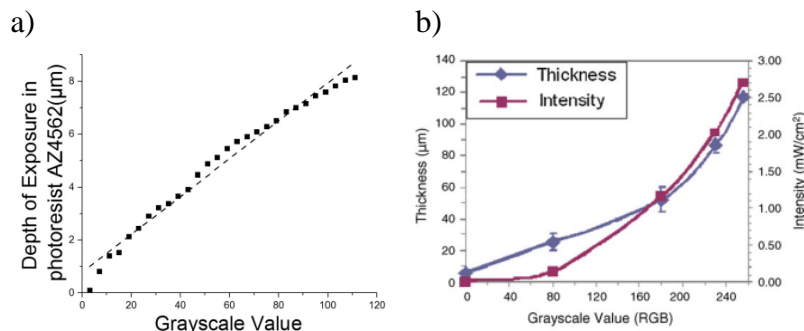


Figure II.9 : La courbe de contraste pour les résines a) AZ4562 [67] et b) SU8 [68].

La série des résines ma-P1200G est commercialisée par la société *Micro Resist Technology* (mrt^{GmbH}) et est développée spécifiquement pour les réalisations en niveaux de gris.

Cette série est composée de trois produits standard, ma-P 1215G, ma-P 1225G et ma-P 1275G [69] qui diffèrent par la dilution dans le solvant, ce qui permet d'obtenir différentes épaisseurs de film allant de $1\mu\text{m}$ à $60\mu\text{m}$ en une seule étape de *spin coating*, ainsi qu'indiqué sur les *spin curves* de la Figure II.10.

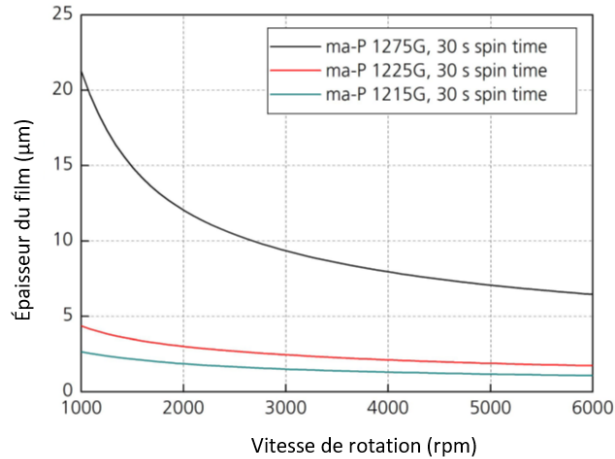


Figure II.10 : Spin Curves des différentes résines de la série ma-P 1200G: Epaisseur du film en fonction de la vitesse de rotation avec un temps de rotation de 30 s [64].

La résine ma-P 1200G est de type Novolak, sensible à des longueurs d'onde variant de 330 à 450 nm. L'intensité de la lumière I à travers une profondeur d sous la surface de la résine, le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k dépendent de la longueur d'onde λ comme indiqué ci-dessous :

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \text{ et } \alpha = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad (\text{II.4})$$

Où I_0 est l'intensité de lumière incidente.

En lithographie en niveaux de gris, les développeurs à base de TMAH sont recommandés car ils assurent une rugosité plus faible que les développeurs à base de NaOH ou de KOH. Cela est dû au fait que les petites molécules telles que le NaOH ont tendance à s'introduire plus facilement dans les canaux de la matrice Novolak formés par les liaisons hydrogène intramoléculaires. Ceci peut provoquer des défauts pendant le développement des zones de résine incomplètement exposées et qui sont constatés comme une rugosité de surface plus élevée.

Au tout début de la thèse, nous avons utilisé différentes résines binaires. Plus tard, nous expliquerons les raisons pour lesquelles nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de la résine ma-P1225G avec son développeur mr-D 526/S qui est à base de TMAH.

3.2.3. Les couches anti-reflet

Lors de l'insolation, les ondes réfléchies à l'interface de la résine et du substrat interfèrent de manière constructive et destructive car le substrat de silicium est très réfléchissant, ce qui génère des ondes stationnaires. Ces interférences produisent des différences d'intensité lumineuse dans la résine et conduisent à des motifs présentant une déformation périodique sur les flancs de motifs après développement.

Pour empêcher le phénomène de réflexion à l'interface, il est possible de déposer au préalable un matériau anti-réfléchissant. Ce matériau, appelé BARC (*Bottom Anti Reflective Coating*) va limiter les modulations observées sur les flancs de résine et éviter le phénomène de réflexion grâce à l'absorption de la lumière incidente (cf. Figure II.11). La Figure II.12a correspond à la résine AZ5214 exposée en niveaux de gris pendant cette thèse et montre la déformation périodique causée par la réflexion des ondes lumineuse à la surface. L'ajout d'un BARC entre la résine et le substrat permet d'éviter ce phénomène et aboutit à des motifs de résine dont les flancs sont lisses.

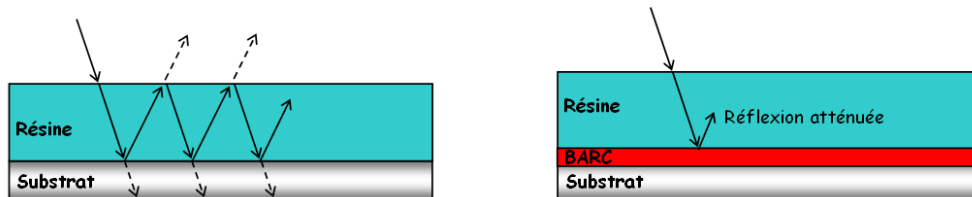


Figure II.11 : Illustration du phénomène de réflexion et de formation d'onde stationnaire et de son atténuation par le BARC.

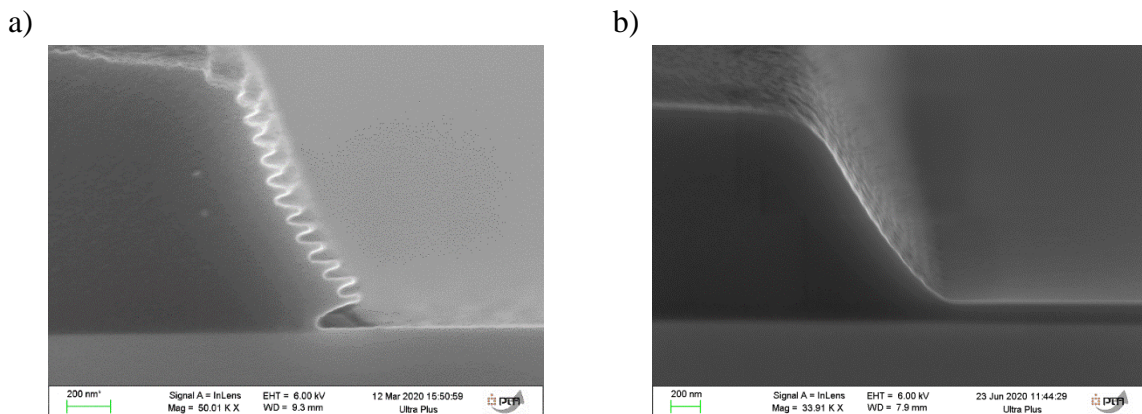


Figure II.12 : a) Illustration des ondes stationnaires après lithographie dans la résine AZ5214 sans BARC et b) illustration de l'utilité du BARC pour atténuer ce phénomène d'ondes stationnaires et former des flancs de résine lisses.

L'examen attentif du cliché obtenu par microscopie électronique de la Figure II.12a permet d'estimer la dimension caractéristique de cette rugosité des flancs à environ 100 nm. Il est alors indispensable d'utiliser le BARC dès lors que l'objectif est une haute résolution spatiale avec des motifs sub-micrométriques, mais ceci ne correspond pas aux spécifications de ce travail de thèse puisque les marches à réaliser ont une dimension transverse de plusieurs centaines de micromètres. Par ailleurs, l'ajout d'un matériau BARC est difficilement compatible avec le transfert des marches en une seule étape de gravure plasma. Nous avons alors fait le choix de ne pas utiliser ce type de couche dans la suite de nos travaux.

3.3. Techniques d'exposition pour la lithographie à niveaux de gris

La lithographie à niveaux de gris peut être mise en œuvre avec une exposition aux UV ou aux électrons. Les techniques utilisées lors de l'exposition sont divisées en deux grandes catégories. La première regroupe les techniques qui reposent sur une modulation de la dose d'exposition par le masque, alors que la deuxième catégorie fait appel à des équipements qui permettent de moduler directement l'intensité lumineuse reçue par la résine, sans masque.

3.3.1. Techniques avec masque

3.3.1.1. Lithographie à niveaux de gris avec masque HEBS

Les masques *High Energy Beam Sensitive* (HEBS) sont constitués d'un type de verre spécifique, le verre crown, utilisé dans la fabrication des lentilles qui est particulièrement apprécié pour sa faible dispersivité. Ce type de verre est naturellement transparent à l'illumination de 0,4 à 5 μ m. Des cristaux complexes contenant des atomes d'argent sont implantés juste en dessous de la surface du verre. Celui-ci devient localement partiellement ou complètement opaque grâce à une réaction chimique entre les atomes d'argent et les cristaux de verre lors de l'exposition par un faisceau d'électrons suffisamment énergétique (>10KeV) [70]. Ce type de masque, sensible uniquement aux électrons, est coûteux et son utilisation pour la lithographie à niveaux de gris reste peu développée.

3.3.1.2. Lithographie à niveaux de gris avec masque binaire sous-résolu

Le masque standard utilisé en lithographie à niveaux de gris est le masque binaire sous-résolu. Ce masque est constitué exclusivement de motifs de chrome qui permettent de modifier localement l'amplitude de l'illumination incidente sur la résine en modulant la transmission du masque. Cette transmission est influencée par la densité de chrome et cette modulation est basée sur la taille, la forme et la disposition des motifs de chrome sur le masque. Afin d'éviter le transfert direct des motifs de chrome dans la résine, les paramètres de la densité de chrome doivent rester en limite de résolution de l'équipement optique, donnée par le critère de Rayleigh. La lumière qui traverse le masque se décompose en ordres de diffraction (+1, -1, +3, -3, etc.) ainsi qu'un ordre zéro qui correspond à la valeur moyenne de l'intensité [71]. Ces ordres sont collectés par la lentille de l'objectif en fonction de son ouverture numérique et l'image des motifs est reconstruite sur la résine. Lorsque la taille et la distance entre les motifs sont plus petits que la longueur d'onde, seulement l'ordre zéro est transmis à travers le masque et les éléments individuels dans le réseau de diffraction ne sont pas résolus pour obtenir enfin une image avec des niveaux de gris uniformes dans la résine comme le montre la Figure II.13.

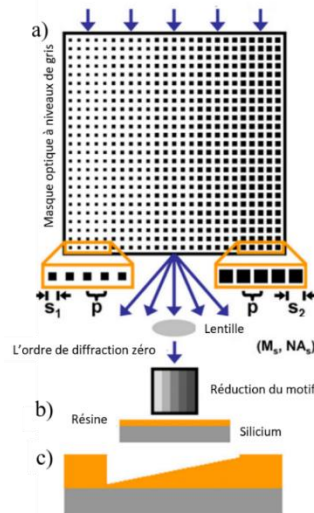


Figure II.13 : a) Représentation schématique du masque avec plusieurs tailles de motifs et une distance de pas p critique pour capter seulement l'ordre zéro de diffraction. b) Coupe transversale de la structure obtenue dans la résine. c) Schéma obtenu après développement [72].

L'intensité lumineuse qui traverse le masque à niveaux de gris binaire sous résolu dépend donc principalement du taux d'ouverture des motifs et c'est la variation de ce taux d'ouverture qui permet de moduler la dose d'exposition de la résine. Ces masques permettent d'insoler des puces entières, ou un substrat entier. Il existe dans la littérature plusieurs exemples de structures fabriquées à l'aide de masque binaire sous-résolu pour la lithographie en niveaux de gris, principalement dans le domaine des microlentilles. Les premiers travaux ont montré la réalisation de lentilles de Fresnel à huit niveaux et une autre structure d'un réseau de diffraction en dents de scie [73]. Yao et al. [74], ont fabriqué une matrice de 5 microlentilles par 5 avec des composants de $38 \mu\text{m}$ de diamètre et $4 \mu\text{m}$ de hauteur. Une étude a été proposée par Waits et al. [75], pour déterminer la taille minimale des motifs qui peuvent être réalisés (cf. Figure II.14a). Les structures obtenues sont en forme d'escalier et mettent en évidence que seuls 24 niveaux de gris ont été résolus par rapport aux 30 niveaux de gris conçus sur le masque. Ceci est lié à la taille des motifs et également à la dose et aux conditions de développement dans la résine. Morgan et al. [76] ont fabriqué une lentille de Fresnel de $1,6 \mu\text{m}$ d'épaisseur composée de 10 réseaux avec 32 niveaux de gris et dont l'efficacité a été mesurée à 98,7% (cf. Figure II.14b).

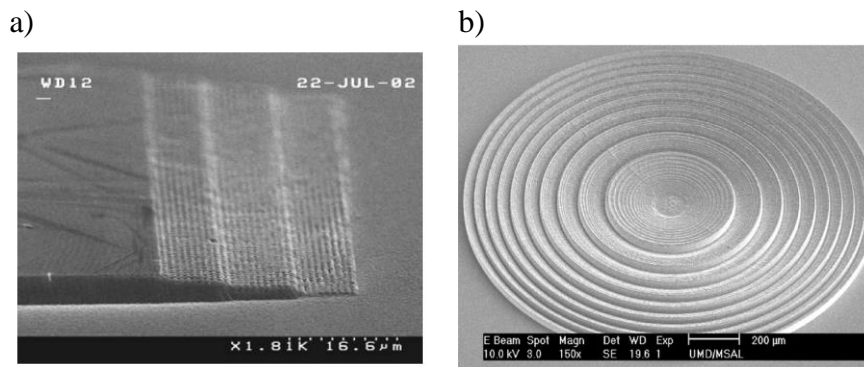


Figure II.14 : Images MEB obtenus après transfert dans du silicium a) d'une structure de $9 \mu\text{m}$ de hauteur obtenue par un masque binaire [75]. b) de la lentille de Fresnel [76].

Par la suite, Mosher et *al.* [77] ont fabriqué une structure sous forme d'escalier par la lithographie à niveaux de gris optique à double exposition pour améliorer la résolution verticale, en augmentant les niveaux de gris utilisables. Ce processus consiste à aligner deux expositions qui sont faites par le même masque avec n niveaux de gris pour obtenir théoriquement n^2 niveaux. La Figure II.15 présente le principe de la double exposition à niveaux de gris et montre les défauts créés lors de l'alignement du masque entre deux expositions successives. Ces défauts induisent des inhomogénéités dans la résine après le développement.

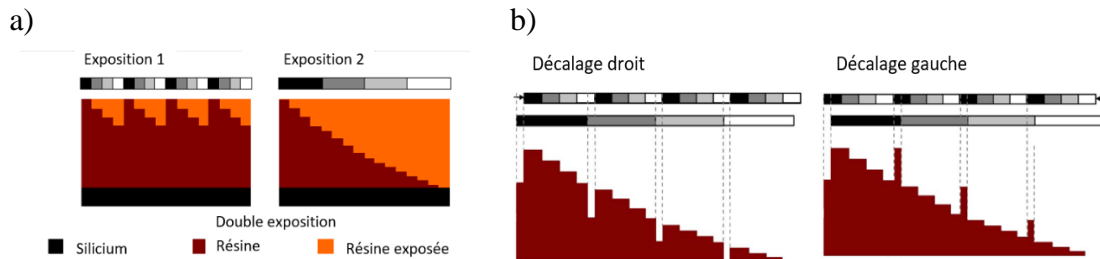


Figure II.15 : a) Principe de la double exposition à niveaux de gris afin d'obtenir une structure en escalier dans la résine. b) Impact des désalignements du masque (un décalage à droite ou à gauche) sur la structure obtenue après développement [77].

Récemment, Pierre Chevalier a exploré au cours de sa thèse à l'Université de Grenoble Alpes, la possibilité de réaliser par la lithographie à niveaux de gris des réseaux de microlentilles complexes avec différentes hauteurs et dimensions entre 1 et 3 μm suivant une modulation du masque utilisé [78]. A l'heure actuelle, la lithographie à niveaux de gris avec un masque binaire sous résolu est toujours en cours de développement sur des équipements de type industriel. En effet, le masque est particulièrement coûteux et nécessite une optimisation pour chaque dessin considéré.

3.3.2. Techniques sans masque

3.3.2.1. Lithographie à niveaux de gris par écriture directe par laser (GLDWL)

L'écriture directe par laser (*Direct Writing Laser DWL*) est une technique de lithographie sans masque basée sur un système de balayage qui module le rayonnement laser afin de créer les différents niveaux de gris. Cette technique a été signalée et optimisée en 1983 pour la première fois par Gale et Knop [79]. La plupart des publications reportent l'utilisation des équipements DWL de Heidelberg Instruments (*Heidelberg Instruments Mikrotechnik GmbH, Heidelberg, Allemagne*) qui se distinguent par leur mode d'exposition en niveaux de gris qui permet de créer des microstructures 2.5 D complexes. Il est composé d'un modulateur acousto-optique (AOM) qui permet de définir la profondeur d'exposition en réglant l'intensité du faisceau laser. Ce dernier balaie ligne par ligne la surface du substrat qui est déplacé par une table mobile. La résolution verticale est limitée par la rugosité de la surface après exposition (discuté dans le paragraphe II.1.5.1.2), tandis que la résolution latérale est influencée par des paramètres liés à la résine ou au plan instrumental notamment la longueur d'onde du laser et le mode d'écriture utilisé pour l'exposition. Le mode d'écriture dit aussi la tête d'écriture est une combinaison entre la taille du pixel, qui est le pas minimal de déplacement de la tête, et la lentille d'écriture utilisée [80]. L'utilisation des techniques de conception par ordinateur au lieu des masques optiques physiques est l'un des principaux avantages de cette approche et rend sa

mise en œuvre plus rapide [81]. L'équipement DWL 66 d'Heidelberg Instruments permet d'atteindre une résolution latérale jusqu'à 300 nm avec une longueur d'onde d'exposition de 405 nm ou 375 nm. Selon les modèles de l'équipement, le nombre de doses différentes s'élève à 128 ou 256. Récemment Lima et *al.* [82], ont étudié l'utilisation de l'équipement Heidelberg 66FS (405 nm de longueur d'onde) avec 128 niveaux de gris pour obtenir des structures 3D complexes (micropyramides) avec une résolution latérale de 600 nm (cf. Figure II.16).

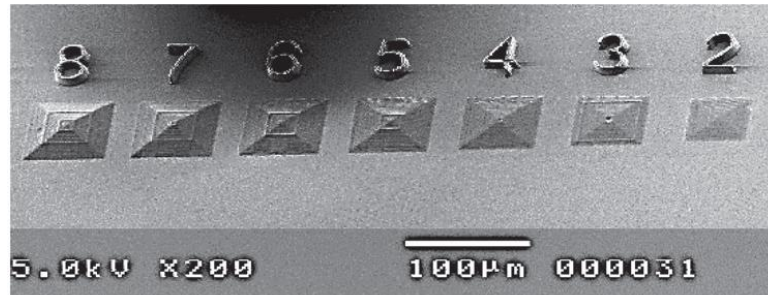


Figure II.16 : Images MEB pour des micro pyramides 3D de hauteur variable 2-8 μm exposées dans la résine par lithographie à niveaux de gris par DWL [82].

A partir de la courbe de contraste, Loomis et *al.* ont proposé un algorithme pour déterminer la dose qu'il faut appliquer en chaque point de résine pour la fabrication d'une matrice de microlentilles [83]. Une récente publication en 2021 par Xie et *al.*, montre le développement de procédés hybrides basés sur l'utilisation de l'équipement DWL 66+ en combinaison avec la nanoimpression thermique afin de réaliser des structures mixtes de différentes dimensions [69]. Benoit et *al.* ont utilisé un autre équipement de Heidelberg instruments, le DWL 200, pour réduire le nombre d'étapes de structuration des films minces multicouches de titane zirconate de plomb (ZNT) en une seule étape [66]. Naillon et *al.* [84], ont utilisé un autre équipement de GLDWL qui est la Dilase 750 commercialisé par Kloé SA avec une longueur d'onde de 405 nm afin de fabriquer des nanocanaux avec des profondeurs de l'ordre de 20 à 500 nm et une résolution latérale de 2 μm . Néanmoins, la technique de l'exposition par balayage est limitée par des erreurs de positionnement dues au passage d'un champ d'écriture à un autre du fait que la structuration est généralement effectuée pixel par pixel dans chaque champ. Ces erreurs sont traduites par des structures indésirables à la surface, principalement dans la direction normale aux lignes de balayage [80].

Dans cette thèse, nous avons utilisé l'équipement μPG 101 de Heidelberg instruments qui n'est pas industriel comme ceux présentés ci-dessus. Cet outil est généralement utilisé pour les applications d'écriture directe telles que les MEMS, l'optique intégrée, la microfluidique et pour la fabrication de masques de lithographie conventionnelle en petites séries. Il est également utilisable pour des expositions à niveaux de gris mais cette option est rarement présentée dans la littérature [85–87]. Ce modèle présente plusieurs avantages notamment un contrôle précis des paramètres du procédé et une flexibilité dans la fabrication des éléments micro-optiques. Néanmoins, il est limité par le temps d'exposition qui est proportionnel à la taille du motif à générer comme pour les autres technologies basées sur le balayage de la résine avec un faisceau incident.

3.3.2.2. Lithographie à niveaux de gris par micro-miroirs digitaux

La lithographie par *Digital Micro-Mirror Device* (DMD) est une technique de lithographie directe, sans masque, pour laquelle l'outil d'insolation est équipé d'un réseau de micro-miroirs qui peuvent être contrôlés indépendamment par un ordinateur pour modifier leur réflectivité vers l'échantillon à une illumination incidente donnée. Bien que cette technique ait été utilisée pour les applications d'affichage d'images [88], Dudley et *al.* ont démontré qu'elle pouvait également être utilisée comme outil pour les niveaux de gris [89]. Les micro-miroirs permettent d'exposer de façon simultanée différents pixels sur le substrat. Le DMD génère une échelle de gris en contrôlant le temps d'exposition de la résine par la lumière UV par chaque micro-miroir. Cette méthode a récemment suscité une grande attention en raison de ses nombreuses applications potentielles dans plusieurs domaines. Par exemple, Rammohan et *al.*, ont démontré la fabrication de structures complexes en 3D comprenant des cantilevers, des canaux couverts avec des éléments intégrés et des réseaux de micro-aiguilles [68]. Elle a été utilisée aussi pour la réalisation de composants micro-optiques comme des microlentilles, des réflecteurs paraboliques ou encore des matrices de pyramides avec une dimension de l'ordre de la dizaine de micromètres [90–93] (cf. Figure II.17).

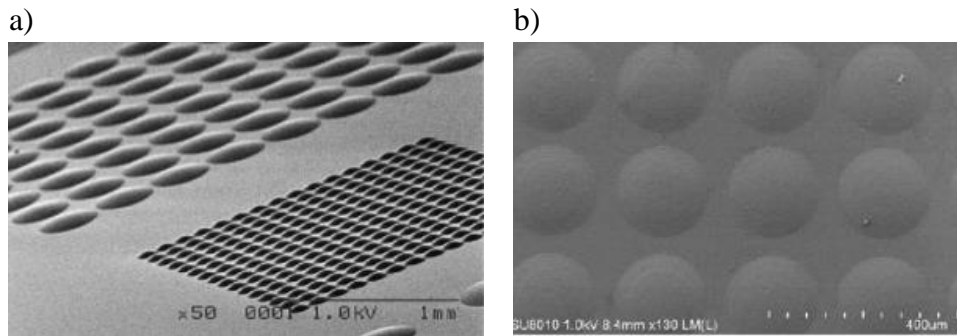


Figure II.17 : Images MEB d'un réseau de microlentilles sphériques fabriqué en résine photosensible a) [90] et b) [92].

Il existe plusieurs équipements de lithographie sans masque basés sur la technologie de DMD dont l'outil « Smart Print UV » (SP-UV) qui est un nouvel équipement commercialisé par la jeune société Microlight3D (située dans la région de Grenoble) et qui a été utilisé durant cette thèse. Le Smart Print UV est conçu pour tous les domaines d'application nécessitant une microstructure de surface, tels que la microfluidique [94], les biotechnologies [95] et la microélectronique [96]. Il présente de nombreux avantages, comme la fabrication sans masque, à faible coût et en une seule étape. Ses limitations principales sont une petite taille de champ, qui peut être compensée par un mode de répétition pour couvrir un substrat, mais avec les inconvénients liés aux raccords de champ, et une vitesse d'écriture limitée pour les hautes résolutions.

Durant cette thèse on propose l'utilisation de deux techniques de la lithographie à niveaux de gris sans masque, par écriture directe et par micro-miroirs digitaux, appliquées à la réalisation de structures en forme d'escaliers dont la hauteur de marche doit être parfaitement contrôlée à quelques dizaines de nm.

4. Les techniques d'analyse et de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour analyser et caractériser les profils obtenus. Cette section est consacrée à décrire brièvement ces techniques telles que la profilométrie, la réflectométrie, la microscopie à force atomique, la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et un OCT (*optical coherence tomography*) basée sur l'utilisation d'un banc interférométrique.

4.1. Profilométrie

Le profilomètre est un outil de métrologie mécanique, qui sert à mesurer la topologie de surfaces par balayage avec une pointe en diamant. Par contact, la pointe permet de rapporter avec précision la hauteur mesurée à chaque point (position x) et donc de mesurer la hauteur d'une marche ou une épaisseur avec une sensibilité en théorie de quelques nanomètres. Le profilomètre Bruker DeKtaK XT a été utilisé durant cette thèse pour mesurer les profils obtenus afin de déterminer la courbe de contraste expérimentale de la résine. Il est équipé d'une pointe en diamant avec un rayon de courbure de $12,5 \mu\text{m}$. Ce profilomètre est connu comme une technique de caractérisation très rapide de quelques secondes et d'une résolution verticale de 1 \AA . Néanmoins, il est limité par les vibrations présentes pendant la mesure et par la dureté du milieu ce qui rendra les résultats moins précis pour les mesures dans la résine que pour les mesures dans le silicium gravé.

4.2. Réflectométrie

Les propriétés optiques des couches minces résultent de la réflexion et des interférences aux interfaces. Le système de réflectométrie pour des couches minces NanoCalc (Ocean Optics) a été utilisé dans cette thèse. Il permet d'extraire les paramètres optiques et l'épaisseur de couches métalliques (max 20nm) ou transparentes (50 nm à $20\mu\text{m}$) sur différents substrats. Les deux méthodes les plus courantes pour mesurer les caractéristiques des films minces sont la réflectance/transmission spectrale et l'ellipsométrie. NanoCalc utilise la méthode de réflexion et mesure l'intensité de lumière réfléchie par le film en fonction de la longueur d'onde, avec une lumière incidente normale à la surface de l'échantillon. Ce système de réflectométrie est idéal pour les mesures d'épaisseur in-situ, de la résine, des oxydes et d'autres films de traitement des semi-conducteurs d'une manière rapide, fiable, pratique et avec une résolution de $0,1 \text{ nm}$.

4.3. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation morphologique des surfaces, qui permet de quantifier les variations de topographie avec une résolution meilleure que le dixième de nanomètre. Son principe est basé sur l'interaction des forces atomiques (forces de Van der Waals, forces électrostatiques) entre l'échantillon et une micro-pointe supportée par un levier. Grâce aux interactions lors du balayage de la pointe sur la surface de l'échantillon, il est possible de déterminer la distance entre les deux pour chaque point d'analyse et ainsi obtenir une cartographie de la topographie de l'échantillon. Une AFM est constitué d'un détecteur optique, d'un système de positionnement de l'échantillon et d'une fine pointe placée au bout d'un levier sensible aux interactions atomiques entre la pointe et l'échantillon. Pour conserver le contact avec la surface, l'autre extrémité du levier est fixée sur

un tube piézométrique qui s'étend ou se rétracte. Un faisceau laser est réfléchi sur l'extrémité mobile du levier vers un photodétecteur afin de quantifier la déflexion du levier qui est directement liée à la topographie de la surface. Cette technique offre plusieurs modes de fonctionnement qui lui permettent de s'adapter à toutes sortes d'échantillons : le mode contact, le mode à force latérale, non contact et percussion ou Taping. Ce dernier a été utilisé durant cette thèse où le levier bat à une fréquence donnée pendant le balayage, et donc la pointe est maintenue à une distance constante de la surface pendant le balayage de la zone à analyser. Durant cette thèse, l'AFM utilisé pour mesurer la rugosité après la gravure est le modèle Dimension Icon de la société Bruker.

4.4. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou SEM pour *scanning electron microscopy*, est une des techniques de métrologie les plus utilisées en microélectronique pour l'observation de structures de dimension submicronique. Elle permet d'étudier la morphologie d'une surface d'une manière rapide et efficace. Elle fournit des informations sur les dimensions des structures observées ainsi que sur l'épaisseur des diverses couches de l'échantillon. La microscopie électronique à balayage repose sur le principe de l'interaction électrons-matériau. Cette technique consiste à balayer la surface du matériau à analyser avec un faisceau d'électrons. Des électrons secondaires de faible énergie sont alors émis depuis la surface grâce à des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé. Le passage de ces électrons secondaires dans un analyseur puis un détecteur permet de reconstruire une image essentiellement topographique de la surface de l'échantillon. Cette technique réalise des observations en vue de dessus qui sert à analyser la surface de l'échantillon alors qu'en coupe (après clivage) elle renseigne sur la morphologie des profils.

Au cours de la thèse, le MEB Zeiss –ULTRA PLUS a été utilisé avec une résolution de 1 nm à une énergie de 15 kV, 1,7 nm à 1 kV et 4 nm à 0,1 kV. L'utilisation de cette technique sera difficile avec la réduction des motifs dont la précision est de l'ordre du nanomètre.

4.5. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR- *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) est une technique d'analyse qui repose sur le phénomène d'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. En effet, les molécules du matériau à analyser vont absorber une partie de l'énergie lumineuse lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement infrarouge, ce qui se traduit par une rotation ou une vibration forcée de certaines liaisons. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée dépend de la masse des atomes impliqués, de la nature des liaisons et de leur environnement chimique. Cette technique fonctionne sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Ce dernier est constitué d'une lame séparatrice et de deux miroirs, un fixe et l'autre mobile (cf. Figure II.18). Grâce à la lame séparatrice, le faisceau infrarouge provenant de la source est divisé en deux, la moitié est dirigée vers le miroir fixe et le reste vers le miroir mobile oscillant. Des interférences constructives ou destructives sont créées lors du déplacement du miroir et conduisent à un interférogramme. Ce dernier présente la mesure de l'intensité du faisceau en fonction de la position du miroir et le signal est ensuite converti en un spectre infrarouge par transformée de Fourier.

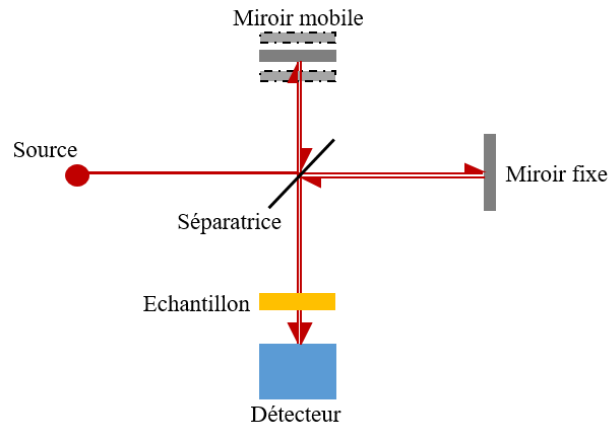


Figure II.18 : Schéma simplifié de principe du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Le spectre brut obtenu contient, en plus du spectre du matériau étudié, celui de l'air ambiant (surtout du dioxyde de carbone et de l'eau) qui sera automatiquement retiré du spectre final. Dans notre cas, les mesures sont effectuées en transmission dans du silicium sous incidence normale, ainsi il faut tout d'abord mesurer le silicium vierge afin de soustraire son spectre du spectre final. Les différents pics visibles sur un spectre infrarouge (le domaine d'IR est entre 5000 et 500 cm^{-1}) caractérisent les différentes fonctions chimiques présentes dans le matériau et qui seront ainsi identifiées à l'aide des tables disponibles dans la littérature. Il est difficile de tirer des conclusions quantitatives sur les liaisons observées car l'aire des pics dépend du traitement de spectre brut, mais cette technique est très utile pour identifier des transformations chimiques dans un matériau.

4.6. Banc interférométrique (OCT)

Durant cette thèse, un banc optique manuel construit à l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) a été utilisé pour déterminer les épaisseurs des marches dans la résine et la qualité de surface du silicium. Le banc de caractérisation employé est basé sur un interféromètre Michelson (déjà présenté dans la partie FTIR). L'échantillon est placé après l'interféromètre, comme présenté sur la Figure II.18. Ce banc de caractérisation est en configuration infrarouge avec plusieurs sources lumineuses telles que, DBF, SLED ou lampe à tungstène selon le type de tests. Dans notre cas, une source SLED (diode superluminescente) émettant à $1,6\text{ }\mu\text{m}$ a été utilisée. L'interféromètre de Michelson sépare le faisceau, et ainsi le détecteur collecte le faisceau recombiné. Le bras mobile de l'interféromètre de Michelson est composé d'une ligne à retard de 100 mm que nous pouvons contrôler à distance. Les pas de déplacement de la ligne à retard sont précis à l'échelle du nanomètre, ce qui nous permet d'acquérir des données à haute résolution spatiale et spectrale. Notre objectif est en effet d'obtenir une carte d'épaisseur très précise du composant optique. La grande proximité entre l'échantillon et le détecteur suffit à obtenir une résolution spatiale latérale de quelques dizaines de micromètres, le pixel de la caméra faisant $15\text{ }\mu\text{m}$ (cf. Figure II.19). Avec cette configuration, nous mesurons la transmission en intensité de l'échantillon, dont l'analyse de Fourier permet d'estimer l'épaisseur.

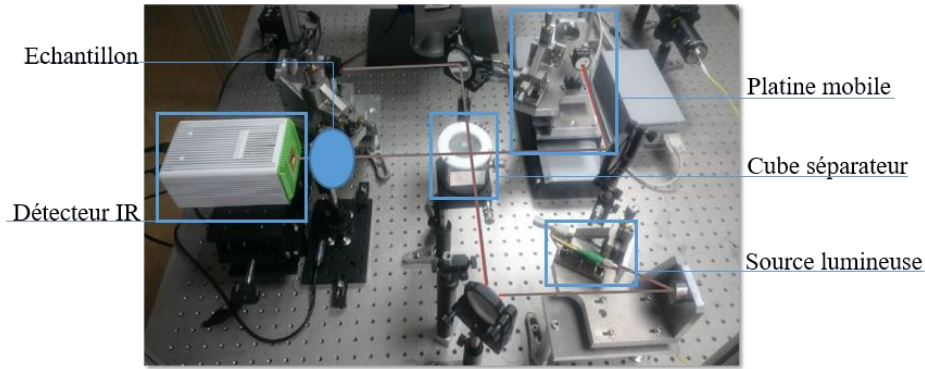


Figure II.19 : Le banc de caractérisation OCT.

Plus précisément, cette technique permet d'obtenir une carte d'épaisseur très précise du composant optique. En effet, l'interféromètre revient à moduler sinusoidalement le spectre de la source. Dès que le spectre de cette dernière est plus large que quelques périodes de cette modulation, les franges sont brouillées. Le contraste de l'interférogramme est donc très faible dès que la différence de marche entre les deux voies de l'interféromètre est supérieure à l'inverse de la largeur du spectre (en nombre d'onde). Toutefois, lorsque la différence de marche est proche de celle introduite par l'échantillon, il y a battement entre le spectre cannelé sortant de l'interféromètre et la transmission spectrale de l'échantillon, ce qui augmente de nouveau le contraste des franges : l'échantillon crée ainsi deux groupes de franges d'interférences symétriques par rapport aux franges de contact optique. La position du maximum de ces interférences donne l'épaisseur de l'échantillon : la précision absolue peut être de plusieurs fois la longueur d'onde moyenne λ , car l'enveloppe de ces franges varie lentement. En revanche, quand il s'agit de comparer deux zones dont la différence d'épaisseur est inférieure à $\lambda/2n$ avec n l'indice du milieu, ce qui est notre cas pour mesurer des marches de quelques dizaines de micromètres, alors la précision relative est très inférieure à λ [97].

5. Réalisation et caractérisation des marches dans la résine

Nous avons développé un procédé de lithographie à niveaux de gris qui repose sur la modulation spatiale de la dose d'insolation, c'est-à-dire sans masque, ce qui se traduit par une résine partiellement développée afin de réaliser les marches en une seule étape. La lithographie en niveaux de gris par faisceau d'électrons (*e-beam*) est bien connue pour être capable de fournir la haute résolution requise (quelques dizaines de nm) le long de la direction verticale, mais n'est pas adaptée à notre cas, car les temps d'exposition seraient extrêmement longs pour des zones d'écriture de grande dimension telles que les marches de $960\mu\text{m}$ présentées dans le Chapitre I. Un équipement d'insolation UV est plus approprié pour exposer des surfaces aussi grandes, et cette technique s'avère adaptée pour une résolution verticale inférieure à 100 nm, mais n'a à notre connaissance jamais été utilisée pour de telles résolutions verticales. L'objectif du présent travail est de développer un procédé de lithographie UV en niveaux de gris combinant l'exposition de grandes surfaces avec une haute résolution verticale. La section suivante présente le procédé de la réalisation des marches avec deux techniques de lithographie à niveaux de gris sans masque et les résultats obtenus.

5.1. Réalisation des marches par balayage d'un faisceau laser

5.1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de l'équipement μ PG101 est semblable à celui de DWL. Il est constitué aussi d'un modulateur spatial de laser ce qui permet la faisabilité des expositions en niveaux de gris (cf. Figure II.20). Il est équipé d'une source laser émettant à 405 nm et possède trois modes d'écriture disponibles, dites « têtes », selon les caractéristiques du système. Il est possible de changer la tête d'écriture pour obtenir des résolutions différentes et des vitesses d'écriture différentes. La vitesse des têtes est de 1 mm²/min pour la tête I, 5 mm²/min pour la tête III et 90 mm²/min pour la tête V avec une résolution maximale de 0,6 μ m pour la tête I, 1 μ m pour la tête III et 5 μ m pour la tête V. Cette dernière a été utilisée durant cette thèse car elle permet d'exposer des grandes surfaces en un temps raisonnable.

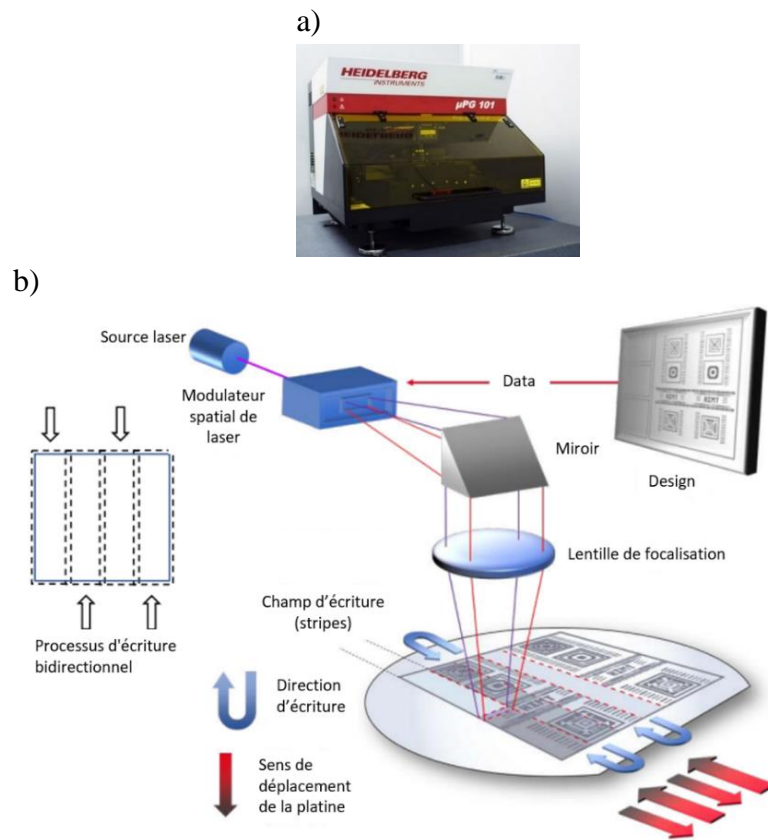


Figure II.20 : a) Une photographie de l'équipement de lithographie laser Heidelberg instruments μ PG101 et b) son principe de fonctionnement [98].

Les expositions en niveaux de gris peuvent uniquement être faites avec des dessins au format BMP (Bitmap) dans lequel, pour chaque pixel situé dans la zone de conception, une profondeur est définie sous la forme d'une valeur en niveaux de gris qui varie entre 0 et 100. Pour les zones sans exposition la valeur 0 doit être utilisée tandis que 100 signifie la dose d'exposition maximale. Ainsi, le paramètre principal de l'exposition est la puissance nominale qui définit la puissance pour le niveau de gris 100. La création des fichiers de format BMP se fait grâce au logiciel GIMP (cf. Figure II.21).

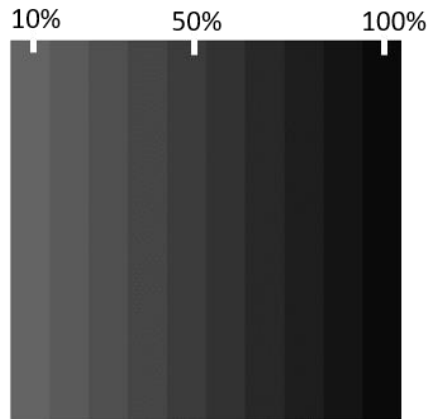


Figure II.21 : Dessin réalisé avec le logiciel GIMP et exporté en BMP : on peut distinguer 10 bandes de 1000 x 100 pixels chacune avec modulation des niveaux de gris de 100% à 10%.

5.1.2. Influence du facteur de superposition

Une écriture avec un mode de superposition partielle des champs, ou *overlap xn* est disponible, afin d'éviter les erreurs de positionnement mentionnés avant (paragraphe II.1.3.3.2.1). De cette manière et pour un nombre n suffisamment élevé, les erreurs sont éliminées dans les structures résultantes et la surface est sensée devenir plus lisse. Les facteurs de superposition (n) possibles dans l'équipement μ PG101 sont 1, 2 et 4. En choisissant le facteur 1, la tête expose la résine par passages successifs les uns à côté des autres, sans superposition, tandis qu'en choisissant le facteur 2, ou 4, les zones exposées sont partiellement superposées comme illustré dans la Figure II.22.

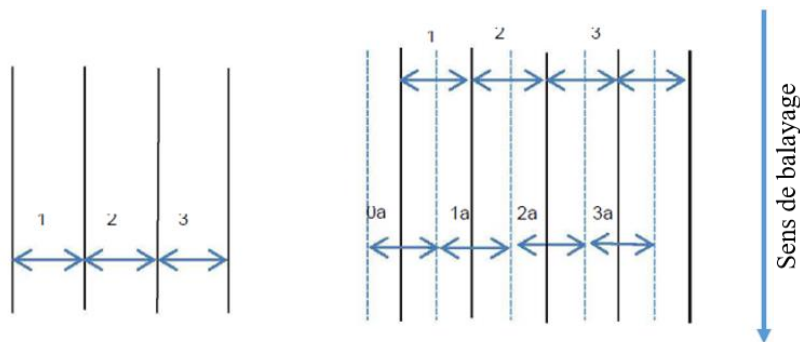


Figure II.22 : Représentation schématique du facteur de superposition ; à gauche : sans superposition *overlap x1* et à droite : *overlap x2*.

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence du facteur de superposition en utilisant la résine AZ4562 de $5\mu\text{m}$ d'épaisseur. Des motifs ont été exposés avec la même puissance mais avec des *overlap* différents. La Figure II.23 montre les surfaces obtenues avec l'*overlap x1* et l'*overlap x4*.

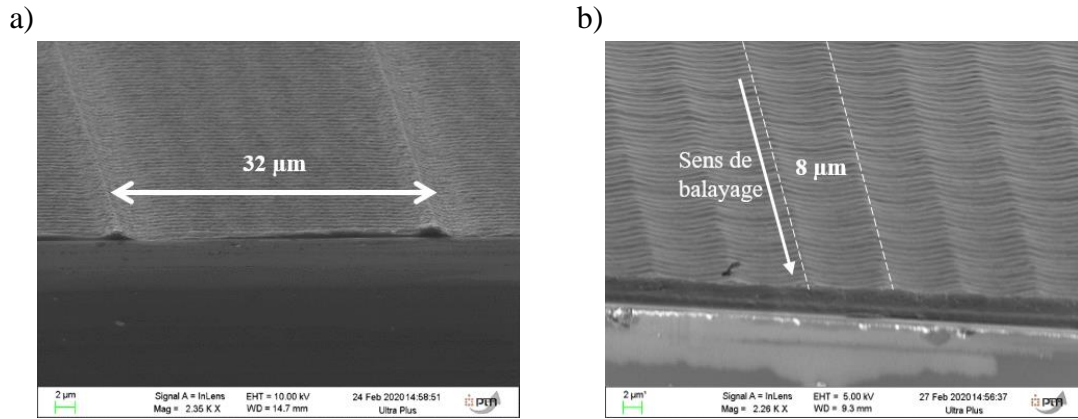


Figure II.23 : Images MEB montrant la distance entre deux vagues avec a) l'overlap x1 et b) l'overlap x4 en utilisant la résine AZ4562. Le relevé au profilomètre sera fait dans une direction perpendiculaire au sens de balayage.

Nous pouvons observer que dans les deux cas la surface n'est pas homogène et qu'il apparaît des irrégularités périodiques que nous appelons « les vagues ». Celles-ci sont dues à l'intensité du faisceau laser qui n'est pas parfaitement homogène et présente un profil gaussien. La distance entre 2 vagues est de 32 µm pour un *overlap* x1 ce qui correspond bien à la largeur de la tête d'écriture, et de 8 µm pour un *overlap* x4, ce qui est cohérent avec un recouvrement par quart de la surface exposée. Nous avons tenté de quantifier l'impact de ce paramètre en effectuant une caractérisation par profilomètre d'un motif dit à 10 bandes (cf. Figure II.21) exposé avec 3 valeurs d'*overlap*. La Figure II.24 montre l'impact des *overlap* et l'influence des vagues sur les mesures profilométriques pour trois motifs de 10 bandes avec une modulation de 10% à 100% de la dose d'insolation. Nous pouvons remarquer que, en augmentant l'*overlap*, l'amplitude des vagues diminue fortement, comme prévu et que la surface devient plus lisse et plus adaptée à des relevés de profils.

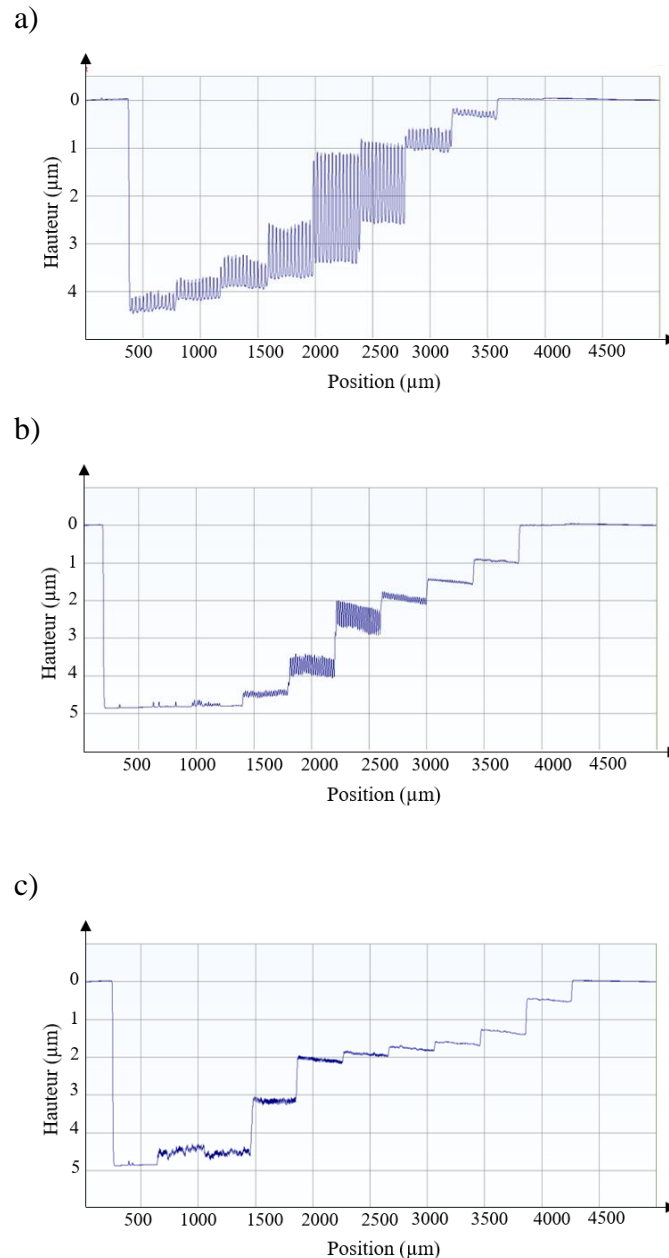


Figure II.24 : L'influence des overlap sur les mesures profilométriques d'un motif à 10 bandes exposées avec une modulation de 10% à 100% a) overlap x1, b) overlap x2 et c) overlap x4 en utilisant la résine ma-P1225G.

Il est donc indispensable pour la lithographie à niveaux de gris d'utiliser l'overlap x4 puisque la dose d'exposition doit être la plus homogène possible à l'intérieur de chaque marche. En outre, l'overlap modifie la puissance lumineuse totale en multipliant le nombre de passages de la tête d'écriture. Cette hypothèse a été étudiée sur la résine ma-P1225G présentée dans le paragraphe II.1.3.2.2 avec une épaisseur de 2,5 µm. En pratique, il a été remarqué une différence significative d'épaisseur de résine développée pour une même puissance supposée quand on change l'overlap comme montré Figure II.25. L'épaisseur développée a augmenté avec l'overlap ce qui signifie que nous avons augmenté la puissance d'exposition. D'après les résultats expérimentaux, il faut bien une puissance 2 fois ou 4 fois supérieure pour obtenir la même épaisseur développée avec x2 et x1 par rapport au x4.

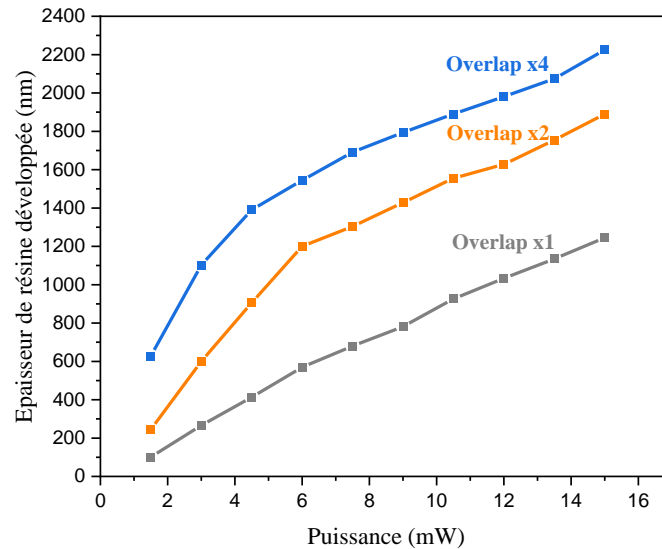


Figure II.25 : Epaisseur de résine ma-P1225G développée en fonction de la puissance d'exposition théorique pour les différents overlap.

On peut aussi observer sur les images de la Figure II.23, des stries perpendiculaires au sens de balayage, qui sont directement liées à la fréquence du moteur pas à pas qui contrôle le déplacement de la tête. Une solution pour éliminer ces stries et en même temps diminuer l'amplitude de vagues a été étudiée par Mekar [99]. Dans son étude, il montre la réalisation d'une structure en niveaux de gris obtenue avec l'équipement μ PG 101. Ainsi, des stries comparables aux nôtres sont présentées. Mekar a démontré que par un léger recuit après développement (*reflow*), les stries ont été éliminées (cf. Figure II.26) mais cette solution n'est pas envisagée dans notre cas car le risque serait de perdre le contrôle des épaisseurs des marches qui sont du même ordre de grandeur, voire plus petites que les stries reportées. L'utilisation de l'*overlap* x4 nous a par la suite permis de limiter ces irrégularités, mais partiellement seulement, et ceci sera à prendre en considération dans l'analyse des résultats obtenus.

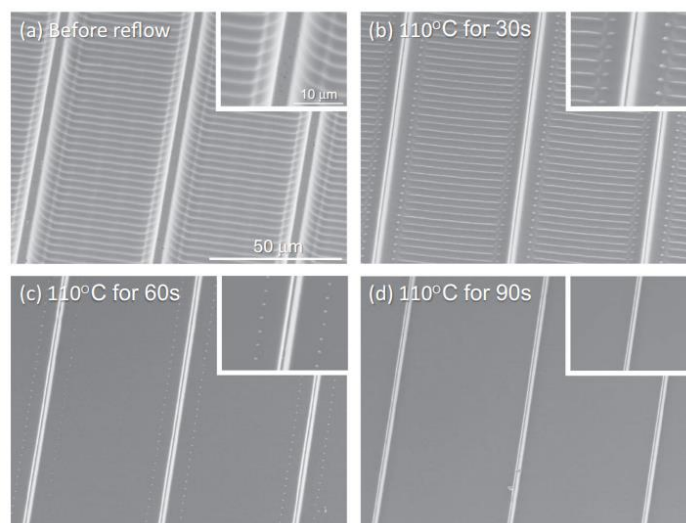


Figure II.26 : Résultats obtenus par Mekar en utilisant un recuit « reflow » pour éliminer les défauts (vagues et stries) liés à l'exposition avec l'outil μ PG101 dans la résine AZP4903 [99].

5.1.3. Influence du dessin

L'étape de lithographie à niveaux de gris nécessite l'utilisation d'une résine à faible contraste. Nous avons cité dans la section 3.2.2 de ce chapitre les résines déjà utilisées pour les lithographies à niveaux de gris dans la littérature. Nous avons commencé notre étude à partir de trois d'entre elles : AZ 4562 et AZ 5214 de la société *Microchemicals* et la résine ma-P1225G de la société *MicroResist Technology*. Rapidement nous avons focalisé notre travail sur la résine ma-P qui est spécifiquement optimisée pour la lithographie à niveaux de gris. **Dans la suite de ce document, nous n'exposerons que les résultats obtenus avec cette résine.** Nous avons réalisé plusieurs expériences avec différents dessins d'exposition pour explorer l'influence de ce dernier. Pour commencer, nous rappelons, dans l'ordre, les étapes réalisées pour chacun des dessins adoptés. Dans un premier temps, un promoteur d'adhérence (VM 652) est étalé sur la surface du substrat avec une vitesse de rotation de 4000 rpm et une accélération de 2000 rpm/s pendant 60s afin d'améliorer l'adhésion de la résine sur le silicium. La résine ma-P1225G est ensuite déposée avec une vitesse de rotation de 3000 rpm et une accélération de 1500 rpm/s pendant 30s pour avoir une épaisseur de 2,5 μm . L'évaporation des solvants de la résine après l'étalement est effectuée sur une plaque chauffante (*soft bake*), portée à 100°C, pendant 2 min. Ensuite, la résine est exposée avec une puissance nominale de 15 mW à 100% pour plusieurs dessins. Les échantillons sont plongés dans le développeur mr-D526/S pendant 55 s afin d'éliminer la partie exposée de la résine. Le Tableau II.1 présente les conditions utilisés pour l'étude de l'impact de recuit et développement afin de réaliser des marches contrôlées dans la résine.

| Résine | Recuit | Développement | Paramètre investigué |
|------------------|--|---------------|--|
| ma-P1225G | SB 2 min à 100 °C | 55 s | Influence du dessin (Figure II.27) |
| ma-P1255G diluée | SB 35 s à 100 °C | 15 s | Dilution de la résine (Figure II.28) et code couleur (5.1.4.1) |
| ma-P1255G diluée | SB 35 s à 100 °C | 10 et 15 s | Influence de la durée de développement (5.1.5) |
| ma-P1255G diluée | SB 35 s à 100 °C, 110°C, 120°C et 130°C. SB 35 s à 100°C avec PEB 5 min à 80 °C et 90°C | 15 s | Influence de recuit avant (SB) et après (PEB) exposition (5.1.6) |
| ma-P1255G diluée | SB 35 s à 130 °C | 15 s | Réalisation des marches contrôlées (5.1.7 et 5.2.3) |

Tableau II.1 : Conditions utilisés pour l'optimisation des marches contrôlées dans la résine.

Les dessins utilisés comportent 10 bandes (400*4000 μm chacune) avec une modulation de 10% à 100%, ou 25 bandes (240*6000 μm chacune) avec une modulation de 2% à 50% ou, enfin, 100 bandes (200*20000 μm chacune) avec une modulation de 1% à 100%. La Figure II.27 présente la courbe de contraste (i.e. l'épaisseur de résine développée en fonction de la puissance) pour les trois dessins. Nous pouvons remarquer que l'épaisseur développée est impactée par le dessin. En outre, en augmentant le nombre des bandes, l'épaisseur développée

sera plus grande en raison de l'exposition parasite liée à la diffusion sur le substrat, ce qui permet de modifier localement la dose d'exposition réellement reçue par la résine. Ceci signifie que les niveaux de gris attribués à chaque pixel devront être calibrés pour chaque dessin.

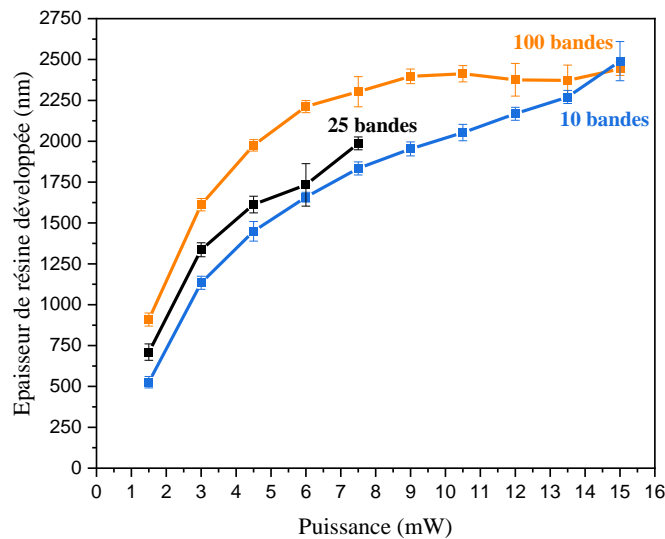


Figure II.27 : Courbe de contraste pour trois dessins exposés dans la résine ma-P1225G avec une épaisseur de $2,5\mu\text{m}$ et une puissance maximale de 15 mW.

En considérant que l'objectif est de réaliser 10 marches de 50 nm de haut dans la résine, nous avons choisi de diluer la résine ma-P1225G afin de pouvoir atteindre une épaisseur de l'ordre de 500 nm, qui permettrait de mettre à nu le Si pour la marche la plus profonde. Cette dilution a été réalisée avec le diluant ma-T1050, qui est à base de solvant organique, et commercialisé par *micro resist technology* pour la dilution des résines de la série ma-P1200G. L'épaisseur de résine obtenue est de 460 nm avec une vitesse de 3000 rpm pendant 30s et après un recuit de 35 s à 100°C . Cette dilution a été testée sur deux échantillons exposés avec 25 bandes de $240*6000\mu\text{m}$ chacune, le premier avec une modulation de 52% à 2% et le seconde de 100% à 52%, évoluant par un pas de 2%, et pour une puissance maximale de 15 mW. Un développement de 15 s a été réalisé dans le développeur mr-D526S comme recommandé par la société *micro resist technology* pour une épaisseur de résine de 500 nm. La Figure II.28a) montre une image issue de la mesure au profilomètre pour une partie des 25 bandes avec une modulation variant de 50% à 2%. Chaque bande présente une homogénéité parfaite en termes de couleur, ce qui veut dire une homogénéité en termes de hauteur de marche. Pour une variation de l'exposition de 52% à 100% la résine a été systématiquement développée avec mise à nu du Si. La Figure II.28b) montre le relevé obtenu avec le profilomètre. Les marches sont clairement visibles, mais leur mesure est délicate, voire impossible pour certaines. Ceci est lié aux limites de la technique de profilométrie sur un polymère. La mesure par balayage de pointe d'un rayon de courbure de $12,5\mu\text{m}$ sur un matériau relativement mou est difficile, malgré la limitation de la force exercée à 3 mg.

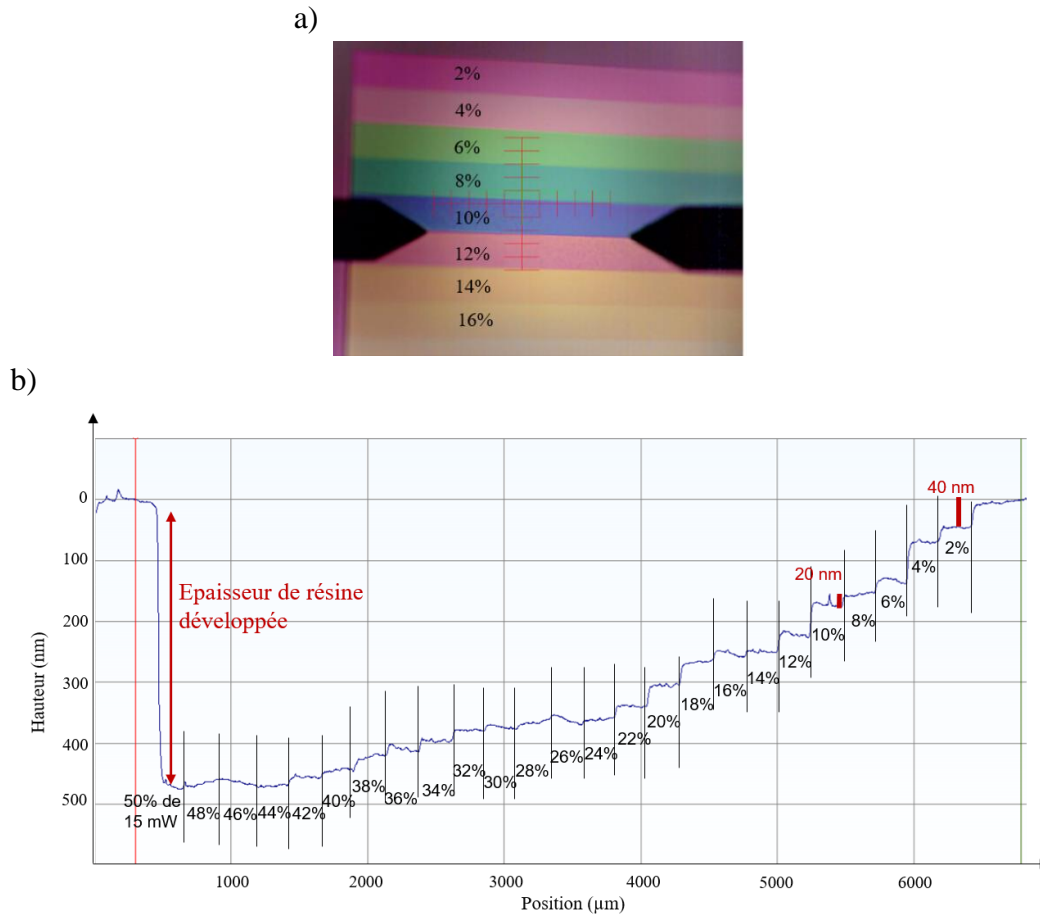


Figure II.28 : a) Vue optique pour une partie de 25 bandes et b) le profil des marches mesurées par le profilomètre avec une force de 3 mg et un rayon de courbure de pointe égal à 12,5 μm .

L'examen attentif du graphe de la Figure II.28b) montre qu'il est possible de réaliser par la technique de lithographie à niveaux de gris employée des marches avec une résolution en hauteur de l'ordre de 20 nm. Nous verrons par la suite (paragraphe 5.1.7) qu'une telle résolution est finalement nécessaire. Mais les mesures au profilomètre ne sont pas toujours possibles pour des hauteurs de marche aussi faibles. Nous avons donc cherché à développer une méthode de caractérisation alternative, soit avec une calibration via un code de couleur, soit en utilisant le banc OCT de l'IPAG.

5.1.4. Méthodes de caractérisation alternatives

5.1.4.1. Code couleur

Vue que les bandes obtenues présentent une couleur homogène et reproductible, un nouveau protocole basé sur la variation de ces couleurs a été envisagé. L'objectif est de mesurer la hauteur de bandes de résine entourées de silicium, afin de faciliter la détermination de la ligne de base au profilomètre, et ainsi augmenter la fiabilité de la mesure. Le dessin utilisé pour l'élaboration de ce code couleur est un dessin à trois bandes : deux bandes de puissance 100% exposant toute l'épaisseur de la résine sont séparées par une bande intermédiaire dont la hauteur est mesurée par un profilomètre, et varie en fonction de la puissance d'exposition (cf. Figure II.29a)). Ainsi, une série de variations de puissance permet d'obtenir une série de couleurs qui sont directement corrélées à l'épaisseur de la résine développée (cf. Figure II.29c)). Si on considère le même type de substrat et la même épaisseur initiale de résine, il est alors possible

par analogie avec ce code de déterminer de façon plus précise la hauteur des marches dans le cas de bandes juxtaposées.

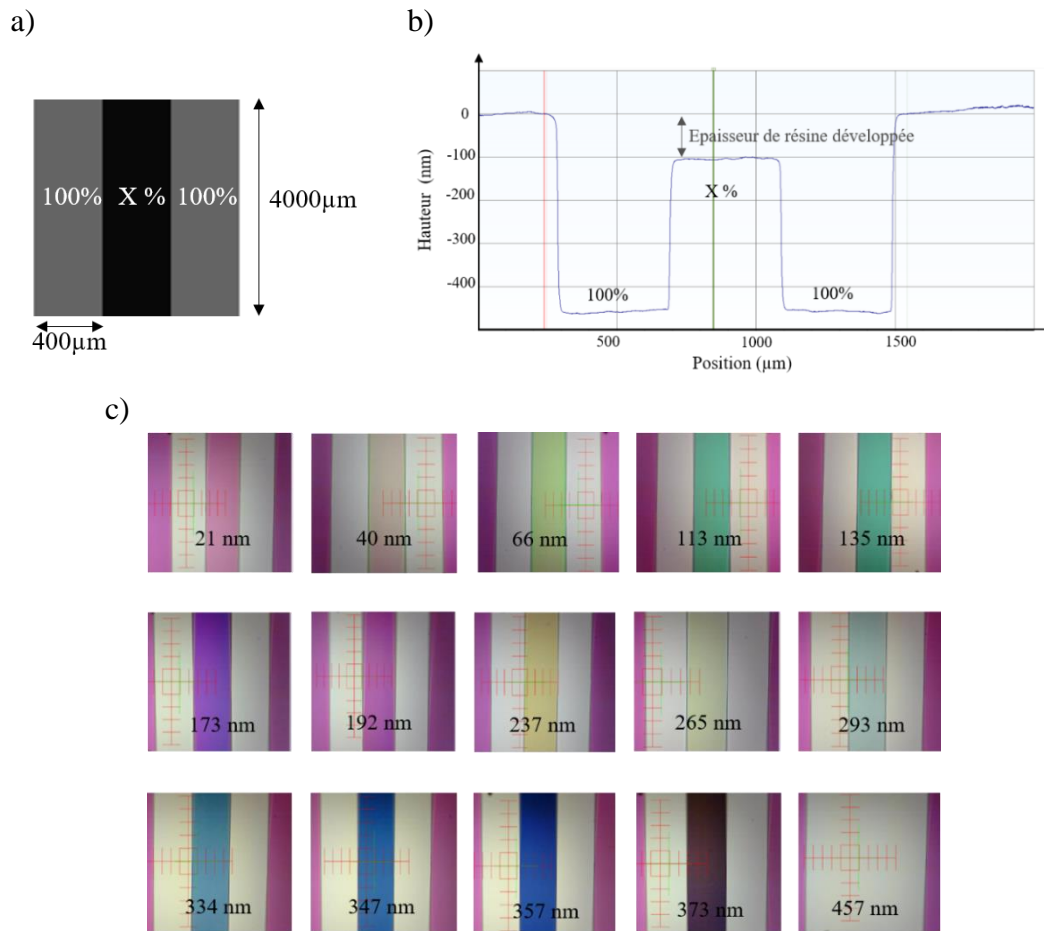


Figure II.29 : a) : Dessin du code couleur de trois bandes, b) profil obtenu dans la résine, c) épaisseur de résine développée (en nm) et images de microscope optique des bandes (400*4000 µm par bande) structurées dans la résine.

En combinant la courbe de contraste et cet étalonnage par code couleur, nous avons choisi les niveaux de gris qu'il faut utiliser pour contrôler des marches de 50 nm dans la résine ma-P diluée. Cette étude a été réalisée avec un dessin à 10 bandes. La Figure II.30 combine l'image de microscope optique du profilomètre (400*4000 µm par bande) des bandes formées dans la résine avec la puissance d'exposition et le profil obtenu avec l'épaisseur de la résine développée correspondante.

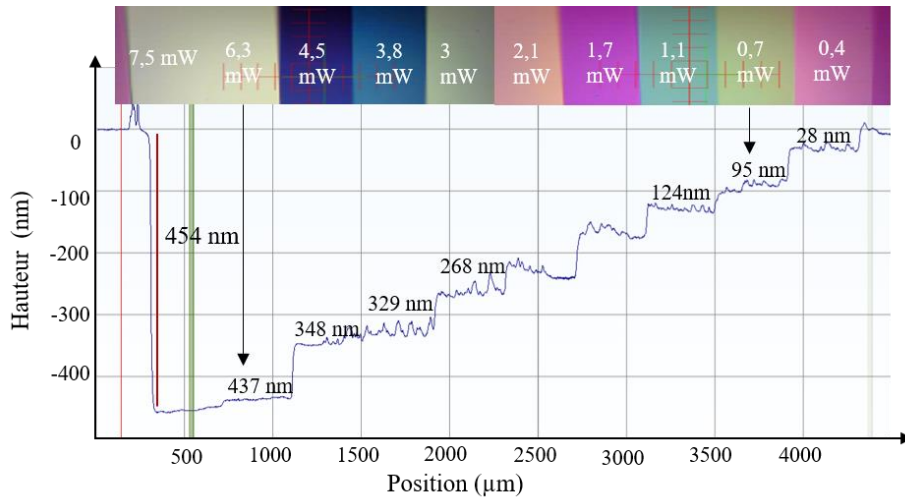


Figure II.30 : Relevé de profils dans la résine et variation de couleurs d'un échantillon comportant 10 bandes exposées à différentes puissances.

Même si le manque de résolution du profilomètre ne permet pas une mesure très précise, mais il apparaît sur la Figure II.30 que toutes les marches n'ont pas une hauteur de 50 nm. Pour tenter d'obtenir une meilleure précision, nous avons cherché à les mesurer par un banc optique à l'IPAG.

5.1.4.2. Caractérisation optique par OCT

Nous avons cherché à caractériser l'échantillon de 25 bandes présenté dans la Figure II.28 à l'aide du banc optique présenté à la Figure II.19 (au paragraphe II.1.4.6). L'échantillon a été éclairé par une source SLED autour de $1,6 \mu\text{m}$ et qui doit avoir une largeur à mi-hauteur de 50 à 100 nm. Grâce à un balayage de la ligne à retard présenté dans le paragraphe II.1.4.6, nous acquérons deux interférogrammes de part et d'autre du contact optique, situés des deux groupes de franges. Pour chacun d'eux, une image de la pupille est acquise à chaque étape du balayage, avec un échantillonnage typique $\lambda/4$ des franges. Les mesures et le traitement des échantillons présentés dans ce paragraphe ont été réalisés avec l'aide de Silvère Goussier à l'IPAG.

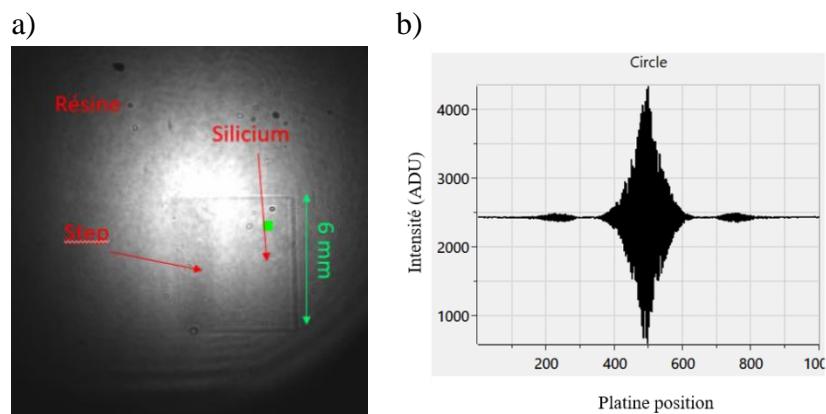


Figure II.31 : a) Image brute des 25 bandes mesurées par le banc interférométrique et b) l'interférogramme extrait d'un point de l'échantillon.

La Figure II.31 montre une image brute acquise lors de la caractérisation. Un interférogramme est extrait à partir d'un point de l'image montrant un paquet d'interférences. Après traitement des résultats, on obtient la Figure II.32 sur laquelle le rond gris clair correspond à l'épaisseur native de la résine de 460 nm.

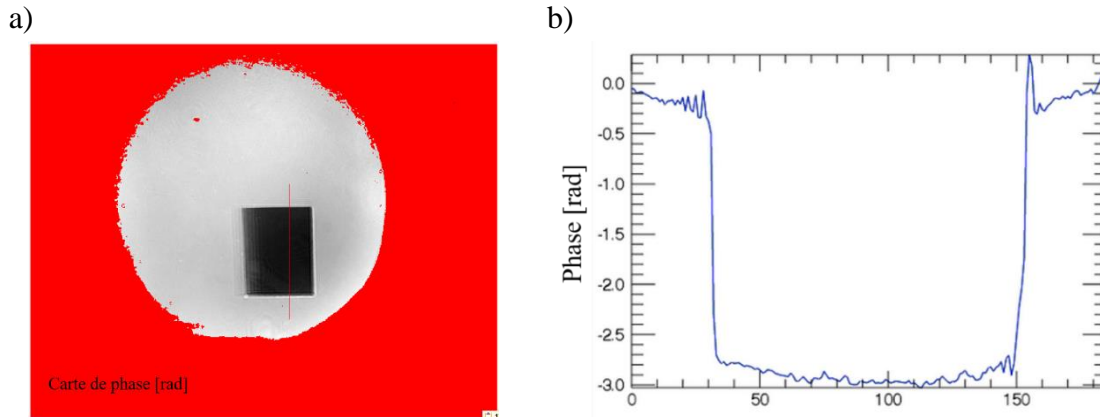


Figure II.32 : Carte de phase de l'échantillon mesurée avec le banc dit « OCT » : a) la carte complète et b) un profil correspondant au trait rouge de la figure de gauche. Les 25 bandes ne sont pas visibles, noyées dans le bruit.

La Figure II.32b) montre un saut de 2,7 radians obtenu pour le trait rouge sur Figure II.32a), et donc une épaisseur de $2,7 * \frac{\lambda}{4 * n_{résine} * \pi} = 210 \text{ nm}$ avec $\lambda = 1600 \text{ nm}$ et $n_{résine} = 1,66$. Finalement la mesure s'est révélée compliquée en raison d'un grossissement trop faible et de marches trop étroites (240 μm). Cette mesure était un test préliminaire où le banc interférométrique a été très peu modifié. Ainsi, nous avons tenté de réaliser le dessin le plus approprié pour être mesuré optiquement. Nous avons alors réalisé deux échantillons de 5 bandes avec des marches plus larges de 1000*6000 μm chacune. Par ailleurs, un de ces échantillons a été réalisé sur une plaque de silicium poli sur une seule face et l'autre sur une plaque de silicium poli sur les 2 faces afin de voir si le signal lié à la réflexion sur la surface de la résine est noyé par la réflexion sur le silicium et impacte les mesures. Nous avons également modifié le banc avant les mesures, en plaçant l'échantillon dans l'interféromètre, comme dans un banc d'OCT (Figure II.33). Une lentille placée en sortie de l'interféromètre assure la conjugaison d'imagerie entre l'échantillon et la caméra.

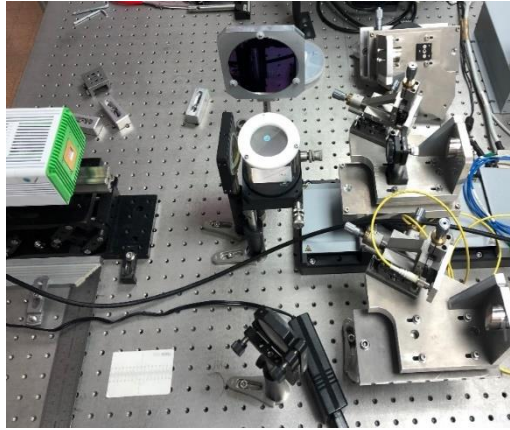


Figure II.33 : Schéma de la manipe de l'échantillon mesurée avec le banc dit « OCT » : à gauche, la carte complète, à droite, un profil correspondant au trait rouge de la figure de gauche. Les 25 bandes ne sont pas visibles, noyées dans le bruit.

Les images de la Figure II.34 montrent une cartographie pour les deux échantillons avec une échelle de couleur qui représente l'épaisseur (nm).

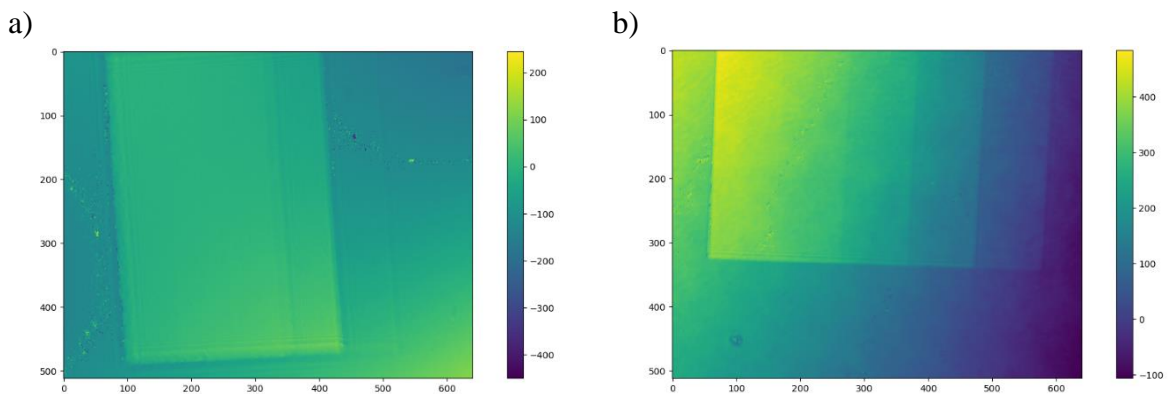


Figure II.34 : Résultats de 5 marches large de $1000 \times 6000 \mu\text{m}$ chacune sur une plaque de silicium a) poli d'une seule face et b) poli double face.

Nous pouvons remarquer que la mesure sur un échantillon poli double face est meilleure et bien résolue. Cependant, de manière générale cette expérience est compliquée dans la mesure où on souhaite mesurer des sauts de très faible épaisseur dans la résine qui a un indice optique assez faible. Un développement supplémentaire aurait probablement permis de gagner en résolution verticale mais il n'a pas été adapté car nous avons des contraintes sur la taille latérale des marches. De plus, nous avons besoin d'un outil de caractérisation accessible et rapide afin de pouvoir enchaîner les étapes de lithographie et de gravure. Nous avons donc utilisé le profilomètre, la technique la plus fiable et la plus pratique pour mesurer une marche et restituer les limites une fois transférées dans le silicium.

5.1.5. Influence de la durée de développement

Une des conclusions majeures des résultats présentés ci-dessus est que la pente de la courbe de contraste est trop grande pour garantir un contrôle des marches à quelques nanomètres, comme attendu pour le système NanoCarb. Nous avons alors cherché à modifier divers paramètres du procédé de façon à diminuer cette pente, c'est-à-dire en diminuant le

contraste de la résine. Nous avons vu que cela pouvait être obtenu en diminuant la durée de développement qui est une des étapes qui nécessite le plus d'ajustement pour son optimisation car son impact sur la forme finale des motifs est considérable. Deux échantillons ont été réalisés avec des durées de développement de 10 s et 15 s. Les résultats de ces échantillons montrent dans la Figure II.35 que la diminution de la durée de développement conduit bien à une diminution de contraste de la résine. Cet effet est dû au fait que le développeur réagit de manière significative avec l'acide carboxylique formé par la résine après l'exposition. Un développement plus long conduit donc à une épaisseur développée plus grande pour une même puissance d'exposition.

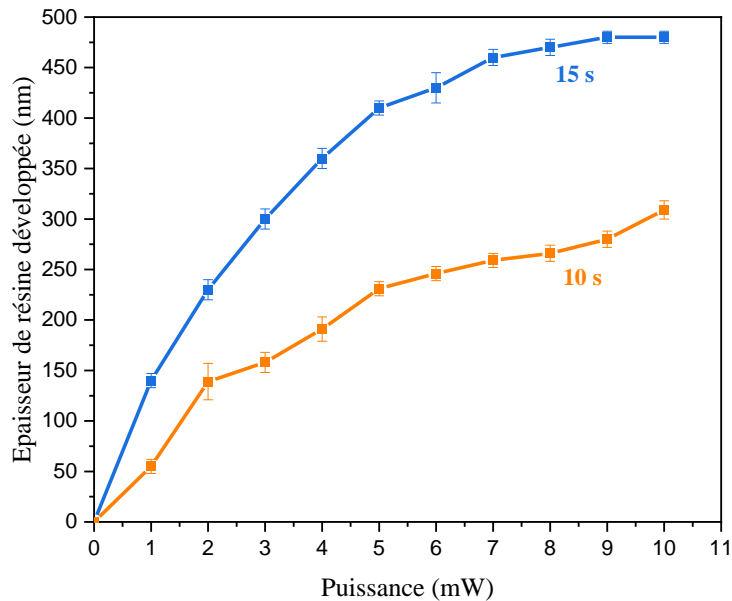


Figure II.35 : Épaisseur de résine développée en fonction de la puissance pour différentes durées de développement.

En revanche, il est visible que, même pour une puissance beaucoup plus élevée, le plus court temps de développement ne permettra jamais de développer la résine sur une épaisseur comparable à celle atteinte avec un développement plus long, ce qui illustre le phénomène de *dark erosion* (paragraphe II.1.3.2.1).

Une autre méthode basée sur l'étude de l'influence des paramètres de recuit a été explorée pour diminuer la pente de la courbe de contraste.

5.1.6. Influence des conditions de recuit avant (SB) et après (PEB) exposition

Le *soft bake* réalisé avant l'exposition permet une meilleure évaporation du solvant résiduel et une densification plus importante des chaînes de polymères. On peut donc imaginer qu'un recuit plus long, ou à une température plus haute, conduit à une épaisseur développée plus faible en limitant les phénomènes de diffusion des réactions chimiques pendant l'exposition. Plusieurs équipes ont récemment étudié la diminution de la pente des courbes de contraste en modifiant les paramètres de recuit. Le processus de *soft bake* a été optimisé par Naillon et al. [100] pour la résine AZ ECI 3012 afin d'obtenir une résine à faible contraste pour la lithographie en niveaux de gris. Ils ont montré que ce traitement thermique amélioré

décompose une partie importante des matériaux photoactifs, ce qui permet de diminuer la dépendance entre le taux de développement et la dose d'exposition. Mortelmans et *al.* [101] et Unno et *al.* [102] ont étudié l'influence d'un PEB sur le comportement de la courbe de contraste des résines PMMA et NIMO-P0701, en utilisant la lithographie par faisceau électronique. Ils ont obtenu une diminution de l'épaisseur développée si un PEB est réalisé à des températures élevées et pendant un temps plus long pour une dose donnée. Dans notre cas, nous avons donc essayé d'étudier si une telle évolution peut se produire en lithographie optique. Les résultats sont présentés à la Figure II.36. Nous avons fait varier les températures de ces deux recuits alors que la durée du SB était de 35 secondes alors que celle du PEB était de 5 minutes.

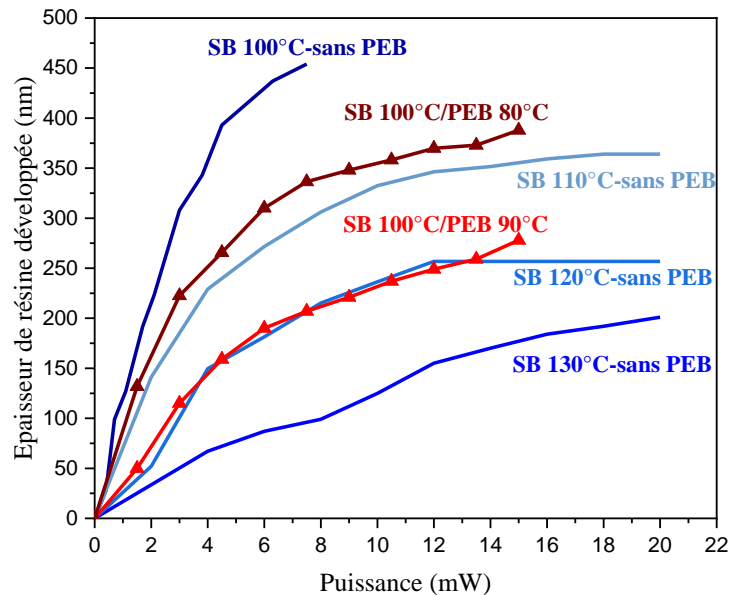


Figure II.36 : Analyse de la courbe de contraste en utilisant différentes températures SB et PEB dans un film de 460 nm d'épaisseur de ma-P1225G. La durée des soft bake a été fixée à 35 secondes et celle des PEB à 5 min.

Comme le montre la Figure II.36, une température de *soft bake* plus élevée diminue le contraste de la résine en raison de la densification du polymère de la résine, la pente la plus faible étant obtenue à une température de 130°C. Cet effet est conforme à ce qui était attendu et prometteur pour améliorer la précision de notre procédé. Un recuit SB à température plus élevée, ou l'ajout d'un PEB dans le procédé permettent donc bien de diminuer la pente de la courbe de contraste. Nous avons souhaité identifier la nature exacte du mécanisme induit dans la résine par ces traitements thermiques. Pour ce faire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée. Afin d'étudier l'impact de recuit SB sur la résine, nous avons comparé trois échantillons ayant fait l'objet d'un SB à 130°C, 120°C et 110°C pendant 35s. Avant de commencer les analyses, nous avons mesuré une plaquette de silicium polie double face vierge afin de soustraire son spectre du spectre final. Les analyses ont été effectuées sans aucune exposition et les spectres obtenus sont présentés dans la Figure II.37.

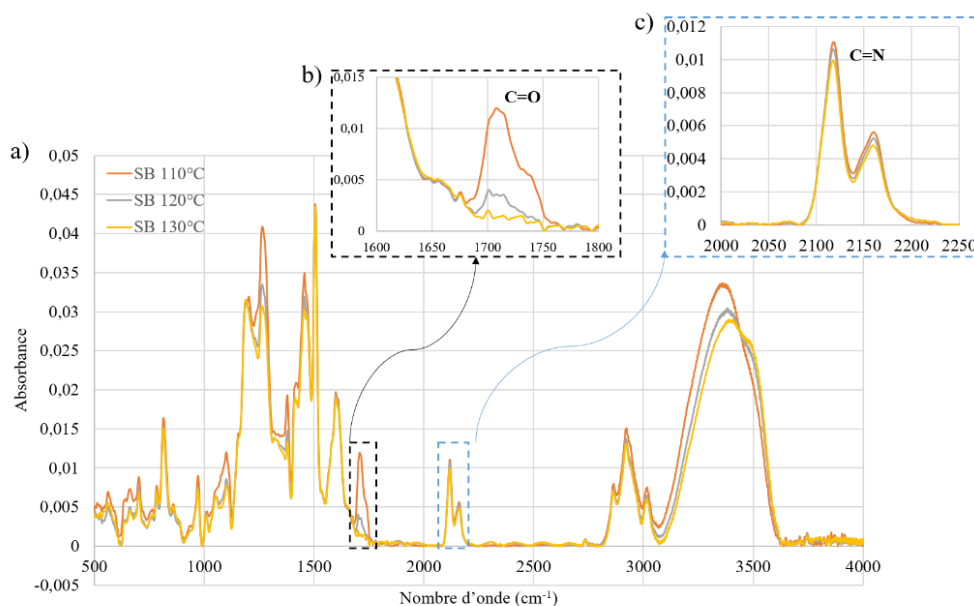


Figure II.37 : a) Résultats de l'analyse FTIR de l'influence du SB à 110 ,120 et 130 °C sur les propriétés de la résine ma-P1225G diluée. b) et c) un zoom sur deux zones d'intérêt pour la liaison de valence C=O et C=N respectivement.

L'analyse de ces spectres montre que la liaison de valence C=N de la diazonaphthoquinone dans le composé photo actif de la résine ($2100-2200\text{ cm}^{-1}$) est impactée par la variation de la température du SB, par une diminution de deux modes vibrationnels ($2117-2158\text{ cm}^{-1}$) à partir de 120°C (cf. Figure II.37c). Cela signifie que le composé photosensible est partiellement dégradé par la température élevée de recuit, ce qui contribue à réduire l'impact de l'exposition, et conduit ainsi à une diminution de la pente de contraste et à une saturation à une épaisseur plus faible. L'influence de la température de recuit SB est également observée sur la liaison de valence C=O autour de 1700 cm^{-1} qui est une liaison présente sur la molécule du composé photosensible (cf. Figure II.37b). Cependant, un recuit plus chaud ou plus long conduit à un effet moins marqué de l'exposition, et donc à une épaisseur développée plus faible en limitant les phénomènes de diffusion des réactions chimiques pendant l'exposition.

Nous avons également étudié l'impact du PEB sur la résine ma-P1225G diluée par FTIR. Nous avons comparé deux situations : une avec PEB ($90^{\circ}\text{C} - 5\text{ minutes}$) et une autre sans PEB. Pour les deux situations, l'analyse du recuit a été effectuée sur un échantillon qui a été exposé et sur un échantillon avec le PEB effectué juste après le *soft bake* ($100^{\circ}\text{C} - 35\text{ sec}$), sans aucune exposition afin de décorrélérer l'impact de l'exposition et du PEB (Figure II.38).

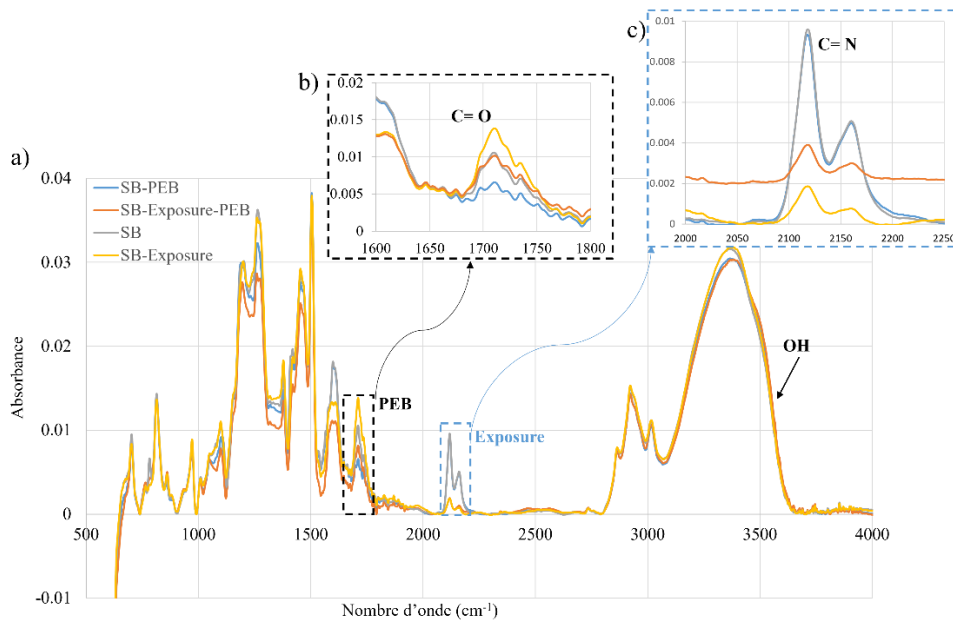


Figure II.38 : a) Résultats de l'analyse FTIR de l'influence du PEB (90°C, 5 min), b) et c) zoom sur les deux zones d'intérêt C=O et C=N respectivement. Le soft bake préalable a été réalisé à 100°C pendant 35s.

Les deux zones du spectre qui présentent des variations significatives sont similaires à celles mise en évidence en étudiant l'effet du SB. La liaison de valence C=N est clairement affectée par l'exposition uniquement. L'influence du PEB est également observée sur la liaison de valence C=O comme pour le SB (cf. Figure II.38 b). Une comparaison des cas SB et SB-PEB démontre que l'ajout de ce recuit supplémentaire diminue l'intensité de ce pic alors qu'elle est augmentée par l'exposition en raison de la formation d'acides carboxyliques. Cette expérience démontre que le PEB agit indépendamment de l'exposition. Ainsi, nous avons obtenu la même intensité de pic pour les deux cas (SB100°C-35sec/PEB90°C-5 min) et (SB120°C-35sec) grâce au PEB qui ajoute de la dégradation du composé photosensible (cf. Figure II.36). Le PEB n'induit pas de réaction de diffusion après l'exposition comme cela se produit dans des nombreuses résines moins sensibles pour lesquelles la formulation est optimisée de façon à obtenir un tel effet. Cependant, un recuit dégrade le composé photosensible, d'où une pente plus faible de la courbe de contraste obtenue (cf. Figure II.36). De plus, le pic à 1700 cm^{-1} baisse parce que le PEB apporte une énergie thermique supplémentaire et influence la courbe de contraste grâce à la liaison C=O dans le polymère qui est légèrement modifiée aussi.

Ces analyses nous ont permis d'optimiser le processus pour la réalisation des marches dans la résine. Un SB à 130°C a été choisi afin d'obtenir une pente de la courbe de contraste plus faible et donc des marches bien contrôlées dans la résine, et aucun PEB n'a été appliqué.

5.1.7. Réalisation des marches contrôlées

Nous verrons au paragraphe II.2.4, qu'en raison des sélectivités de gravure de nos procédés, nous devons réaliser des marches encore plus résolues avec une hauteur de 20 nm. A l'issue de l'ensemble des investigations expérimentales décrites précédemment, nous avons étudié la possibilité d'améliorer davantage la résolution verticale des marches et vérifier s'il est possible de contrôler des motifs de 20 nm de hauteur en sélectionnant les puissances

d'exposition adéquates d'après la courbe de la Figure II.36-SB à 130°C. La Figure II.39 présente le résultat d'un échantillon obtenu dans la résine ma-P diluée pour 10 marches de 400*4000 μm chacune. La puissance de chaque bande est notée sur l'image de microscopie optique et les épaisseurs développées sont mentionnées sur le profil obtenu par le profilomètre. Les conditions étaient alors un SB à 130°C, une puissance de 20 mW à 100% et une durée de développement de 15 s. Comme le montre cette figure ci-dessous, l'épaisseur développée pour les 5^{ème} et 6^{ème} marches est de 118 nm et 98 nm respectivement, ce qui donne une hauteur de marche de 20 nm. Néanmoins, pour le même écart de puissance entre la 3^{ème} et 4^{ème} marche, nous avons obtenu une hauteur de marche de 47 nm.

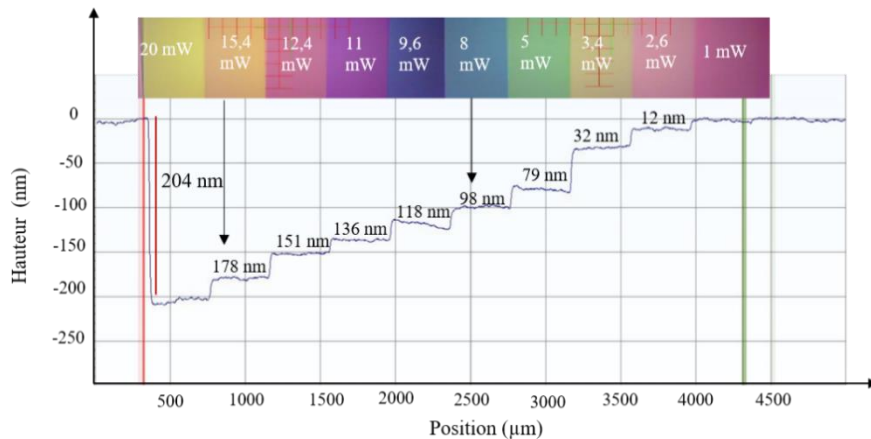


Figure II.39 : Profil de 10 bandes structurées dans la résine ma-P1225 G diluée avec un SB à 130°C et une puissance maximale d'exposition de 20 mW.

Les résultats montrent qu'il est possible de réaliser des marches avec une hauteur de l'ordre de 20 nm, mais de façon non suffisamment contrôlée. Cette limite est due au fait que l'équipement μPG101 ne permet pas d'exposer avec une énergie suffisamment homogène.

Il faut donc trouver un moyen d'amélioration l'exécution de ce procédé, ce qui nécessite d'utiliser un équipement avec un meilleur contrôle du faisceau laser, y compris de sa puissance. Il existe des équipements plus performants chez le fournisseur Heidelberg Instruments avec en particulier un logiciel adapté à la correction de l'inhomogénéité du faisceau. Néanmoins, ces équipements sont industriels et ne sont pas disponibles dans notre salle blanche. C'est pour cela que nous nous sommes tournés vers une autre technique de lithographie sans masque basée sur des micro-miroirs digitaux. L'étude et les résultats sont présentés dans la partie suivante.

5.2. Lithographie par digital micro-mirror device (DMD)

5.2.1. Principe de fonctionnement

Le système de l'équipement *smartprint* UV (SPUV) est composé d'une source lumineuse de longueur d'onde 385 nm, d'un ensemble de micro-miroirs (DMD), d'une lentille de projection, d'une platine mobile, d'un ordinateur et d'un système de contrôle (cf. Figure II.40). Le DMD est directement contrôlé par l'ordinateur et affiche l'image du masque conçu à partir d'un fichier CAD ou d'une image Bitmap.

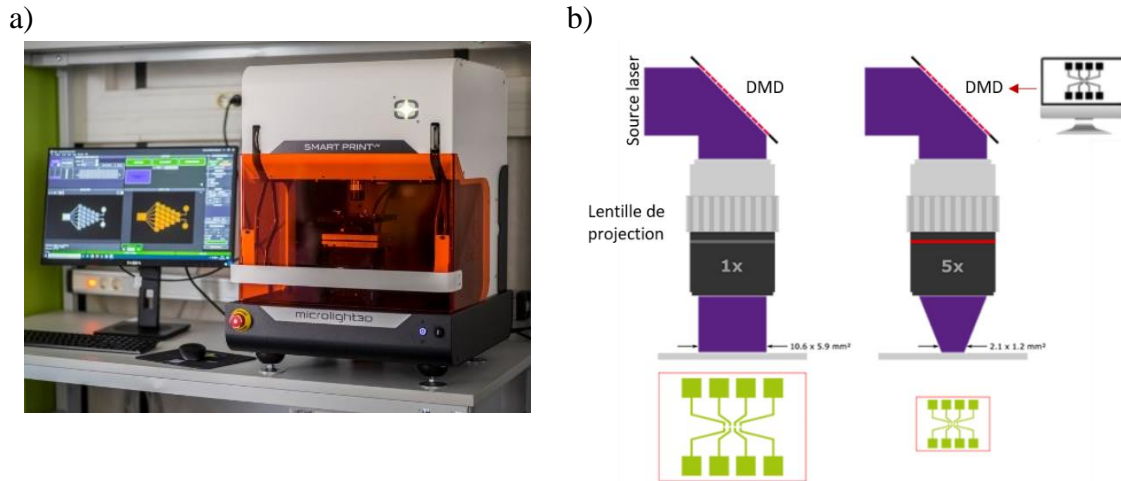


Figure II.40 : a) Photo de l'équipement Smart Print UV et b) son principe de fonctionnement [103].

Ce DMD est constitué d'une matrice de 1920x1080 micro-miroirs (pixels), chacun pouvant être incliné de façon à être dans un état ON (lumière réfléchi) ou OFF (lumière non-réfléchi). La lumière incidente est réfléchi vers le plan de projection afin de reproduire l'image à exposer. Des changements rapides entre ces états permettent de définir 256 niveaux de gris d'intensité lumineuse intermédiaires. La lumière réfléchi par les micro-miroirs est focalisée sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système d'objectifs optiques.

Une platine XY motorisée permet de sélectionner la zone d'exposition. Afin d'élargir cette zone d'insolation, il est possible d'exposer plusieurs champs (100x100 mm²). Un module optoélectronique qui comprend un système de retour caméra permet de visualiser l'image projetée sur le substrat et est associé à un système d'objectifs interchangeable où son choix qui fixe la résolution. Il est en théorie possible d'exposer des motifs de 1,5 μm avec l'objectif x10 (Tableau II.2).

| Objectif | Champ projeté (mm ²) | Taille pixel (μm) | Résolution (μm) |
|----------|----------------------------------|-------------------|-----------------|
| x1 | 10,6 x 5,9 | 5,4 | 15 |
| x2,5 | 4,2 x 2,4 | 2,2 | 6 |
| x5 | 2,1 x 1,2 | 1,08 | 3 |
| x10 | 1,05 x 0,59 | 0,54 | 1,5 |

Tableau II.2 : Les valeurs de la taille du champ projeté, du pixel unique et de la résolution atteignable pour chaque objectif telles que fournies par le constructeur (Microlight 3D) de l'équipement DMD Smart Print UV.

Dans le cas où le dessin est plus grand que la dimension standard (1920x1080 pixels), un mode d'exposition dit « stitching » est proposé. Ce mode consiste à diviser l'image en plus petites parties (des sous-images) qui sont exposées successivement avec un raccord entre les sous images (ou raccord de champs) dont la précision attendue est de 250 nm. Si les dimensions du dessin ne sont pas un multiple de la dimension standard de SP-UV (1920x1080 pixels), un cadre (noir) ou (blanc) sera ajouté autour du dessin (cf. Figure II.41a). Ainsi, les sous images sont exposées séquentiellement et automatiquement selon un schéma de positionnement optimisé (cf. Figure II.41b).

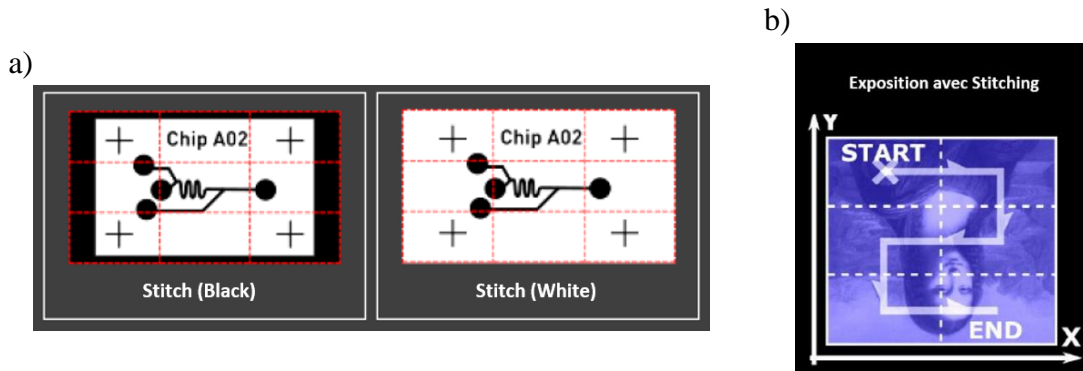


Figure II.41 : a) Transformation des gros dessins en bitmaps par l'ajout d'un cadre noir ou d'un cadre blanc et b) Principe d'exposition du "mode stitching".

Cependant, le paramètre le plus important dans cet équipement est l'objectif utilisé avec un temps d'exposition spécifique. Les images utilisées pour la smart print UV sont de format Bitmap avec des niveaux de gris (NG) de 0 jusqu'à 255. Dans les prochaines études, la résine ma-P diluée a été utilisée avec un recuit de 35 s à 130°C et une durée de développement de 15s. Ces conditions sont définies à partir des meilleurs résultats obtenus avec l'équipement μ PG101.

5.2.2. Impact de l'objectif

Nous avons commencé à réaliser des expositions en utilisant les conditions mentionnées ci-dessus afin de réaliser des marches contrôlées. Tout d'abord, nous avons étudié l'impact des deux objectifs x1 et x2,5. Deux expositions ont été réalisées en utilisant un dessin BMP constitué de 10 bandes avec des niveaux de gris de 30 à 255 (cf. Figure II.42a). La taille des 10 bandes est plus petite que le champ projeté pour chaque objectif, 3,9 x 3,9 mm et 3,9 x 2 mm pour l'objectif x1 et x2,5 respectivement. La Figure II.42) montre les résultats obtenus avec un temps d'exposition de 10s pour chaque objectif.

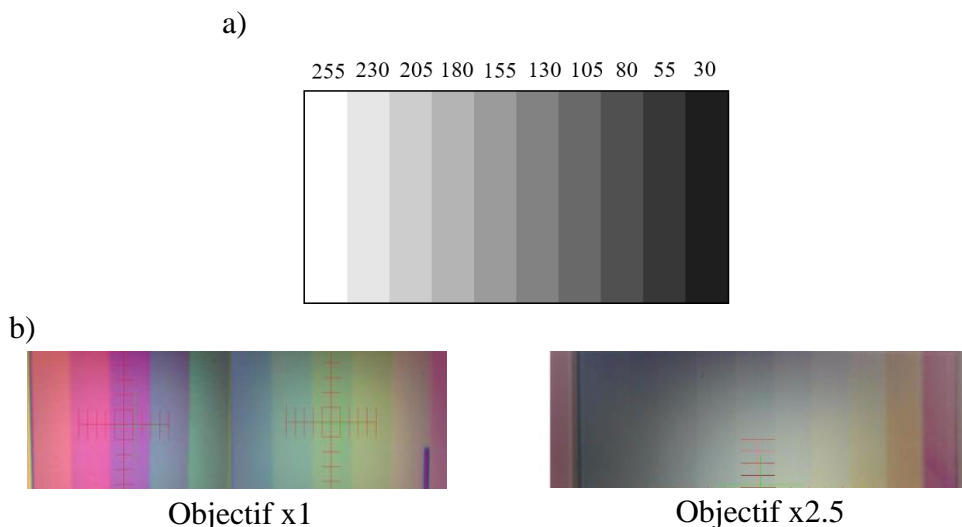


Figure II.42 : a) Dessin format BMP constitué de 10 bandes de 30 à 255 niveaux de taille 3,9 x 2 mm² utilisé pour l'objectif x2,5. b) Les 10 bandes exposées dans la résine durant 10 s avec les deux objectifs.

Nous pouvons remarquer la différence de couleur, ce qui signifie que l'épaisseur développée dans la résine n'est pas identique pour les deux objectifs alors que les niveaux de gris et le temps d'exposition sont similaires. Ainsi, cette différence est présentée dans la Figure II.43, qui montre les courbes de contraste pour les deux objectifs avec deux temps d'exposition, 7s et 10s.

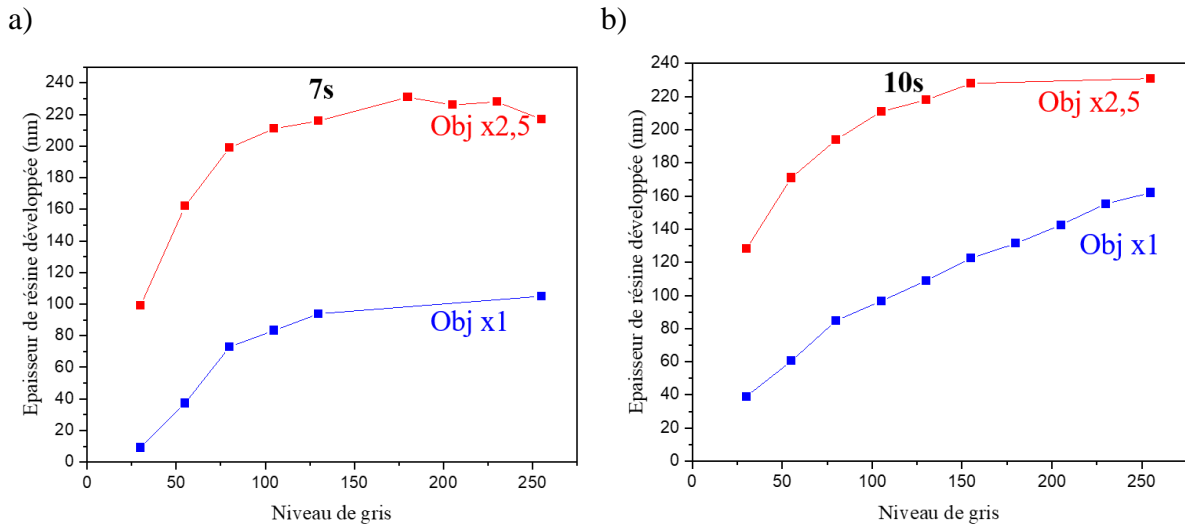


Figure II.43 : Epaisseur de résine développée en fonction des niveaux de gris pour les deux objectifs x1 et x2,5 avec un temps d'exposition de : a) 7s et b) 10s.

L'épaisseur développée est plus faible pour l'objectif x1, puisque la surface de l'image éclairée sur l'échantillon est plus grande pour un flux lumineux identique et donc la densité d'énergie est plus faible. Ceci est valable pour les deux temps d'exposition. De plus, l'épaisseur développée est plus faible pour une exposition de 7s, ce qui est cohérent avec le fait que la résine reçoit une dose plus faible. Nous avons cherché à analyser la modulation de la dose qui est impactée par l'objectif choisi. La dose d'exposition de chaque pixel est définie par la relation suivante :

$$E(x, y) = I(x, y) \cdot T \quad (\text{II.5})$$

$I(x, y)$ est l'éclairement de la lumière incidente sur chaque pixel DMD, et T est le temps d'exposition.

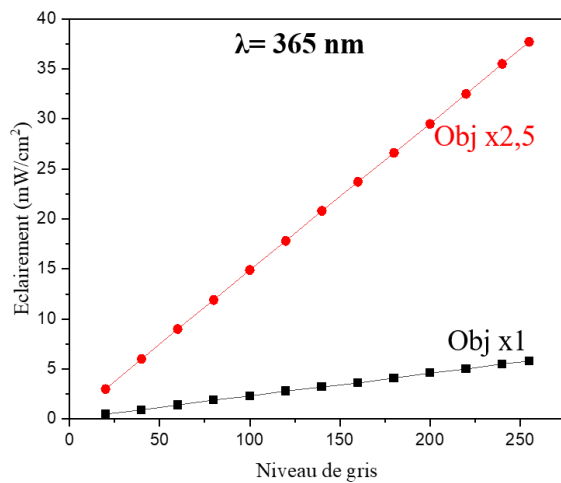
Nous avons caractérisé la dépendance de l'éclairement lumineux par rapport à la valeur des niveaux de gris. Cette caractérisation a été réalisée pour deux longueurs d'onde, 365 nm et 405 nm car nous ne disposons pas d'un système de mesure à 385 nm. Les résultats sont présentés dans le Tableau II.3 pour l'objectif x1.

| Valeur de niveau de gris | Eclairement (mW/cm ²) – 365 nm | Eclairement (mW/cm ²) – 405 nm |
|--------------------------|--|--|
| 20 | 0,5 | 1,2 |
| 40 | 0,9 | 2,3 |
| 60 | 1,4 | 3,5 |
| 80 | 1,9 | 4,6 |
| 100 | 2,3 | 5,8 |
| 120 | 2,8 | 6,9 |
| 140 | 3,2 | 8,1 |
| 160 | 3,6 | 9,2 |
| 180 | 4,1 | 10,4 |
| 200 | 4,6 | 11,5 |
| 220 | 5 | 12,6 |
| 240 | 5,5 | 13,6 |
| 255 | 5,8 | 14,7 |

Tableau II.3 : Eclairement obtenue pour différentes valeurs de niveau de gris et pour deux longueurs d'onde 365 nm et 405 nm.

La Figure II.44 montre le graphe correspondant obtenu avec les 2 objectifs. Nous constatons que l'éclairement lumineux d'une échelle de niveau de gris (NG) augmente d'une façon linéaire, avec une pente de $2,3 \times 10^{-2}$ mW/cm² pour l'objectif x1 et $14,7 \times 10^{-2}$ mW/cm² pour l'objectif x2,5 pour une longueur d'onde de 365 nm. Ces pentes n'étant pas identiques pour les deux longueurs d'onde, et sont donc représentatives d'une estimation de ce qui se produit à 385 nm. Nous pouvons conclure que le rapport de l'éclairement reçue par la résine entre les deux objectifs est de $6,25 = 2,5^2$, ce qui n'est pas étonnant car la surface éclairée est $2,5^2$ fois plus grande pour l'objectif x1, ce qui est qualitativement en accord avec les résultats de la Figure II.43.

a)



b)

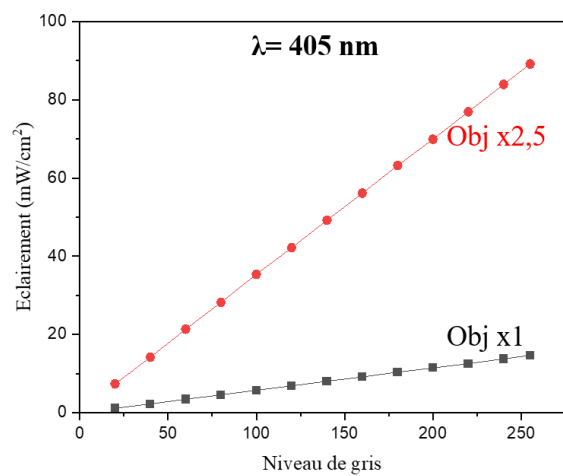


Figure II.44 : La dépendance entre l'éclairement de la lumière et les niveaux de gris pour les deux objectifs x1 et x2,5.

Nous avons également étudié l'impact des raccordements de champs, ou *stitching*, lorsque l'exposition est réalisée avec un dessin d'une taille supérieure au champ projeté de l'objectif. Dans ce cas, le système divise le dessin en 2 ou 4 sous-champs et l'exposition successive de ces sous-champs se fait selon le balayage de la Figure II.41b). L'objectif x5 a été utilisé pour étudier cet effet avec un dessin d'une taille de $1,9 \times 1,9 \text{ mm}^2$ qui sera redimensionné en deux sous-champs. Le résultat obtenu est présenté dans la Figure II.45.

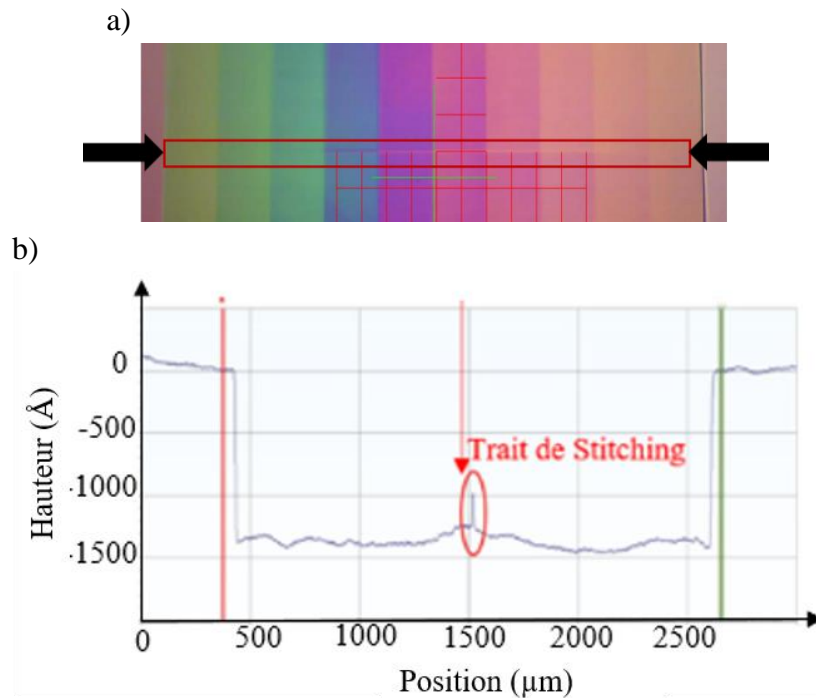


Figure II.45 : Influence de stitching pour une image de taille $1,9 \times 1,9 \text{ mm}^2$ redimensionnée en deux sous images. a) Image de microscope optique montrant l'impact du stitching et b) le profil obtenu pour une bande.

Le raccord entre deux champs est clairement visible sur l'image et l'encadré en rouge. Ceci se traduit dans les relevés du profilomètre par un trait dans chaque bande. De plus, la surface dans les deux cas n'est pas homogène et il apparaît des effets d'exposition parasite au voisinage des différents réseaux. Ainsi, cette option de *stitching* conduit à une légère variation de la dose d'exposition localement, ce qui ne serait pas problématique pour une exposition de type binaire. Ce mode n'est pas compatible avec nos besoins et l'utilisation des dessins avec une taille inférieure au champ projeté est donc indispensable. Par la suite, nous n'avons utilisé que l'objectif x1 pour exposer nos motifs de $4000 \mu\text{m}^2$ afin d'éviter le *stitching*.

5.2.3. Réalisation des marches contrôlées

Avant d'optimiser le processus de lithographie en niveaux de gris avec ce DMD, la reproductibilité de cet équipement a été étudiée. Plusieurs échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions et montrent une parfaite reproductibilité au niveau de la couleur des bandes. Par ailleurs, l'homogénéité à l'échelle d'une marche se traduit par une bonne homogénéité de la dose d'exposition. Cependant, la mesure de l'épaisseur développée dans la résine n'est pas

toujours possible au profilomètre. Ce problème a été également présenté lors de la réalisation des marches par la lithographie laser.

Afin de générer des niveaux de gris précis, une étude consiste à trouver une courbe de contraste fiable, capable de fournir une relation entre la profondeur d'exposition et la valeur de l'échelle de gris. Le temps d'exposition a été varié de 7s jusqu'à 22s pour s'assurer d'une dose d'exposition suffisante. Ainsi, la courbe de contraste pour plusieurs temps d'exposition avec l'objectif x1 a été tracée et montrée dans la Figure II.46.

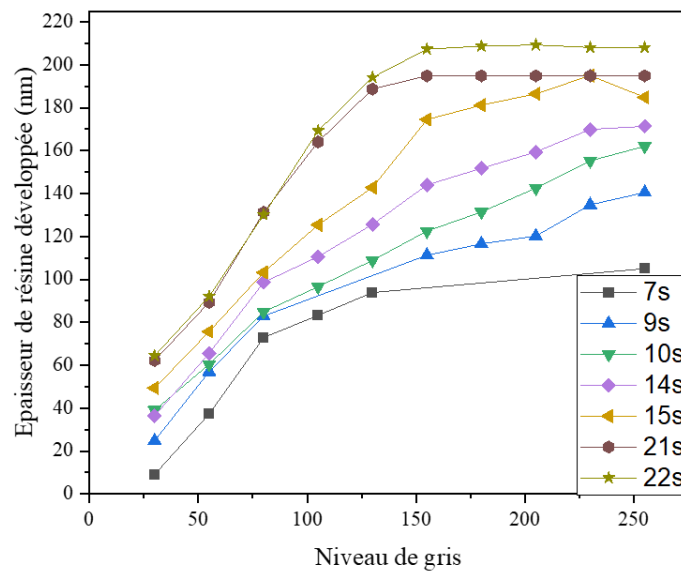


Figure II.46 : Épaisseur de résine développée en fonction de la valeur de niveau de gris pour plusieurs temps d'exposition avec l'objectif x1.

A partir de cette courbe, les niveaux de gris ont été choisis pour réaliser des marches contrôlées avec l'objectif x1 et pour un temps d'exposition de 15 s (cf. Figure II.47). Les résultats obtenus montrent l'obtention de marches de hauteur proche de 20 nm mais aussi de marches de l'ordre de 10 nm.

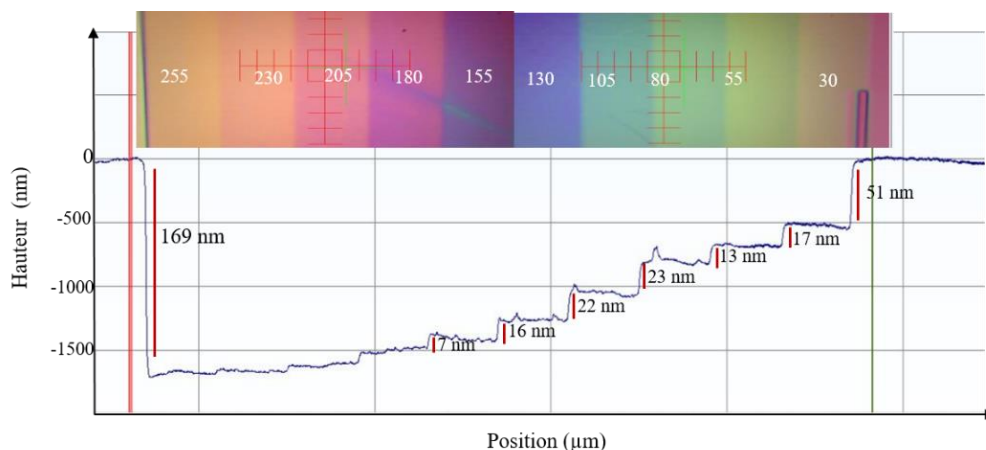


Figure II.47 : Image de microscopie optique pour 10 bandes réalisées dans la résine avec l'objectif x1 avec les valeurs de gris marquées en blanc et le profil correspondant avec les épaisseurs de chaque marche.

Le contrôle des marches de 20 nm dans la résine en utilisant l'objectif x1 de l'équipement SPUV seront présentés dans la partie d'intégration du Chapitre IV (IV.2.2).

5.2.4. Conclusion

Cet équipement nous a permis d'améliorer le contrôle des étapes de la résine comparée à l'équipement μ PG101 qui était limité par sa reproductibilité et son système de balayage qui entraîne des phénomènes parasites sur la surface des échantillons.

| Technique | Coût | Temps | Taille de champ | Reproductibilité | Résolution verticale |
|-----------|------|-------|-----------------|------------------|----------------------|
| Laser | + | - | + | - | - |
| DMD | + | + | - | + | + |

Tableau II.4 : Comparaison entre la lithographie à niveaux de gris par les deux techniques, écriture directe par laser et par micro-miroirs digitaux, en fonction de leur forces (+) et faiblesses (-) dans plusieurs catégories.

De ces essais et de la caractérisation des échantillons (cf. Figure II.47), nous concluons que l'objectif de réaliser des marches d'environ 50 nm de hauteur dans la résine est atteint, mais un contrôle plus précis de cette hauteur est pour l'instant impossible en raison des limites des outils de mesure (profilomètre). Cependant, notre objectif principal est de graver des marches d'environ 50 nm dans le silicium, qui est de surcroît un matériau plus dur que la résine, pour lequel le profilomètre donnera donc des résultats plus fiables. Pour ces raisons, nous avons considéré que nos résultats sur la lithographie étaient suffisants, et nous sommes passés à la deuxième étape du processus de fabrication, la gravure, pour transférer les marches faites dans la résine sur le silicium et nous aider à connaître l'épaisseur des marches dans la résine grâce à la valeur de sélectivité. Tout ceci sera présenté dans la partie suivante.

II.2. Gravure plasma

Le terme « plasma » a été introduit par Langmuir en 1928 pour définir un milieu gazeux ionisé et globalement neutre électriquement, qui est constitué de particules chargées (ions négatifs, ions positifs et électrons) et de particules neutres (atomes, molécules et radicaux). Cet état compose 99% de la matière de l'univers sous une forme plus ou moins dense, et est pour cela considéré comme le 4^{ème} état de la matière. On peut distinguer deux types de plasma selon leur température et leur degré d'ionisation. Ce dernier est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_g} \quad (\text{II.6})$$

Avec n_i la densité des ions et n_g la densité des éléments neutres.

On parle de plasma « chaud » fortement ionisé pour un degré d'ionisation égal à 1 où la température est de l'ordre de 10^6 K. Ce type de plasma est utilisé pour la fusion nucléaire. Le deuxième type est le plasma « froid » faiblement ionisé ($\alpha \ll 1$) avec une température inférieure à 10^6 K. Ce type de plasma est subdivisé en deux catégories :

- Le plasma thermique : lorsque les électrons, les ions et les neutres sont en équilibre thermodynamique (les températures de ces espèces sont donc du même ordre).

- Le plasma à basse pression (ou hors équilibre thermodynamique) : lorsque la température des électrons ($\sim 10^5$ K) est très supérieure à celle des ions et des neutres (~ 300 K).

Seuls les plasmas froids hors équilibre thermique sont utilisés pour la gravure en microélectronique.

Ce paragraphe est consacré à la présentation de la gravure et notamment les différents mécanismes, les enjeux et les critères de cette étape.

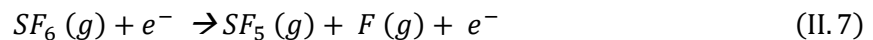
1. Le principe de la gravure plasma

La gravure plasma est un procédé très complexe, qui résulte d'une synergie entre deux mécanismes complémentaires, la gravure chimique et la gravure physique qui seront présentés dans ce paragraphe. La gravure chimique correspond à l'action des espèces neutres du plasma sur le matériau à graver, tandis que la gravure physique est gérée par le bombardement énergétique et directionnel des ions.

1.1. La gravure chimique

Elle est due à l'interaction entre le matériau à graver et les espèces réactives du gaz et cela sans bombardement ionique. La gravure chimique est également nommée gravure spontanée et son mécanisme peut se décomposer en quatre étapes élémentaires. Par exemple, les étapes de la gravure du silicium par un plasma SF_6 sont les suivantes (les lettres s ou g indiquent l'état, solide ou gaz respectivement, des produits concernés) [104] :

- Création des espèces réactives dans le plasma par dissociation des espèces gazeuses :



- Adsorption des espèces réactives sur la surface du matériau à graver :



- Formation des produits de réactions volatiles :



- Désorption et pompage des produits de réaction hors du réacteur.

En effet, la réaction spontanée entre le F et le Si est due au fait que l'enthalpie de réaction du fluor avec les atomes de silicium est négative. Les atomes de fluor s'adsorbent ensuite sur la surface du substrat pour former des intermédiaires de réaction. Suite à une fluorisation successive de ces intermédiaires, les produits volatiles de réaction sont formés. A noter qu'il est important que les produits de gravure soient volatiles et stables pour assurer la désorption de ces espèces et l'évacuation du milieu par le système de pompage. Ainsi, le choix de la chimie plasma utilisée doit être adapté en fonction du matériau à graver. Le Tableau II.5 donne une idée des différentes chimies de gravure utilisées, ainsi que les produits de gravure associés pour graver du silicium, de l'oxyde de silicium et de la résine polymère.

| Matériau | Chimie de gravure | Produits volatils |
|-------------------|---------------------------------------|--|
| Silicium | - SF ₆ , CF ₄ | - SiF ₄ |
| | - HBr, Cl ₂ | - SiBr ₄ , SiCl ₄ |
| Oxyde de silicium | - Gaz fluorocarbonés | - SiF ₄ , CO |
| Résine | - O ₂ ou He-O ₂ | - CO, CO ₂ , H ₂ O |

Tableau II.5 : Corrélation entre les matériaux à graver, le gaz utilisé pour les graver et les produits de réactions volatiles escomptés.

1.2. La gravure physique

Elle correspond à la pulvérisation physique du matériau lorsqu'il est soumis à un bombardement par des ions fortement énergétiques. L'énergie des ions du plasma est ajustable entre le potentiel plasma (15 eV) et quelques centaines d'eV. Lors de l'interaction ions-substrat, les atomes du matériau peuvent gagner suffisamment d'énergie pour être arrachés de la surface de l'échantillon. Ce processus est défini par le rendement de pulvérisation (Y) qui correspond au nombre d'atomes éjectés par ion incident et suit le théorème suivant [105,106]:

$$Y = A * (\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_{seuil}}) \quad (\text{II.10})$$

Où A est le facteur de proportionnalité et E_{seuil} est l'énergie de seuil dépendant de la nature du matériau à graver, de la masse et de l'angle des ions incidents. E_{ion} est l'énergie des ions incidents.

La pulvérisation se produit lorsque $E_{ion} > E_{seuil}$. Dans le cas contraire, plusieurs phénomènes peuvent se produire lors de l'impact d'un ion sur la surface tels que : migration d'atomes adsorbés, désorption d'espèces et déplacement d'atomes. Néanmoins, ces phénomènes ne peuvent aboutir à une gravure que lorsqu'ils sont associés à d'autres processus chimiques.

1.3. La gravure plasma

La gravure plasma résulte d'une combinaison entre la gravure chimique et la gravure physique. La synergie de ces deux types de gravure permet éventuellement d'atteindre des vitesses de gravure de 10 à 30 fois supérieures aux vitesses obtenues par chaque type de gravure séparément. Le mécanisme de la gravure plasma est illustré pour la première fois en 1979 par Coburn et Winters [107], où ils ont étudié la gravure d'un substrat de silicium par un flux de gaz XeF₂, un flux d'ions Ar⁺ fortement énergétiques (450 eV) et ensuite par la combinaison des deux. La Figure II.48 illustre les vitesses de gravure pour chaque cas.

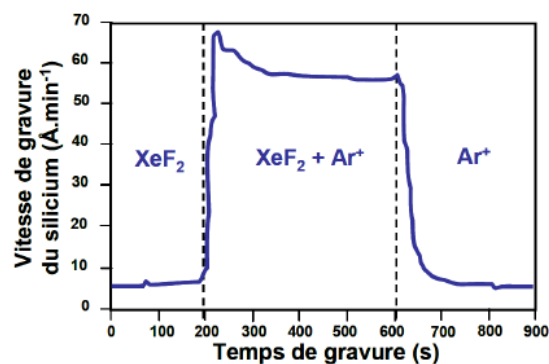


Figure II.48 : Expérience de Coburn et Winters montrant l'action simultanée du bombardement ionique et des espèces réactives [107].

Deux grands types de mécanismes de gravure sont distingués lors de la combinaison ions (caractère physique du plasma) /neutres (caractère chimique du plasma). Le premier est la gravure chimique assistée par les ions ou gravure chimique réactive. Dans ce type le bombardement ionique va accélérer les cinétiques de gravure dans les différentes étapes élémentaires du processus de gravure chimique : l'adsorption, la réaction et la désorption qui ont été présentées dans la partie de gravure chimique. Le deuxième mécanisme est la gravure ionique réactive ou la gravure physique assistée chimiquement qu'on appelle RIE (pulvérisation activée chimiquement). Dans ce cas, les ions deviennent des neutres réactifs hautement énergétiques grâce à leur neutralisation lors de l'approche de la surface du matériau à graver, et ainsi ils participent directement à la gravure chimique de la surface. Ce procédé permet d'assurer une bonne anisotropie grâce à la composante physique de cette gravure qui présente un bombardement ionique directionnel. Néanmoins, la composante latérale de la gravure est due à l'action chimique et peut induire des déformations dans les profils de gravure. Outre les ions et les neutres réactifs, le plasma peut aussi créer des molécules dites inhibitrices qui s'adsorbent sur les flancs des structures en cours de gravure pour former des couches de passivation. Ces couches permettent de limiter la gravure latérale des motifs. Elles peuvent provenir soit de l'introduction intentionnelle d'espèces additionnelles telles que les gaz fluorocarbonnés (CF_4 , CH_2F_2 , ...) qui permettent la formation d'un dépôt de type polymère ($\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$) [108], soit du dépôt de produits de gravure peu volatils. De nombreuses publications montrent les mécanismes de formation de ces couches de passivation pour une gravure de silicium avec une chimie $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ [109–111].

Pour résumer, la gravure plasma résulte de la synergie entre la gravure chimique et la gravure physique, et permet d'obtenir des profils quasi-verticaux dans le silicium. Ceci est dû au bombardement ionique directionnel de la surface et à la formation d'une couche de passivation sur les flancs des motifs. Cette gravure est dite anisotrope et son utilisation dans notre travail sera présentée en détail dans la partie suivante.

2. Les enjeux de la gravure plasma dans un processus par niveaux de gris

La gravure plasma occupe une place prépondérante dans les procédés de fabrication car elle permet de transférer les motifs générés dans la résine par lithographie, dans les couches actives des dispositifs comme illustré dans la Figure II.49. Dans notre cas, ces couches actives sont une plaque de silicium.

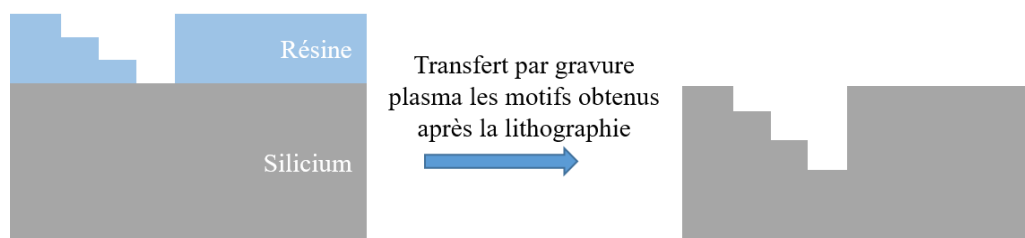


Figure II.49 : Représentation schématique de la structure en lithographie avant et après le transfert par la gravure plasma.

Le but de la gravure dans notre étude est de graver en une seule étape la résine et le silicium afin d'obtenir toutes les marches dans le silicium. Lors de ce procédé, plusieurs exigences doivent être prises en compte telles que l'anisotropie et la sélectivité.

2.1. L'anisotropie

Elle s'exprime en fonction de la vitesse de gravure horizontale V_H et verticale V_V selon la relation suivante : $1 - \frac{V_H}{V_V}$.

Une anisotropie parfaite correspond à une vitesse de gravure horizontale aussi basse que possible (presque nulle) afin d'obtenir des profils fins bien verticaux. Cependant, la vitesse de gravure latérale en gravure plasma est la résultante de deux composantes : une gravure latérale des flancs des motifs par un faible bombardement ionique et la formation d'une couche de passivation protectrice sur les flancs comme présenté dans la partie précédente. Dans notre cas, l'anisotropie n'est pas un facteur déterminant puisque nous réalisons des marches de grande dimension, plusieurs centaines de micromètres avec une marche qui n'a pas besoin d'être verticale dans la résine.

2.2. La sélectivité

C'est le paramètre le plus important dans le cadre de ce travail. La sélectivité, notée S , s'exprime sous la forme du rapport des vitesses de gravure entre le matériau à graver (silicium) et le matériau de masquage (résine) :

$$S = \frac{V_{\text{silicium}}}{V_{\text{résine}}} \quad (\text{II. 11})$$

Dans les procédés standards de la microélectronique, une bonne sélectivité est définie comme très supérieure à 1. Dans le cas du transfert d'un motif de résine obtenu en lithographie en niveaux de gris, nous cherchons au contraire à avoir une sélectivité aussi proche que possible de 1. En effet, le transfert des marches se fait directement. Le Si à nu est gravé en même temps que la résine, comme le montre schématiquement la Figure II.50, dès qu'une marche de résine est gravée, le procédé se poursuit avec une gravure simultanée du silicium et de la marche en résine voisine. Il est donc important d'utiliser un procédé qui permette de graver les deux matériaux à la même vitesse afin de contrôler la hauteur des marches dans le silicium.

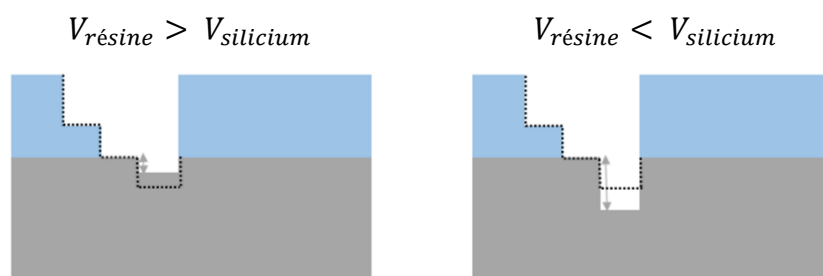


Figure II.50 : Représentation schématique de l'impact de la sélectivité sur la nature des motifs transférés dans le silicium. A gauche $S < 1$, à droite $S > 1$ et en pointillé, le cas idéal pour notre application $S = 1$.

3. Dispositif expérimental

Au cours de cette thèse, la gravure des divers échantillons a été réalisée dans un réacteur haute densité (DPS (*Decoupled Plasma Source*)), installé dans les salles blanches du CEA-LETI sur le *cluster* de gravure 200 mm du LTM. Cette partie est consacrée à la description de la chambre de gravure en détail ainsi que de l'outil de diagnostic utilisé.

3.1. La plateforme 5200 Applied Materials

La plateforme Centura 5200 commercialisée par *Applied Materials* est une plateforme industrielle modifiée pour recevoir des outils de caractérisation qui permettent l'analyse in situ ou quasi in-situ des procédés de gravure. Cette plateforme est représentée dans la Figure II.51 et constituée de :

- Deux sas de chargement : permettant chacun de charger et décharger jusqu' à 25 plaques de silicium de 200 mm de diamètre.
- Une chambre de transfert sous vide : équipée d'un bras robotisé permettant le transfert des plaques d'une chambre à une autre. Le vide est assuré par une pompe primaire (au voisinage de quelque mTorr). De la sorte, les plaques peuvent être soumises à plusieurs séquences de gravure consécutives sans être remises à l'atmosphère.
- Une chambre d'orientation : équipée d'un laser permettant l'alignement des substrats par rapport à leur encoche « notch » qui identifie les axes cristallographiques du matériau.
- Trois chambres de gravure : deux réacteurs équipés d'une source à couplage inductif (ICP) « DPS » et « DPS⁺ » et un réacteur équipé d'une source à couplage capacitif « MERIE (*magnetically enhanced reactive ion etching*) ou eMAX».
- Une chambre d'analyse de surface par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) « Meca 2000 » qui est reliée au bâti de gravure par une chambre de transfert maintenue à 10^{-7} Torr.
- Un système de détection de fin d'attaque : combinant les techniques d'interférométrie et d'émission optique : « EyeD » de Verity Instrument.

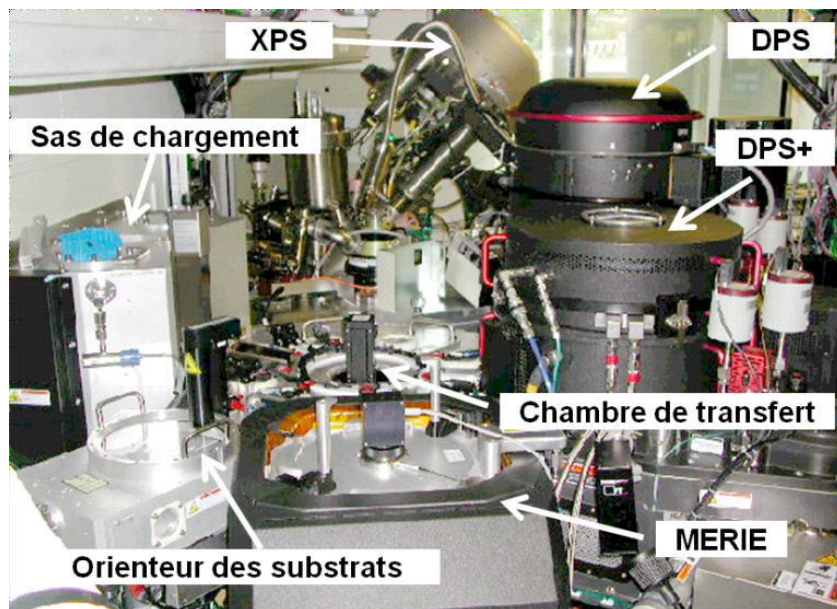


Figure II.51 : Vue de l'ensemble de la plateforme de gravure 200 mm Centura 5200.

Le seul réacteur utilisé au cours de cette thèse est le réacteur de gravure DPS qui sera décrit dans le paragraphe suivant.

3.2. Le réacteur DPS (*Decoupled Plasma Source*)

C'est un réacteur plasma haute densité (10^{11} - 10^{12} ions/cm³) et basse pression (quelques mTorr) qui permet de graver des substrats de 200 mm de diamètre. Ce type de réacteur est adapté pour garantir une bonne anisotropie et sélectivité grâce à un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions bombardant le substrat. Le réacteur DPS (cf. Figure II.52) est muni de deux générateurs radiofréquences, qui assurent le fonctionnement de la source ICP (*inductively coupled plasma*). Le principe de fonctionnement de ce dernier est le suivant : une antenne séparée du plasma par une paroi diélectrique est enroulée autour du réacteur et alimentée via une boîte d'accord en puissance radiofréquence (RF). Le courant RF circulant dans l'antenne induit un champ électromagnétique au sein du gaz injecté dans la chambre de gravure. Ceci induit un champ électrique (et par conséquent une densité de courant J) dans le plasma à la manière d'un transformateur. Ce générateur à la fréquence de 12,56 MHz est dit « source ». Sa puissance délivrée appelée « puissance source » peut être réglée entre 0 et 2000 W et sert notamment à contrôler la densité du plasma (valeur du flux ionique bombardant le substrat).

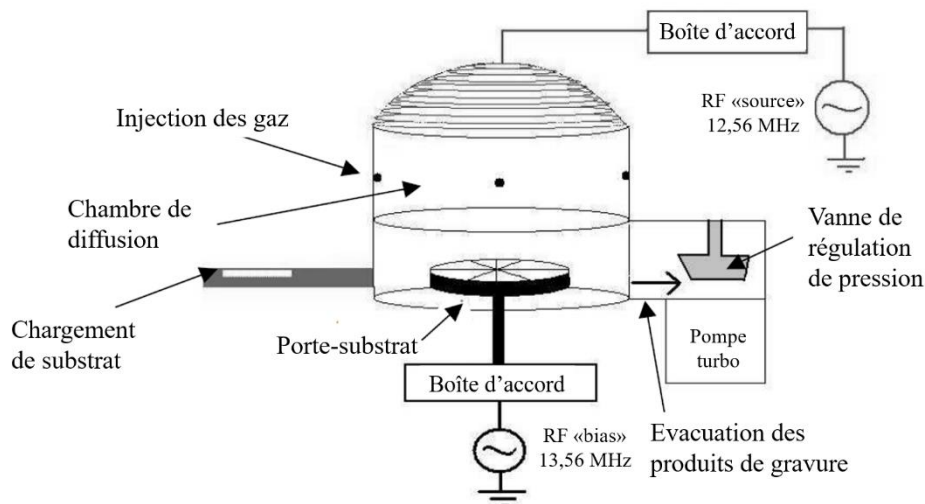


Figure II.52 : Schéma du réacteur de gravure DPS montrant les deux types de générateurs RF qui y sont disponibles.

Le deuxième générateur RF (à 13,56 MHz) dit « bias » est couplé de manière capacitive au porte substrat et donc polarise ce dernier par application d'une tension RF. La puissance délivrée appelée « puissance bias », qui permet de contrôler l'énergie des ions indépendamment de la puissance source et peut être réglée de 0 à 190 W. Les deux générateurs de puissance RF sont de fréquences différentes afin d'éviter tous phénomènes d'interférences, sachant que ces deux sources sont physiquement placées à une dizaine de centimètres l'une de l'autre. Les deux générateurs RF sont conçus de telle sorte que l'impédance de sortie soit égale à 50Ω . Ceci est réglé par les deux boîtes d'accord placées entre le générateur et le réacteur afin d'éviter qu'une grande partie de l'énergie radiofréquence ne soit réfléchi plutôt que d'être absorbée par le plasma. Au sein du réacteur, le substrat est fixé électro-statiquement sur le porte-substrat afin d'éviter tout problème de contamination. Ce porte-substrat permet également de maintenir les substrats à la température désirée (50°C dans notre cas) grâce à la circulation d'un liquide thermostaté. Les transferts d'énergie entre le porte-substrat et l'échantillon sont assurés par un

flux d'hélium dont la pression est ajustable (une pression minimale de 10 Torr est requise pour assurer un transfert thermique efficace). Le vide dans le réacteur DPS est assuré par un système de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire (2000 l/s) qui fournit un vide secondaire limite de 7×10^{-4} mTorr. Ainsi, même avec des débits de gaz élevés (environ 200 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*)), des pressions de l'ordre de quelques mTorr (2-120 mTorr) peuvent être atteintes. Une vanne motorisée, asservie automatiquement et située entre le réacteur et le groupe de pompage, permet de contrôler et garantir une pression constante dans le réacteur au cours du procédé.

3.3. Les différents paramètres du procédé

Un grand nombre de paramètres peut influencer les procédés de gravure plasma. Cependant, pour établir nos procédés à partir du réacteur DPS 5200, nous pouvons ajuster les quatre principaux paramètres suivants :

- La pression dans le réacteur (P : de 4 à 80 mTorr)
- La puissance source (P_{source} : de 0 à 2000 W) : injectée dans l'antenne RF, elle contrôle la densité des ions dans la chambre de gravure.
- La puissance bias (P_{bias} : de 0 à 190 W) : appliquée au substrat, elle contrôle l'énergie des ions bombardant la surface de la plaque.
- Le débit de gaz : les gaz disponibles dans le réacteur sont : Cl_2 , HBr, O_2 , N_2 , He- O_2 (30% d' O_2), CF_4 , SF_6 et Ar. Les débits sont exprimés en sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*).

L'influence de ces différents paramètres sera étudiée et présentée ultérieurement.

3.4. Les systèmes de détection de fin d'attaque

La plateforme Centura 5200 est équipée par plusieurs outils de diagnostic comme présenté dans le paragraphe II.2.3.1. L'outil utilisé durant cette thèse est le système de détection de fin d'attaque (DFA), appelé EyeD de Verity Instrument. Ce système combine des techniques d'émission optique et d'interférométrie qui nous permet de contrôler en temps réel la gravure et d'arrêter le procédé une fois que toutes les marches sont transférées dans le silicium et que la couche de résine est totalement éliminée. La DFA est composée d'un spectromètre auquel sont reliées deux fibres optiques, l'une véhiculant le signal de l'émission optique du plasma et l'autre celui de l'interféromètre (cf. Figure II.53).

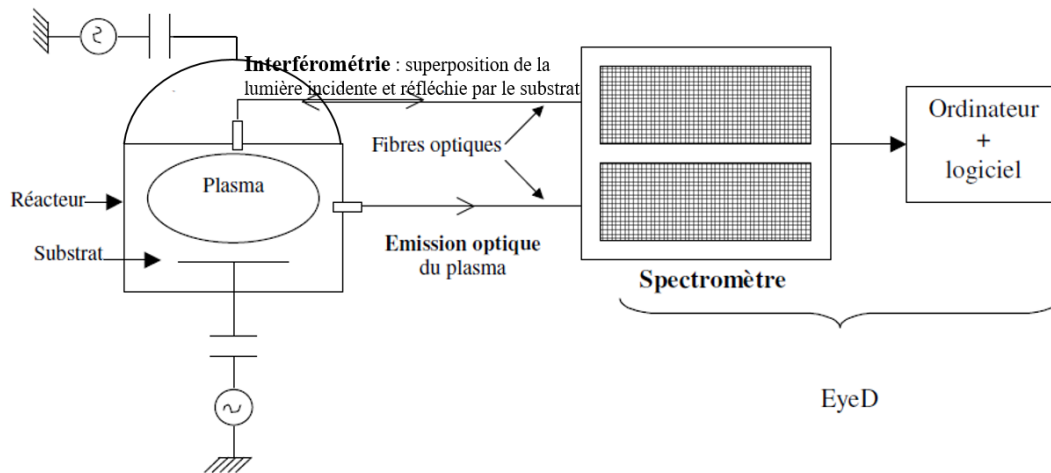


Figure II.53 : Principe de fonctionnement de DFA.

Le spectromètre est constitué de deux canaux permettant l'acquisition simultanée des signaux de l'émission optique et de l'interférométrie. Sur chaque canal, le signal lumineux passe par un réseau de diffraction qui permet de disperser les différentes longueurs d'onde du signal lumineux sur une caméra CDD (*Charged Coupled Device*). Cette caméra est constituée de 1024×62 pixels, les 1024 colonnes représentent chacune une longueur d'onde, et l'intensité lumineuse pour chaque longueur d'onde est comptabilisée sur les 62 pixels correspondants. Le spectromètre peut capter simultanément des longueurs d'onde de 200 à 800 nm, avec une résolution optique inférieure à 1,7 nm ($=1024 / (800-200)$).

L'émission optique est basée sur le fait que le plasma émet des radiations lumineuses lors de la désexcitation radiative des atomes ou des molécules présentes dans la phase gazeuse. Ainsi, grâce au logiciel associé au spectromètre, il est possible de suivre en temps réel l'évolution de l'intensité de plusieurs raies d'émission atomique ou moléculaire sélectionnées, n'existant que durant la gravure de la couche voulue. Par exemple, dans le cas des résines, on peut suivre les émissions correspondant aux espèces à base de CO à 483 nm. L'étude de l'émission optique plasma permet de déterminer quand une gravure est terminée mais elle ne donne aucune indication en temps réel concernant l'épaisseur qu'il reste à graver. Pour cela le système est complété par l'interférométrie qui apporte en temps réel l'information concernant l'épaisseur gravée. L'interférométrie consiste à envoyer une lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) en incidence normale sur la surface de l'échantillon. Le spectromètre enregistre un signal sinusoïdal représentant des interférences qui sont générées entre le faisceau réfléchi à la surface du matériau à graver (matériau A, d'indice optique n et d'épaisseur d) et celui réfléchi à l'interface du matériau sous-jacent (matériau B). Ainsi, l'intensité lumineuse peut être tracée en fonction de l'épaisseur d du matériau A sous forme d'une sinusoïde dont la période est proportionnelle à $\lambda/2n$. Cela signifie que pendant une période sinusoïdale, une épaisseur égale à $\lambda/2n$ a été gravée. Ainsi, la gravure est terminée lorsque le signal devient constant. La longueur d'onde dont le signal est suivi pendant la gravure est déterminée selon le matériau gravé puisqu'elle ne doit pas être absorbée par ce dernier. Dans notre cas, la gravure de la structure résine/silicium est suivie par les raies d'interférométrie à 254, 350 et 365 nm. Nous pouvons souligner que la détection de fin d'attaque a été utilisée au cours de la thèse afin de transférer les marches de la résine dans le silicium.

4. Transfert des marches dans le silicium

4.1. Préparation de l'échantillon

Dans cette étape, les échantillons d'une surface de 3 cm² obtenus par la lithographie sont placés sur des substrats Si 200 mm afin d'effectuer des gravures, suivies par différentes caractérisations. A noter que les échantillons sont assemblés sur leur plaque support avec une pâte thermique pour supprimer la résistance thermique de l'interface. Ainsi, la température est considérée comme étant la même pour les échantillons et la plaque de support de 200 mm de diamètre. Pour limiter les problèmes de pollution des parois par des espèces issues d'un précédent procédé plasma, la chambre doit être nettoyée avec un plasma approprié à base de SF₆/O₂ pour éviter les dérives de procédé et la formation de particules. En outre, la chimie du processus du plasma lorsqu'il traverse le tube en téflon jusqu'à la chambre de gravure peut être fortement influencée par la nature des parois. Ainsi, un protocole de conditionnement du réacteur est réalisé pour chaque gravure afin d'avoir des conditions de parois identiques et favoriser la reproductibilité des procédés. Ce protocole consiste à injecter au préalable dans le réacteur, un plasma identique à celui utilisé pour le processus de gravure pendant 60 secondes sur un substrat de Si sans motifs. Ensuite, la plaque à graver est transférée dans la chambre pour démarrer le procédé de gravure. Enfin, une étape de gravure « *stripping* » à base d'oxygène est réalisée pour enlever les résidus de résine, qui n'attaque pas le silicium.

4.2. Conditions expérimentales

La résine utilisée est principalement composée de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Pour une bonne gravure plasma, il faut choisir tout d'abord des gaz de gravure qui ont une bonne réactivité chimique aussi bien avec le polymère qu'avec le silicium. Depuis les années 80, il est prouvé que les résines peuvent être gravées par un plasma d'oxygène, qui est connu comme l'espèce la plus réactive vis-à-vis des chaînes carbonées. Cela conduit à la formation de produits de gravure volatils tels que H₂O, CO ou CO₂ en raison de l'oxydation du polymère. En outre, la gravure de silicium peut être réalisée par l'utilisation des gaz fluorés (CF₄ ou SF₆) comme montré dans la partie de gravure chimique [104]. Ces différentes approches ont été développées par de nombreux groupes pour transférer les motifs de résine dans le Si. Par exemple, Kim *et al.*[57], ont travaillé sur le développement d'un procédé technologique en niveaux de gris combinant la lithographie à niveaux de gris par faisceau électronique avec un procédé RIE optimisé. Ils ont obtenu un rapport de 1:1 entre les taux de gravure du silicium et de la résine en utilisant les gaz SF₆ et O₂. Cependant, dans leur étude, ils ont utilisé une résine PMMA qui n'est adaptée qu'à la lithographie par faisceau d'électrons. Par ailleurs, dans la microélectronique de nombreuses publications montrent l'utilisation de chimie HBr/Cl₂/O₂ pour une gravure de silicium et de la résine afin d'obtenir un profil de gravure anisotrope grâce à la formation des couches de passivations sur les flancs de la grille de silicium [111]. Une étude a été réalisée par Pargon *et al.*, montrant que les chimies, Cl₂/O₂ et HBr/O₂, modifient très peu la résine sur les flancs [112]. Ainsi, Cunge *et al.* ont utilisé un plasma à base de HBr/Cl₂/O₂ avec et sans CF₄ pour la gravure des grilles de silicium [113]. Ils ont étudié la nature des ions qui bombardent les parois du réacteur avec ce plasma et ont démontré que l'ajout de O₂ et de CF₄ aux gaz halogènes modifie profondément la charge des halogènes et des produits de gravure du silicium sur les parois du réacteur.

Au cours de nos travaux nous utiliserons les plasmas $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ et $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{He}-\text{O}_2$ afin de transférer les motifs générés dans la résine, dans le silicium avec une sélectivité la plus proche possible de 1. L'influence de différents paramètres du plasma (tels que le rapport de débit de gaz, la puissance bias et la pression) a été étudiée et l'ensemble est présenté dans la section suivante.

4.3. Etude de la chimie $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$

Nous avons d'abord utilisé les chimies décrites dans la littérature pour la gravure de silicium et de la résine. Ainsi, les conditions utilisées dans ce procédé sont les suivantes : 120 sccm HBr , 40 sccm Cl_2 , 10 sccm O_2 avec une puissance source (P_{source}) de 250 W, puissance bias (P_{bias}) de 120 W et une pression (P) de 4 mTorr. L'échantillon lithographié est constitué de 5 bandes dans la résine ma-P1225G diluée. Un temps de 434 s a été nécessaire pour graver l'épaisseur totale de résine et transférer toutes les marches, ce temps étant déterminé grâce à la détection de fin d'attaque par l'EyeD. La Figure II.54 présente le profil obtenu dans le silicium après la gravure, mesuré par le profilomètre.

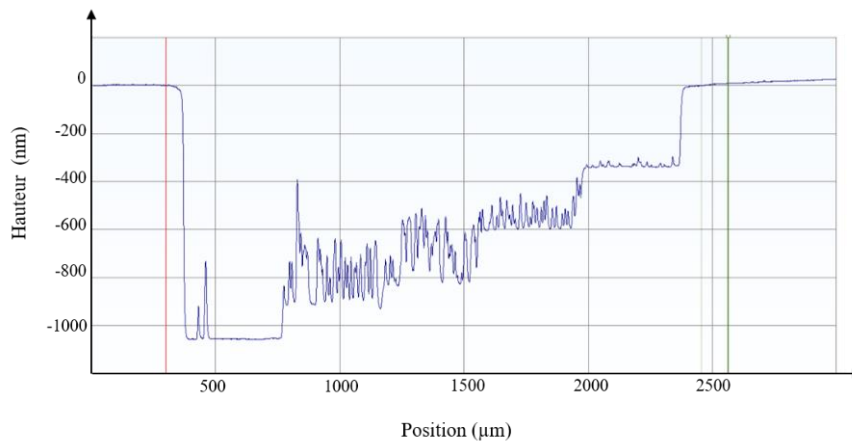


Figure II.54 : Le profil de 5 marches transférées dans le silicium en utilisant le plasma 120 $\text{HBr}/40 \text{Cl}_2/10 \text{O}_2$, 4 mTorr, 250 W source et 120 W bias.

Nous pouvons remarquer que le profil obtenu après gravure est très rugueux en raison du micromasquage induit sur la surface du Si. Ce "micromasking" est un phénomène qui apparaît au fond d'une structure gravée et qui se traduit par la présence d'herbage (de l'anglais « grass ») appelé également « *black-silicon* ». Ces micromasquages sont dus à une pulvérisation de produits de gravure peu volatils sur la surface à graver pendant le procédé. Ces microrésidus de masque se redéposent au cours de la gravure et protègent localement la surface, d'où l'apparition de rugosités pendant le temps de gravure restant. Ils peuvent aussi résulter d'une contamination provenant du masque ou des parois du réacteur en Al_2O_3 , ou une oxydation de la surface à graver par une concentration d'oxygène trop importante dans la phase gazeuse. Nous avons obtenu également des résultats similaires avec des micromasquages, en augmentant la pression à 10 mTorr ou en diminuant la puissance bias à 80 W. Ainsi, nous avons décidé de diluer l'oxygène avec un gaz inerte (He) (remplacer le gaz O_2 par $\text{He}-\text{O}_2$) pour diminuer la quantité d'oxygène afin de limiter les micromasquages.

4.4. Etude de la chimie HBr/Cl₂/He-O₂

Les conditions utilisées sont les suivantes : 120 sccm HBr, 40 sccm Cl₂, 5 sccm He-O₂ avec $P_{\text{source}} = 250 \text{ W}$, $P_{\text{bias}} = 120 \text{ W}$ et $P = 4 \text{ mTorr}$. La Figure II.55 est une combinaison de deux mesures : au-dessus est présentée l'image de microscopie optique de 10 bandes de l'échantillon présenté dans la Figure II.30 réalisée par le μPG101 avec différents rapports d'exposition de puissance et l'épaisseur de la résine développée correspondante, et au-dessous le profil obtenu après avoir gravé les motifs dans le silicium. A partir de ce profil, nous pouvons constater que la surface est beaucoup plus lisse, ce qui montre que le problème de micromasquage a été résolu en remplaçant l'O₂ par He-O₂. Nous pouvons voir également que le profilomètre a produit un meilleur résultat en mesurant dans le silicium. Le temps de gravure était de 534 s pour transférer les marches entières dans le Si. La sélectivité est calculée à partir de l'épaisseur développée dans la résine et de l'épaisseur gravée dans le silicium. Une valeur moyenne de sélectivité égale à 2,5 est obtenue pour toutes les marches. La reproductibilité de ce rapport a été éprouvée avec des dizaines d'échantillons. Ainsi, comme l'objectif était d'obtenir des marches de 50 nm de profondeur dans le silicium, nous avons étudié et optimisé les paramètres de gravure afin de réduire la sélectivité à 1 et d'utiliser des marches de 50 nm dans la résine.

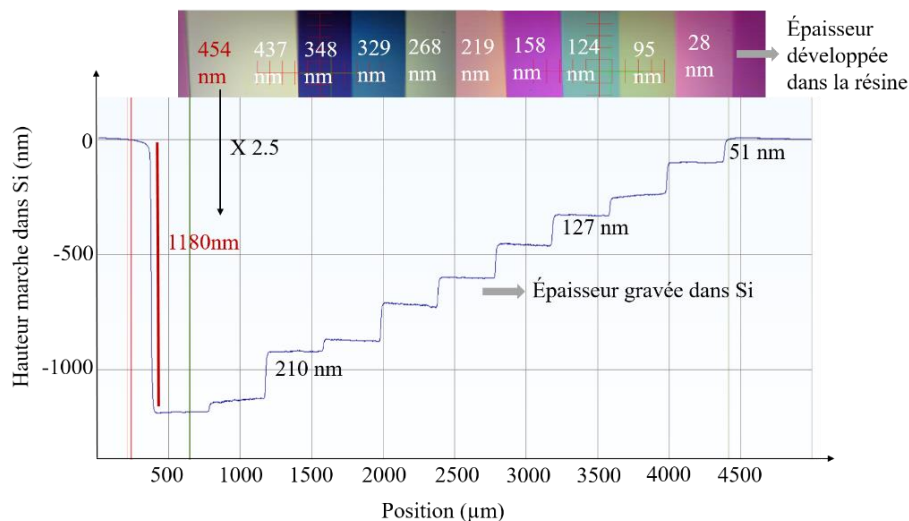


Figure II.55 : Hauteurs (en nm) et image de microscopie optique de 10 bandes de 400 μm de large structurées dans la résine à différentes profondeurs et le profil correspondant obtenu en gravant ces motifs de résine dans le silicium.

Plusieurs études ont été faites pour évaluer l'influence de chaque paramètre sur la gravure et donc diminuer la sélectivité. L'approche expérimentale a consisté à faire varier les valeurs des paramètres de gravure autour de leurs valeurs cibles :

- Influence de débit de gaz : 10 sccm au lieu de 5 sccm pour le He-O₂.
- Influence de la pression : 10 mTorr et 20 mTorr à la place de 4 mTorr.
- Influence de la puissance bias : 60, 80, 100, 110, 130 et 140 W au lieu de 120 W.

Les résultats obtenus après ces modifications montrent que nous avons toujours une sélectivité égale à 2,5. Des mesures AFM ont été réalisées pour déterminer la rugosité de la surface du silicium exposé aux différentes puissances bias. La Figure II.56 montre une image AFM (5x5 μm) de la surface de silicium gravée avec une puissance bias de 120W. La rugosité de la

surface est de 4,19 nm pour 60 W Bias, 3,3 nm pour 80 W bias et 2,86 nm pour 120 W bias. Cela veut dire qu'une puissance bias plus élevée permet d'augmenter le bombardement ionique et ainsi contribuer à lisser la surface. Notons que l'aspect poli optique (c'est-à-dire très faible rugosité) est requis pour que les marches fonctionnent comme des interféromètres de Fabry-Perot.

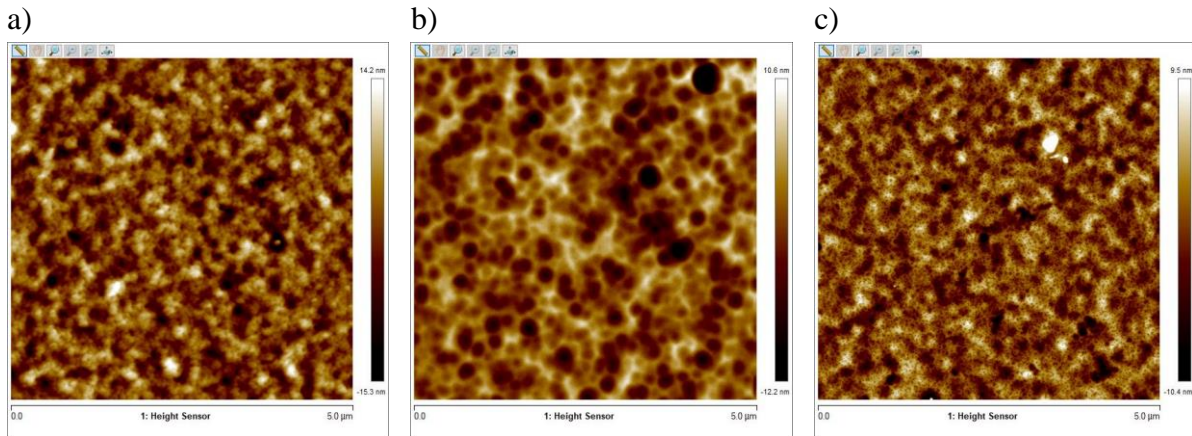


Figure II.56 : Image AFM de la surface de silicium gravé avec une chimie HBr/Cl₂/He-O₂ et une puissance bias de a) 60 W, b) 80 W et c) 120 W.

Suite à ces résultats, nous avons décidé de conserver une puissance bias de 120 W (120 sccm HBr, 40 sccm Cl₂, 5 He-O₂ avec P_{source} = 250 W et P = 4 mTorr) en raison de sa reproductibilité.

4.5. Résultat final

Avec le procédé retenu, la sélectivité est de 2,5, ce qui signifie qu'il est nécessaire de réaliser des marches de 20 nm dans la résine pour obtenir des marches de 50 nm dans le silicium. Nous avons déjà vu dans la partie lithographie que nous sommes capables de réaliser une telle résolution verticale dans la résine. L'échantillon illustré sur la Figure II.39 réalisé par le µPG101 au niveau de la lithographie a été gravé pendant une durée de 455 s afin de transférer les 10 marches générées dans la résine en utilisant le procédé de gravure initial (120 sccm HBr, 40 sccm Cl₂, 5 He-O₂ avec P_{source} = 250 W, P_{bias} = 120 W et P = 4 mTorr) (cf. Figure II.57). Nous pouvons remarquer sur le profil obtenu après gravure qu'avec une sélectivité de 2,5 et des marches de 20 nm dans la résine nous sommes capables de réaliser des marches de 50 nm dans le silicium, mais que leur contrôle est limité par le manque de contrôle au niveau de la lithographie, ainsi qu'évoqué à la fin de la partie précédente.

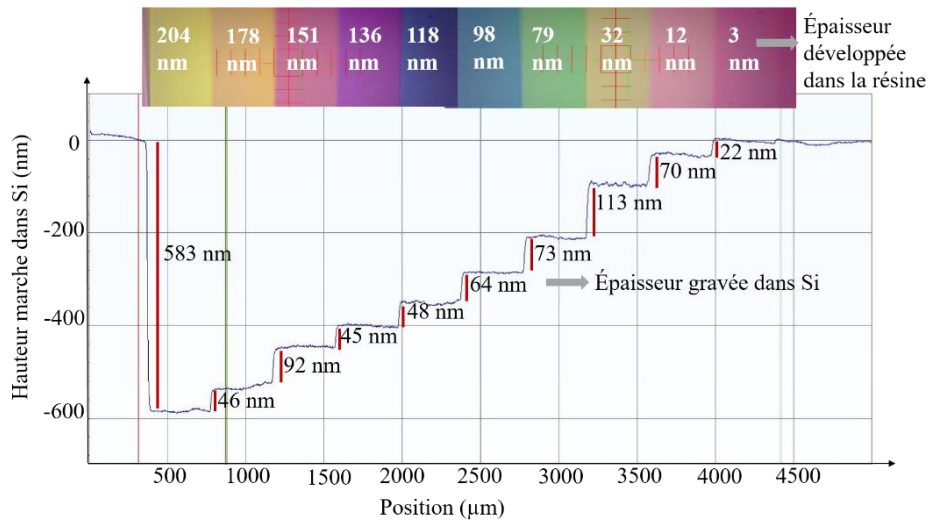


Figure II.57 : Hauteurs (en nm) et image de microscopie optique de 10 bandes structurées dans la résine et le profil correspondant obtenu en gravant ces motifs de résine dans le silicium avec le procédé de gravure $HBr/Cl_2/He-O_2$ initial.

Enfin, des marches mieux contrôlées à 20 nm dans la résine, en utilisant la lithographie à base de DMD, et 50 nm dans le silicium grâce à ce procédé de gravure seront présentées dans le Chapitre IV (section IV.2).

II.3. Conclusion

Ce chapitre est dédié à la fabrication de la lame interférométrique. Dans cette étude, nous avons abordé la question de la réalisation d'une structure en forme d'escalier en une seule étape de lithographie et du transfert ultérieur du motif dans le silicium par gravure plasma. En ce qui concerne l'étape de lithographie, nous avons développé un procédé UV en niveaux de gris pour la réalisation de motifs sur une grande surface dans une résine positive avec une très haute résolution verticale. Ce procédé consiste en une modulation de la dose d'exposition à l'aide d'un faisceau laser à puissance variable ou d'un système à base de micro-miroirs, ce qui permet d'obtenir des zones de résine partiellement exposées et développées. Nous avons développé plusieurs procédés de caractérisation pour mesurer la hauteur des marches dans la résine. Afin de diminuer la pente de la courbe de contraste, nous avons étudié l'impact de deux recuits : *soft bake* (SB) et *post exposure bake* (PEB). Ensuite, nous avons présenté un processus de gravure plasma pour transférer les motifs dans le silicium. Ce processus est guidé par le contrôle des vitesses de gravure de la résine et du substrat de silicium de sorte que les structures souhaitées soient transférées dans le substrat en tenant compte de la sélectivité. Ainsi, en combinant une lithographie avec un recuit SB à 130°C et un processus de gravure avec une sélectivité de 2,5, des marches de 20 nm dans la résine et des marches de 50 nm dans le silicium ont été obtenues, comme requis pour le composant NanoCarb.

Nous avons démontré qu'il est possible de mieux contrôler les marches et d'atteindre une résolution verticale de l'ordre de 10 nm avec un procédé de lithographie UV en niveaux de gris basé sur le système de DMD, ce qui n'avait jamais été présenté. L'obtention d'une telle résolution verticale dans des bandes de silicium en utilisant une seule étape de lithographie en niveaux de gris et de gravure au plasma est non seulement un grand succès pour le projet, mais

démontre également la possibilité d'autres applications lithographiques. Cependant, il faudrait disposer d'outils de lithographie plus performants, de type industriel pour un transfert de cette technologie hors du milieu académique et la réalisation de composants NanoCarb utilisables pour le domaine spatial.

Chapitre III. Réalisation d'un filtre interférentiel

Ce chapitre est consacré à la modélisation et à la fabrication d'un filtre interférentiel dans le SWIR, qui sera au final déposé en face arrière de la lame interférométrique à base de marches. L'objectif de ce filtre est de ne laisser passer que la lumière qui se trouve dans la bande spectrale d'intérêt, la bande d'absorption du CO₂ autour de 1608 nm. La première partie de ce chapitre présente les différentes structures d'un filtre optique, ainsi qu'une bibliographie des matériaux et techniques de dépôt utilisés pour les couches minces. La deuxième partie a pour but de décrire le logiciel OpenFilters utilisé au cours de cette thèse pour modéliser le filtre. Cette partie vise également à présenter les différentes études réalisées afin d'optimiser le filtre répondant au cahier des charges du projet. Enfin, la dernière partie détaille la technique de dépôt utilisée ainsi que l'outil de caractérisation adopté pour qualifier les performances optiques des différents filtres réalisés.

III.1. Etat de l'art sur les filtres optiques et leur fabrication

Les filtres optiques multicouches basés sur un effet d'interférences sont des composants optiques bien connus et sont insérés dans divers systèmes optiques utilisés dans de nombreux domaines applicatifs tels que le domaine médical [114], le domaine de la défense et le domaine industriel [115,116]. Dans ce dernier, il existe de nombreuses applications qui nécessitent l'utilisation de composants optiques spécifiques. Pour les applications de détection, de quantification ou d'identification, il est nécessaire d'avoir des optiques qui sélectionnent les bandes spectrales UV, Visible ou MIR (moyen infrarouge) d'intérêt. Des filtres spectraux de sélection sur des largeurs de bande de longueurs d'onde très étroites (quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) sont exigés pour les applications de télécommunications. Ce type de filtre est obtenu par l'alternance de couches minces (dont le nombre peut aller de quelques-unes à quelques centaines de couches) d'épaisseur nanométrique ou micrométrique de matériaux à haut et à bas indice sur un substrat. Ces filtres permettent de contrôler les propriétés spectrales de la lumière transmise ou réfléchiée grâce à un phénomène d'interférences. Ainsi, un grand nombre de fonctions spectrales différentes peut être obtenu suite à des combinaisons de matériaux et d'épaisseurs [117], telles que : filtres passe-haut, filtres passe-bas, filtres coupe-bande, séparateurs de faisceaux (polarisés ou non), miroirs, antireflets, filtres passe-bande, etc.

Afin de pouvoir introduire le formalisme permettant le calcul des performances d'empilement de couches minces optiques et ainsi la fabrication d'un filtre optique, nous allons tout d'abord dans cette partie nous pencher sur le phénomène d'interférences. Ensuite, nous allons expliciter les différents filtres optiques réalisables et présenter les matériaux qui les constituent.

1. Phénomène d'interférences

Le rappel de quelques principes et relations physiques est nécessaire pour mieux comprendre ce qu'est un filtre optique interférentiel. Un empilement de couches minces est une succession de couches minces de matériaux d'indices optiques différents. La Figure III.1 illustre un empilement de p couches minces déposées sur un substrat d'indice optique n_s . Considérons les milieux et couches déposées homogènes et isotropes. Le milieu incident par lequel arrive le faisceau d'illumination est nommé superstrat et a un indice de réfraction n_0 . Chacune des couches de l'empilement est décrite par son indice de réfraction et par son épaisseur.

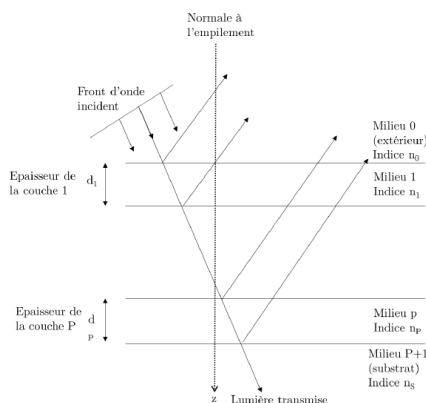


Figure III.1 : Représentation schématique du principe d'interférences dans un multicouche.

L'amplitude de la lumière réfléchi à l'interface de deux milieux d'indices de réfraction différents, comme dans cet empilement, est donnée par :

$$r = \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \quad (\text{III.1})$$

avec ρ est le ration des indices de réfraction des deux milieux. La phase de réflexion doit également être prise en compte afin de discuter des interférences. En incidence normale, elle est égale à 180° si la réflexion se fait à partir d'un milieu à bas indice vers un milieu à haut indice alors qu'elle est égale à 0° si la réflexion se fait à partir d'un milieu à haut indice vers un milieu à bas indice. Ainsi, lorsqu'un faisceau arrive à nouveau à l'interface entre deux milieux d'indice différent, il donne lieu à de nouveaux faisceaux par réflexion, déphasés ou non. Ces derniers, vont se combiner avec les faisceaux qui se propageant dans les couches et permet de produire un ensemble de phénomène d'interférences. Les faisceaux interfèrent de manière destructive ou constructive, lorsque la différence de phase des faisceaux est respectivement de 180° ou 0° (ou 360° ou modulo 2π).

2. Notions générales sur les composants optiques multicouches

Comme mentionné précédemment, un filtre optique multicouche est constitué de la superposition des couches minces de matériaux d'indices optiques différents comme illustré sur la Figure III.2. Ces empilements de couches minces vont mettre en forme le spectre du faisceau lumineux qui les traverse, en fonction de leur composition et leur structure. Cette mise en forme du spectre lumineux est appelée fonction optique ou fonction de filtrage.

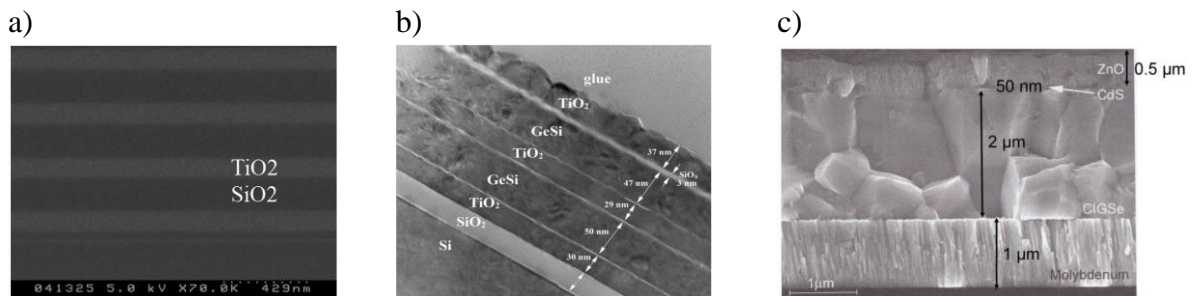


Figure III.2 : Exemple d'empilement a) de couches minces de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [118], b) de couches minces de $(\text{TiO}_2/(\text{GeSi}/\text{TiO}_2)_2/\text{SiO}_2/\text{Si})$ [119], et c) dans une cellule photovoltaïque en chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2(\text{ClGSe})$ [120].

Ainsi, afin de simuler la réponse optique, il est indispensable de savoir quelles sont les caractéristiques optiques des matériaux déposés en fonction de la longueur d'onde λ , et donc de connaître les lois de dispersion de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ de chacune des couches minces. Dans un empilement, les couches minces superposées doivent être d'indice de réfraction différent. La plupart des cas dans la littérature privilégient la structure la plus simple qui est l'alternance du couple de matériaux de haut indice et de bas indice, ces couches minces étant de type « quart d'onde ». Ces couches quart d'onde sont les briques de base pour la réalisation des fonctions optiques par empilement interférentiel. Leur épaisseur optique est définie par le quart de la longueur d'onde de centrage λ_0 , qui est différente de la longueur d'onde dans le vide, et peut donc s'écrire par la formule suivante :

$$n(\lambda_0)e = \frac{\lambda_0}{4} \quad (\text{III.2})$$

Une interférence constructive ou destructive se produit alors à la longueur d'onde de centrage λ_0 . Les couches quart d'onde sont généralement désignées par H pour les matériaux à haut indice et B pour les matériaux à bas indice. La combinaison de deux couches quart d'onde ($2H$ ou $2B$) est désignée comme une couche « demi-onde » et correspond à une couche absente à la longueur d'onde λ_0 . Ainsi, cette couche ne modifie pas le coefficient de transmission ou de réflexion à cette longueur d'onde.

Par ailleurs, la périodicité q de l'empilement du nombre de bicouches HB ou BH a une influence directe sur la réponse spectrale. En augmentant le nombre de bicouches qui constituent le milieu stratifié, on augmente l'épaisseur physique que le faisceau lumineux doit traverser, ainsi que la transmission ou la réflexion de la réponse spectrale ciblée à la longueur d'onde de centrage du filtre optique λ_0 . Cette augmentation du nombre de couches minces sera plus gênante qu'efficace dans certains cas, car tend à augmenter l'absorption du filtre. Un autre effet à considérer lors de la conception du filtre optique est d'avoir un contraste d'indice de réfraction δn entre les deux couches minces H et B qui soit important. En effet, plus la différence d'indice de réfraction entre les deux matériaux est importante, plus les réflexions aux interfaces de l'empilement sont grandes. Ainsi, avec un fort contraste d'indice de réfraction δn , nous cherchons à maximiser l'effet d'interférences à la longueur d'onde de centrage λ_0 ainsi que la largeur de bande passante normalisée accessible du filtre optique.

3. Différentes structures de filtre interférentiel

Il existe plusieurs structures multicouches ayant des fonctions optiques différentes. En particulier, les miroirs diélectriques quart d'onde, les filtres optiques antireflets et les filtres passe-bande étroits (Fabry-Perot), que nous présenterons dans le paragraphe suivant.

3.1. Filtre de type quart d'onde

Ce filtre appelé couramment miroir diélectrique quart d'onde ou miroir de Bragg est composé d'un empilement périodique de couches minces diélectriques quart d'onde de matériaux de haut et de bas indice. Ainsi, l'épaisseur physique e de chaque couche est donnée par l'équation (III.2). Le miroir permet de générer des interférences constructives à la longueur de centrage λ_0 . De plus, cette structure produit un effet large bande, ce qui permet de créer un coefficient de réflexion élevé sur une large gamme spectrale. Cet intervalle est désigné comme la bande de réflexion du miroir et dépend de la longueur d'onde de centrage du miroir et du contraste d'indice des matériaux du miroir. Le miroir quart d'onde est habituellement noté par M^q pour simplifier sa formule analytique où q correspond au nombre de bicouches de l'empilement. Ce dernier a un impact important sur la valeur du coefficient de réflexion maximal atteint même s'il dépend aussi du contraste d'indices de ces matériaux. Un exemple présenté dans la Figure III.3 montre l'impact du nombre de bicouches et l'effet du contraste d'indice sur les propriétés spectrales d'un miroir quart d'onde centré à $\lambda_0=550$ nm. Il est constitué de 3, 5 ou 10 bicouches alternées de haut indice n_H variable au voisinage de 2,2 et de bas indice n_B égal à 1,45. Le coefficient de réflexion atteint sa valeur maximale à la longueur d'onde de centrage du miroir.

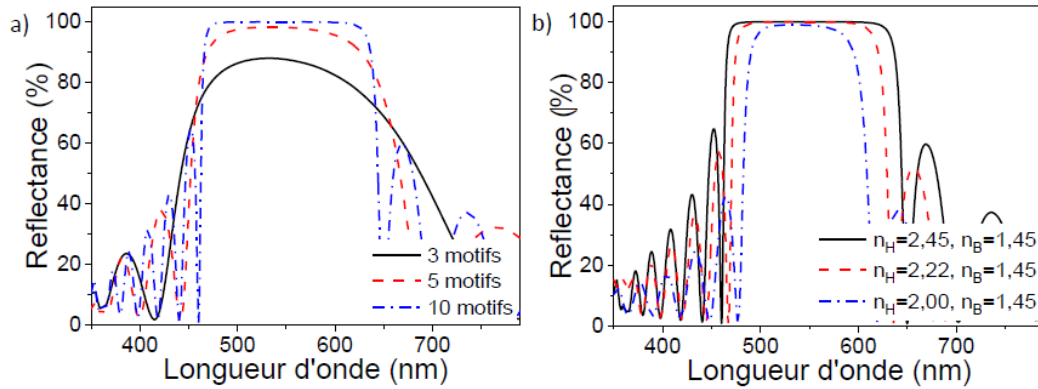


Figure III.3 : a) L'impact du nombre de bicouches (motifs) sur les propriétés spectrales de la structure pour un couple de matériau ($n_H = 2,4$ et $n_B = 1,45$) et b) l'effet du contraste d'indice δn pour 8 bicouches obtenus par simulation [121].

Nous pouvons remarquer que la réflexion à la longueur d'onde de centrage augmente avec le nombre de bicouches et tend vers 1 (cf. Figure III.3a). De plus, d'après la Figure III.3b) nous pouvons voir que plus le contraste d'indice δn entre n_H et n_B est grand, plus le coefficient de réflexion sera proche de 1 et plus la largeur de la bande passante normalisée sera grande. Le miroir quart d'onde est une solution optimale pour obtenir la plus haute réflexion avec le plus petit nombre de couches.

3.2. Filtre de type antireflet

La structure antireflet est fondée sur le phénomène d'interférences afin de minimiser, voire d'annuler, le coefficient de réflexion sur une bande de longueur d'onde. Ainsi, toute la lumière incidente doit être transmise par le filtre, $R=0$ et $T=1$. Pour atteindre cet objectif, le gradient d'indice entre le substrat n_s et le superstrat n_o (air, eau,...) doit être faible. La Figure III.4 montre qu'il est possible d'utiliser une unique couche mince avec un indice de réfraction décroissant continûment en modifiant sa structure ou sa densité (pores, orientation prédéfinie, etc.). Cette structure du gradient d'indice de réfraction peut aussi être approchée par l'empilement antireflet dû à l'empilement en couches des matériaux. Dans ce cas, l'empilement doit être susceptible de générer un déphasage de réflexion de 180° (paragraphe III.1.1) et de produire deux faisceaux réfléchis d'amplitude égale. La combinaison de ces deux et le déphasage de 180° donne alors lieu à un phénomène d'interférence destructive totale pour le domaine de longueurs d'onde qui remplit ces conditions, contrairement au miroir diélectrique quart d'onde.

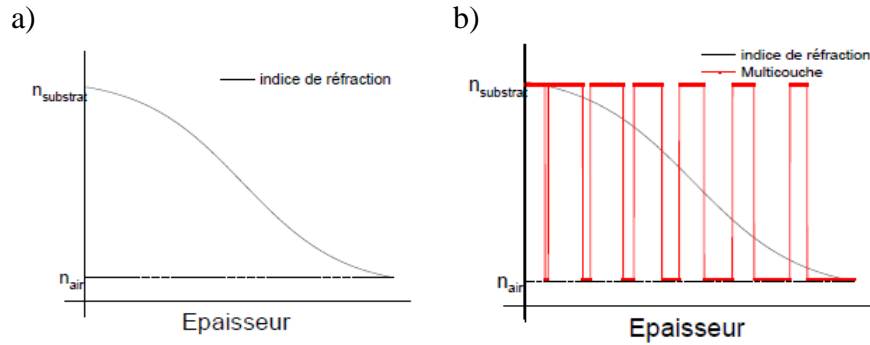


Figure III.4 : a) Gradient d'indice idéal dans une couche antireflet et b) Gradient d'indice équivalent par alternance de couches minces d'indices haut et bas [121].

La structure antireflet existe en plusieurs types : antireflet monochromatique, antireflet commun et antireflet à large bande qui se distinguent selon leurs fonctions optiques spécifiques. L'antireflet monochromatique correspond à l'antireflet qui est effectif à une longueur d'onde λ_0 donnée. L'antireflet est nommé commun lorsqu'il transmet sur une bande spectrale proche de la largeur de la bande passante normalisée du couple de matériaux *HB*. Enfin, l'antireflet est dit à large bande lorsqu'il est efficace sur une largeur de la bande passante normalisée qui est supérieure à la largeur de la bande passante normalisée du couple de matériaux *HB*. Cependant, une réflexion nulle à une longueur d'onde donnée est réalisable lorsque la structure est antireflet monochromatique, constituée d'une seule couche mince ayant une épaisseur et un indice de réflexion bien définis. Cette structure est parfaite et réduite mais nécessite que l'indice de la couche mince soit intermédiaire entre celui du milieu incident et celui de substrat, et donc égal à $\sqrt{n_0 n_s}$. Cette formule se résulte à partir de l'équation suivante :

$$\frac{1 - n_0/n_1}{1 + n_0/n_1} = \frac{1 - n_1/n_s}{1 + n_1/n_s} \quad (\text{III. 3})$$

en considérant que l'amplitude réfléchi par la première interface est égale à celle de la seconde interface. La réalisation de ce type de structures est cependant difficile, spécifiquement dans le domaine Vis-NIR car elle exige un très large choix de matériaux avec une grande variété d'indices de réfraction. Cette limitation a motivé de nombreux travaux sur des couches poreuses (antireflet en Silicium poreux [122], Germanium poreux [123], etc.) ou des couches minces nanostructurées sur la face du substrat (technique d'auto-assemblage [124] ou nano-impression [125]).

3.3. Filtre passe-bande étroit ou Fabry-Perot

Les paramètres les plus importants pour un filtre passe-bande sont sa longueur d'onde de centrage et sa largeur de bande. Pour obtenir cette fonction de filtrage, il existe plusieurs approches. La première consiste à combiner des filtres passe-bas et passe-haut, mais pour les filtres très étroits, cette solution est rarement utilisée car elle nécessite un centrage précis de chaque filtre et l'utilisation d'un très grand nombre de couches. L'approche la plus connue pour la réalisation de filtres à bande passante étroite consiste en une structure de cavité Fabry-Perot. Cette dernière permet de garantir le centrage et la largeur spectrale avec une excellente précision. La structure de Fabry-Perot est constituée de deux miroirs quarts d'onde qui sont séparés par une couche demi-onde (cavité). Ainsi, la lumière incidente sur cette cavité va subir

un ensemble de réflexions multiples au niveau des deux miroirs, ce qui permet de générer, par interférences multiples, un phénomène de résonance qui va aboutir à la transmission d'une fine bande spectrale pour laquelle l'interférence est produite de manière constructive.

Cette structure en couche minces est de la forme suivante : Air/ M^q $2kH$ M^q /substrat ou Air/ M^q $2kB$ M^q /substrat, où k est un nombre entier (ordre de multiplicité d'une couche demi-onde). Ainsi, pour garantir une transmission unitaire à la longueur d'onde de centrage, le nombre de couches pour les deux miroirs est le même. La cavité peut être constituée d'un matériau à haut ou bas indice. Ce choix va influencer la réponse spectrale. L'utilisation d'un matériau haut indice pour la cavité permet de minimiser la dépendance angulaire du filtre et donc obtenir une meilleure tolérance à la déviation angulaire du faisceau lumineux incident par rapport à la normale à l'empilement. En revanche, l'utilisation d'un matériau bas indice permet de garantir une transmission maximale à la résonance. En outre, la variation de l'épaisseur de la cavité et/ou le facteur de réflexion des miroirs en modifiant leur nombre de couches, permet d'adapter le filtre aux spécifications initiales, notamment en termes de largeur de bande, et influence également le niveau de réjection du filtre. Ainsi, pour obtenir une valeur maximale de la transmission à la longueur d'onde de centrage, l'épaisseur de la cavité est donnée par (en tenant compte des déphasages de réflexion des miroirs égaux à 0) :

$$\frac{4\pi n(\lambda_0)e}{\lambda_0} = 2k\pi \quad (\text{III.4})$$

Ce qui donne :

$$n(\lambda_0)e = k \frac{\lambda_0}{2} \quad (\text{III.5})$$

La Figure III.5 illustre le spectre de transmission et réflexion obtenu pour un filtre Fabry-Perot ayant la forme suivante Air/ M_5 $2B$ M_5 /substrat, conçue à une longueur d'onde de centrage de 1000 nm. Le filtre a une réjection dans la bande de réflexion des miroirs sauf autour de la longueur d'onde de centrage pour laquelle le filtre est passant.

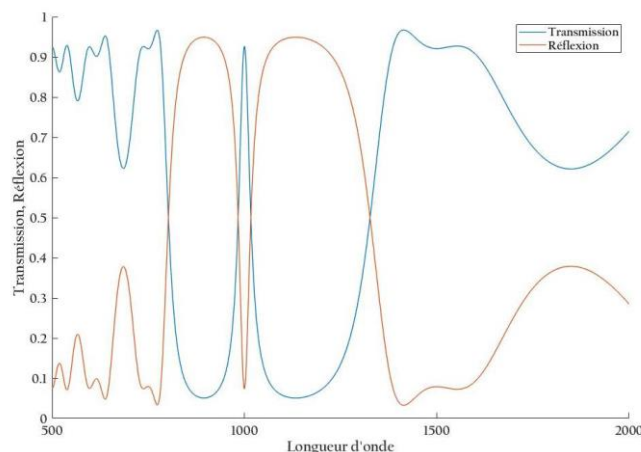


Figure III.5 : Spectre de transmission et réflexion d'une cavité Fabry-Perot de la forme suivante : Air/ M_5 $2B$ M_5 /substrat avec $n_H = 2,2$, $n_B = 1,45$ et $n_s = 1,52$ [126].

Dans la plupart des cas, il est possible de réaliser des filtres passe-bande multi-cavités, constitués par la juxtaposition de plusieurs cavités de Fabry-Perot. Ceci est dû au fait que la bande de réjection délimitée par les miroirs n'est pas assez large pour les applications souhaitées (transmission d'une seule longueur d'onde laser, multi bande pour les télécommunications ou détection de l'émission d'une molécule). Néanmoins, plus il y a de cavités, plus les flancs du filtre sont raides, la bande passante restant approximativement constante [117]. La réalisation de tels filtres optiques multicouches nécessite des procédés de dépôt très fiables et doit être la plus stable possible pour garantir une qualité optimale du composant optique. Ainsi, les machines de dépôt doivent être robustes afin de permettre de reproduire trois ou quatre fois la même cavité de Fabry-Perot à partir d'une à plus de vingt couches minces, les unes après les autres.

Au cours de cette thèse, le filtre a pour but de ne laisser passer que la lumière qui est dans la bande spectrale d'intérêt : par exemple, pour la caméra NanoCarb-CO₂, on veut se limiter à la bande [6203 ; 6228] cm⁻¹. Il s'agit donc d'un filtre passe-bande étroit, car on se limite à la zone où la signature de ce gaz est à la période ciblée.

4. Matériaux des couches minces

Plusieurs types de matériaux sont utilisés pour réaliser des empilements de couches minces optiques et peuvent être choisis selon leur composition et leur domaine spectral de transparence. Ce dernier critère est important car il détermine les longueurs d'onde où les matériaux sont transparents ou, au pire, faiblement absorbants. D'autres critères à prendre en compte sont les qualités optiques et mécaniques des matériaux, les pertes optiques des matériaux en couches minces qui sont liées à la structure des matériaux, ainsi que les pertes optiques de l'empilement des couches minces qui sont dues à la contamination aux interfaces entre chaque couche. Enfin, la réalisation de la couche mince ou l'empilement de couches minces constitue l'une des principales difficultés, car elle est aussi complexe que le nombre de paramètres qui influencent un dépôt de couche mince ou la couche mince elle-même. La Figure III.6 affiche les bandes de transparence de quatre familles de matériaux (les oxydes, les fluorures, les sulfures et les semi-conducteurs) utilisés couramment pour fabriquer des filtres optiques entre 0,3 μm et 15 μm. Le domaine de transparence et l'indice de réfraction sont deux critères de sélection majeurs lors de la réalisation du filtre optique multicouche.

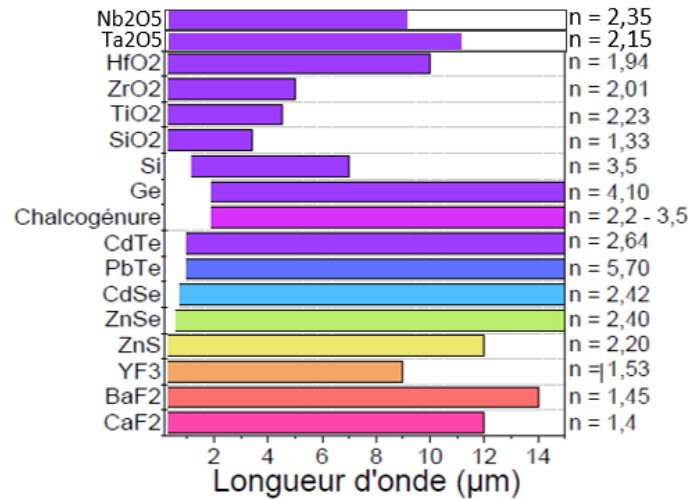


Figure III.6 : Bande de transparence des matériaux généralement utilisés pour fabriquer des filtres optiques et l'indice de réfraction correspondant [121].

Ci-dessous, nous ne détaillons que les deux premières familles, les oxydes et les semi-conducteurs, car elles ont été utilisées dans ce travail de thèse.

4.1. Les oxydes

Parmi les oxydes les plus couramment utilisés dans la réalisation d'empilements de couches minces pour des applications optiques, on retrouve bien évidemment la silice (ou dioxyde de silicium, de formule SiO_2), qui reste un choix quasi obligé en termes de matériau bas indice, $n \sim 1,47$ à 600 nm. Il est largement utilisé dans la fabrication de filtres optiques multicouches dans la gamme spectrale de 0,2 μm à 3 μm , et également utilisé dans les fibres optiques des télécommunications en raison de sa grande transparence. Les constantes optiques, indice de réfraction n et coefficient de d'extinction k , standards du SiO_2 déposé avec une assistance plasma sont présentés dans la Figure III.7.

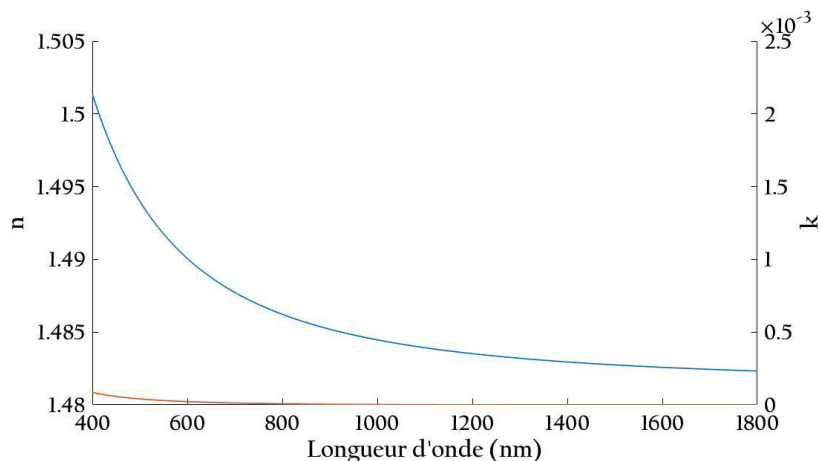


Figure III.7 : Dépendance spectrale de la partie réelle n (en bleu) et la partie imaginaire k (en rouge) de l'indice N pour une couche de SiO_2 déposée avec assistance plasma [126].

Grâce à son large usage en tant que matériau à faible indice, le SiO_2 bénéficie d'une riche liste de références bibliographiques quel que soit le procédé de dépôt utilisé. La nature de ce dernier

est en effet un facteur essentiel dans l'analyse et la compréhension des caractéristiques physiques et optiques de la couche mince. Ainsi, en fonction du procédé de dépôt (évaporation sous vide classique [127], évaporation assistée par plasma et/ou faisceau d'ions [128–130], pulvérisation [131,132]), la densité du matériau augmentera avec l'énergie des atomes à condenser et l'efficacité des moyens de croissance (température du substrat, température de recuit sous vide, gaz réactif, assistance ionique pour la compaction, etc...).

Pour les oxydes à haut indice, le pentoxyde de tantale (Ta_2O_5) avec un indice de 2,15 a été utilisé. Alexandre Joerg a exploré au cours de sa thèse à l'université d'Aix Marseille [133], la réalisation de filtres optiques interférentiels à bande étroite de type Fabry Perot en utilisant le couple de matériaux Ta_2O_5/SiO_2 . Ce filtre est donc composé de deux miroirs à 5 couches quart d'onde ($Ta_2O_5(H)/SiO_2(B)$) et d'une cavité (C) en AMTIR-1 ($Ge_{33}As_{12}Se_{55}$) deux fois demi-onde avec le design suivant : *Air/HBHBH/4C/HBHBH/Substrat*. La Figure III.8a montre que le filtre est centré à 864 nm avec une transmission maximale de 83,6% et une largeur à mi-hauteur de 40 nm. Néanmoins, lorsque le filtre a été exposé à une diode laser centrée à 808 nm, la longueur d'onde de centrage du filtre se décale vers les longueurs d'onde plus courtes (flèche noire) en fonction du temps d'exposition. Ceci est dû au fait que sous l'action de la lumière et par l'effet photo-induit, l'indice de réfraction du matériau de la cavité diminue et l'épaisseur optique du filtre diminue.

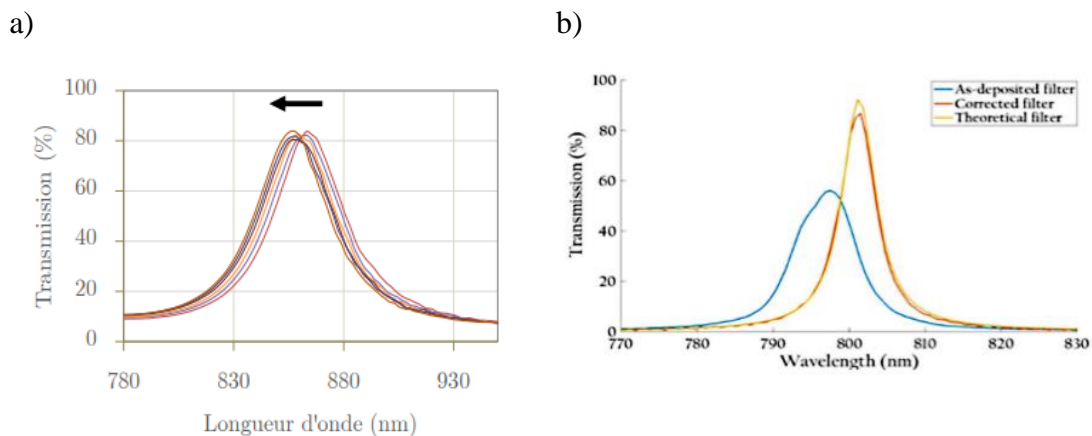


Figure III.8 : Dépendance spectrale de la transmission du filtre passe-bande étroit réalisée par a) ($Ta_2O_5(H)/SiO_2(B)$) et d'une cavité en AMTIR-1 ($Ge_{33}As_{12}Se_{55}$) [133] et b) $Ta_2O_5(H)/SiO_2(B)$ et une cavité de As_2S_3 [134].

Le Ta_2O_5 a récemment été supplanté par le pentoxyde de niobium (Nb_2O_5) grâce à son indice plus élevé ($n \sim 2,35$) et sans avoir les difficultés de mise en œuvre du dioxyde de titane TiO_2 . Ce dernier est considéré comme un matériau à indice élevée de 2,4 et utilisé pour fabriquer des filtres optiques dans le visible et le proche infrarouge. Il possède trois structures cristallines bien souvent obtenues lors d'un dépôt en couche mince, la structure amorphe, anatase (tétraogonal de type I) et la structure rutile (tétraogonal de type P). Maîtriser la structure déposée est un défi car elles ont des propriétés optiques très différentes, avec un indice de réfraction de 2,05, 2,75 et 2,6 pour l'amorphe, le rutile et l'anatase respectivement [135]. Bourgade et *al.* [134], ont réalisé un filtre passe-bande étroit centré à 800 nm, avec un couple de matériaux de $Ta_2O_5(H)/SiO_2(B)$ et une cavité à base de matériau photosensible As_2S_3 , et qui a la formule suivante : $(HB)_4 / 4 C / (BH)_4$ (cf. Figure III.8b). En outre, ils ont montré que l'utilisation de ces

couches photosensibles d'As₂S₃ comme une cavité a permis de corriger, après dépôt, la non-uniformité locale des filtres passe-bande étroits (cf. Figure III.8b). Cela peut se faire en exposant le filtre par une source LED avec une densité d'énergie spécifique, ce qui permet de modifier localement l'indice de réfraction d'amplitude relative égale et de signe opposé à la variation d'épaisseur. Fan et al. [118], ont montré la possibilité de réaliser un filtre de 42 multicouches de TiO₂/SiO₂ dans le domaine visible et ils ont exploré une méthode pour briser la structure cristalline du TiO₂ afin d'éliminer la granularité dans les couches de ce matériau. Cependant, on constate que l'utilisation de ces matériaux (Ta₂O₅, Nb₂O₅ et TiO₂) pour des fonctions optiques nécessite un grand nombre de couches avec une architecture complexe et qu'ils sont principalement utilisés pour la fabrication des filtres dans le domaine visible. La possibilité d'ajuster leurs performances après dépôt est un atout supplémentaire pour une meilleure compréhension mais ne reste néanmoins pas facile à implémenter pour certaines applications.

Il convient également de mentionner le dioxyde d'hafnium HfO₂ qui est considéré comme un matériau d'indice moyen-fort ($n \sim 2,05$), dont l'utilisation est indispensable, en association avec la silice, lorsque l'objectif est d'obtenir une fonction de filtrage dans la gamme comprise entre 300 et 450 nm [136].

4.2. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs monoatomiques qui peuvent être mis en œuvre pour le dépôt de couches minces sont le germanium et le silicium. Les autres métalloïdes de la même famille (Bore, Arsenic, Antimoine, Tellure et Polonium) sont toxiques. Le germanium est très utilisé dans l'industrie de haute technologie pour la réalisation de transistors, d'alliages semi-conducteurs, de circuits intégrés à haute performance ou bien de verres de chalcogénure [137]. L'utilisation de ce matériau dans l'industrie micro et optoélectronique se répartit comme suit : environ 35% pour les fibres optiques en silice dopée au GeO₂, 20% pour les composants optiques infrarouges, 20% dans l'électronique avec les alliages SiGe qui tendent à remplacer l'arséniure de gallium (GaAs) et le reste est utilisé dans les industries des catalyseurs et du photovoltaïque. Le germanium est un matériau à fort indice ($n \sim 4,04$ à partir d'une longueur d'onde à 1800 nm) et a été largement étudié dans le domaine des couches minces. Plusieurs applications ont été présentées par F. Oliveira [138]. Néanmoins, les variations d'indice de réfraction n et d'épaisseur e du germanium, ont un effet plus important sur les réponses spectrales des filtres optiques que les autres matériaux. Cependant, le germanium est principalement utilisé et adapté dans les bandes spectrales PIR-MIR (proche et moyen infrarouge) de 2 μm à 15 μm , ce qui n'est pas compatible avec nos besoins puisqu'il n'est pas transparent à 1,6 μm .

Le silicium est un matériau semi-conducteur qui a été introduit afin d'obtenir une conception de filtre pour une application dans le domaine du SWIR, qui est compris en général entre 0,9 et 2,5 μm . Il est considéré comme un matériau à haut indice de $n \sim 3,45$ pour une longueur d'onde de 1,5 μm , et est transparent dans le SWIR et opaque dans la gamme de longueurs d'onde visibles. Neumann et al. [139], ont démontré l'utilisation de Si/SiO₂ avec une cavité d'air pour la fabrication d'un filtre Fabry-Perot intégré pour l'analyse de gaz dans le MIR. Plusieurs publications ont montré l'utilisation de filtres Fabry-Perot accordables pour une longueur

d'onde entre 1,5 et 2,6 μm [140–143]. Ces filtres sont à base de MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*) et consistent en des miroirs de Bragg multicouches (DBR *Distributed Bragg reflector*) de Si/SiO₂ et des cavités d'air accordables grâce à l'actionnement électrostatique (cf. Figure III.9a). Par rapport à la structure présentée dans la Figure III.9a, Silva et al. [143], ont remplacé la couche SiO₂ du premier miroir de Bragg (noté Top DBR sur la Figure III.9a) par une couche d'air à un faible indice de réfraction et de 500 nm d'épaisseur. L'épaisseur des couches de Si et de SiO₂ est respectivement de 145 nm et 360 nm. La Figure III.9b montre les spectres de transmission des filtres FP dans le SWIR, mesurés et simulés en fonction de l'épaisseur de la cavité qui est associée à chaque pic spectral.

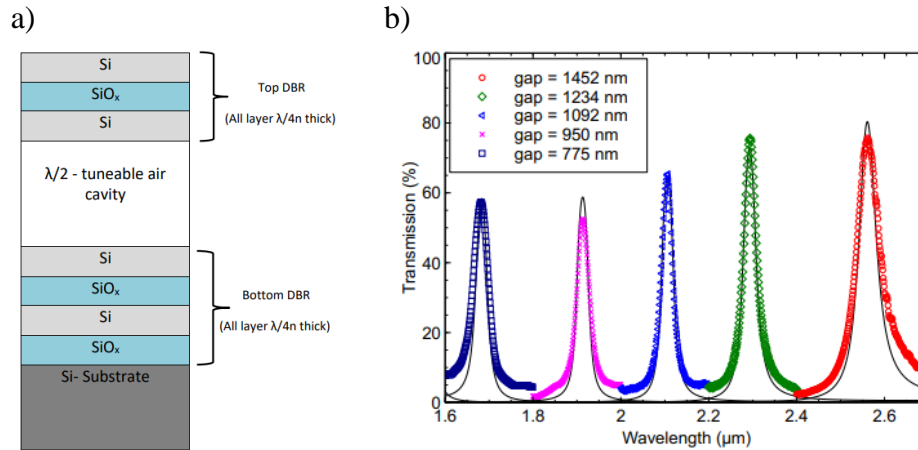


Figure III.9 : a) Section transversale du filtre FP à base de silicium, d'oxyde de silicium et une cavité d'air [142]. b) Spectres de transmission des filtres mesurés (représenté en ligne continue) et simulés (en pointillé) avec une variation de l'épaisseur de la cavité d'air, celle-ci remplaçant la couche SiO_x du Top DBR [143].

Yan et al. [144], ont démontré la possibilité de fabriquer un filtre passe-bande avec de hautes performances en utilisant le Si/SiO₂ sans une cavité d'air. Ils l'ont également comparé numériquement avec des filtres réalisés en TiO₂/SiO₂. Ces filtres sont situés à des longueurs d'onde proches de 905 nm, 950 nm, 1055 nm et 1550 nm. La forme du filtre réalisé en Si/SiO₂ est la suivante : $[\text{HB}]^1 2\text{H}[\text{BH}]^1 \text{B}[\text{HB}]^1 2\text{H}[\text{BH}]^1$, et pour TiO₂/SiO₂ : $[\text{HB}]^2 2\text{H}[\text{BH}]^2 \text{B}[\text{HB}]^2 2\text{H}[\text{BH}]^2$. Les épaisseurs totales des quatre filtres étaient inférieures à 4 μm pour Si/SiO₂, et supérieures à 8 μm pour TiO₂/SiO₂. En outre, les résultats de la Figure III.10 montre que les filtres constitués de silicium ont obtenu une haute performance. Ainsi, le silicium a permis de réduire significativement l'épaisseur totale du film à $\leq 4 \mu\text{m}$ tout en maintenant des performances spectrales élevées, répondant ainsi à toutes les exigences demandées.

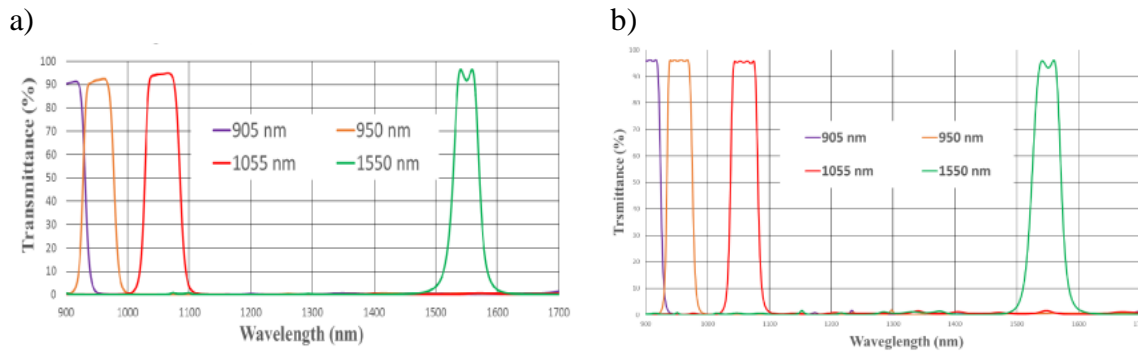


Figure III.10 : Spectre de quatre filtres constitué par a) Si/SiO₂ avec une épaisseur totale d'environ 3,5 μm pour chaque filtre et b) TiO₂/SiO₂ avec une épaisseur totale autour de 8~9 μm pour chaque filtre [144].

III.2. Techniques de dépôt des couches minces optiques

Il existe aujourd'hui de nombreuses techniques pour le dépôt de couches minces optiques. Les principales méthodes utilisées sont le dépôt physique en phase vapeur (PVD, *Physical Vapor Deposition*) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapor Deposition*). Le choix se fait en fonction de différents critères tels que l'épaisseur souhaitée de la couche et donc la vitesse de dépôt, sa résistance mécanique ou le type de matériau souhaité. Les deux sous-sections suivantes visent à présenter brièvement ces deux types de procédés.

1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique est basé sur des processus mécaniques, électromécaniques ou thermodynamiques pour produire un film mince à partir d'un solide. Ce type de procédé est largement utilisé pour la production de films minces pour des applications optiques. En général, le dépôt est effectué dans une chambre hermétique sous vide à une pression $< 10^{-5}$ mbar. Le nombre et la complexité des techniques par dépôt physique en phase vapeur n'ont cessé de croître. L'évaporation thermique est la technologie la plus connue et la plus utilisée en raison de son principe de fonctionnement simple, de son faible coût et de sa flexibilité par rapport au matériau utilisé ou à la taille des échantillons. Cette technique de dépôt est basée sur l'évaporation d'un matériau par un simple apport de chaleur (par effet Joule via un filament chauffant ou sous l'effet d'un canon à électrons). Les molécules en phase gazeuse se déplacent en ligne droite et se condensent sur le premier matériau rencontré, à savoir le substrat. Le dépôt de matériaux solides peut être réalisé par une autre approche basée non pas sur l'évaporation mais sur la pulvérisation. Ainsi, le matériau provenant de la cible suite à la pulvérisation par un faisceau d'ions énergétiques, chimiquement neutre sera déposé sous forme de couche mince sur le substrat.

2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur est couramment utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs, car cette méthode permet de déposer des couches minces cristallines, amorphes, métalliques, diélectriques, etc. Contrairement au dépôt physique, le procédé CVD permet de réaliser les dépôts par une réaction d'un précurseur gazeux. Ce dernier peut être, au départ, un gaz, ou provenir de la décomposition thermique ou de la réduction de fluorures, chlorures, etc. Des métaux, des semi-conducteurs, des oxydes peuvent être déposés à partir de ces précurseurs.

Le dépôt ainsi obtenu se caractérise par une bonne adhérence au substrat et peut recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. On parle alors de dépôt conforme. La limitation la plus importante de la méthode CVD concerne la température que peut supporter le substrat. En effet, pour que les réactions chimiques souhaitées aient lieu, le substrat doit être chauffé à une température qui est généralement comprise entre 500°C et 2000°C, selon les matériaux à déposer. Néanmoins, de nombreux matériaux supports ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans subir des modifications importantes de leurs caractéristiques ou se détériorer. Il existe plusieurs types de techniques CVD qui se différencient par la nature de dépôt tels que, la LPCVD (*Low pressure chemical vapor deposition*) qui consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression, MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) utilisée pour faire croître des composés monocristallins (épitaxiaux) des éléments appartenant aux groupes III et V du tableau périodique et la PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique.

III.3. Conception du filtre interférentiel

Dans les parties précédentes, nous avons introduit les différents types de filtres interférentiels ainsi que les matériaux utilisés et les techniques de dépôt. Dans cette partie nous allons présenter les spécifications du filtre visé au cours de cette thèse. Le filtre a pour but de ne laisser passer que la lumière qui est dans la bande spectrale d'intérêt, et donc pour la caméra NanoCarb-CO₂, on veut se limiter à la bande [6203 ; 6228] cm⁻¹ ([1606 ; 1612] nm). Il s'agit donc d'un filtre étroit, car on se limite à la zone où la signature de ce gaz est à la période ciblée. Comme le filtre est étroit, cela pose deux difficultés de réalisation. Premièrement, il nécessite un taux de réjection très élevé sur une très grande plage spectrale. Dans la première version de NanoCarb décrite dans le Chapitre I, deux filtres différents ont été combinés pour répondre à ce critère. La deuxième difficulté est qu'on est très sensible à la variation de la bande spectrale transmise avec l'angle d'incidence. Ainsi, notre objectif est de réaliser un filtre étroit adapté à la signature spectrale spécifique du CO₂ en limitant les difficultés citées ci-dessus. La bande spectrale de la caméra CO₂ est centrée à 6215 cm⁻¹ (1608 nm) avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 25 cm⁻¹ (6 nm) et une réflexion cible autour de 30%. L'indice effectif du filtre utilisé dans la version préliminaire du NanoCarb est estimé à 1,8. Dans notre cas, des matériaux d'indice élevé sont privilégiés pour augmenter l'indice effectif du filtre c'est-à-dire pour réduire la variation à l'angle d'incidence (Equation (I.2)).

Plus l'indice effectif est élevé, plus la dépendance de la transmission spectrale avec l'angle d'incidence est faible. Ainsi, au cours de cette thèse le couple de matériaux Si/SiO₂ a été choisi pour la réalisation de ce filtre en raison de la grande maîtrise du dépôt de ces matériaux et de la possibilité de les déposer conjointement dans le même bâti afin de limiter les défauts. La technique de dépôt utilisée est la PECVD avec un réacteur de l'équipementier CORIAL qui sera détaillé ultérieurement. Dans ce qui suit, nous allons présenter la conception numérique des filtres et leur fabrication.

III.4. Simulation du filtre interférentiel

1. Le logiciel OpenFilters

L'élément de base des filtres est constitué d'un empilement de films minces ayant alternativement des indices de réfraction faible et élevé comme présenté ci-dessus. La complexité de la conception et de l'optimisation de ces filtres est mieux abordée en utilisant un logiciel spécialisé conçu à cet effet ; parmi les logiciels disponibles, nous avons choisi le logiciel OpenFilters. C'est un logiciel « open source », utilisé pour la conception de filtres multicouches à base de couches minces et développé par le FCSEL (*Functional Coating and Surface Engineering Laboratory*) de l'Ecole polytechnique de Montréal [145]. OpenFilters fournit, en plus des caractéristiques les plus courantes des filtres, des capacités d'optimisation des épaisseurs pour un centrage à une longueur d'onde donnée. OpenFilters dispose de quatre méthodes d'optimisation et de synthèse : *Refine*, *Needles*, *Steps* et *Fourier Transform method* [146]. La méthode de l'ajustement ou « *refine* » demande de débiter par un empilement de base ou filtre fondamental afin d'optimiser la conception de ce filtre pour ajuster la réponse spectrale à une spécification donnée. Cette optimisation consiste uniquement à changer l'épaisseur de chaque couche du filtre. Les trois autres méthodes sont des méthodes de synthèse. Cependant, la méthode qui est largement utilisée pour faire la synthèse des filtres optiques est la méthode *needle*. Cette dernière débute par la génération d'un empilement quelconque qui sera ajusté en insérant des couches minces supplémentaires, appelées « *needles* », pour tendre vers la spécification donnée itération après itération. Un guide pratique pour installer et utiliser le logiciel est fourni par Larouche & Martinu [145]. Ainsi, le processus de conception de base d'un filtre avec le logiciel OpenFilters est décrit comme suit [147]: La première étape consiste à déterminer les paramètres initiaux tels que, la définition du substrat (il s'agit généralement de silicium), les milieux avant et arrière (généralement du vide/de l'air) et la résolution en longueur d'onde qui doit être d'au moins 1 nm pour définir précisément les filtres. Ensuite, le processus de conception d'un filtre commence par la spécification de la courbe exacte de transmission/réflexion. Dans cette étape l'objectif du filtre doit être déterminé : la bande passante du filtre spécifiant les longueurs d'onde de départ et d'arrêt, la transmission souhaitée dans cette gamme de longueurs d'onde, ainsi que la tolérance désirée. Par la suite, l'optimisation du filtre se fait à partir d'une formule d'empilement définie, telle que $[HBH]^q$ ou $[BHB]^q$ où H et B représentent les matériaux à haut et bas indice de réfraction, et q est la répétition de la bicouche qui détermine le nombre initial de couches. Il s'agit d'un paramètre important, étant donné qu'un nombre insuffisant de couches ne permettra pas d'obtenir le profil de filtre souhaité, et qu'un nombre trop élevé de couches peut entraîner une optimisation trop lente ou ne pas converger du tout. Il est aussi souhaitable de créer le profil de filtre idéal avec le moins de couches possible afin de réduire la complexité de la fabrication. En outre, il est important de noter que le logiciel comporte une liste de matériaux pouvant être utilisés dans la simulation. L'optimisation peut être lancée lorsque le profil de transmission et la formule d'empilement souhaités sont déterminés. Ainsi, OpenFilters calcule la courbe de transmission de l'empilement initial en fonction de la longueur d'onde. Le principe de l'optimisation est de minimiser l'erreur en déterminant l'épaisseur optimale des couches qui permettra d'obtenir le meilleur profil de transmission. L'optimisation doit être poursuivie tant qu'un profil de filtre satisfaisant n'est pas

atteint. Enfin, les caractéristiques du filtre conçu, telles que la transmission et la réflexion en fonction de la longueur d'onde, peuvent être tracées.

2. Modélisation du filtre à 1608 nm

Dans cette partie, nous présenterons les différentes études réalisées par la modélisation avant de passer à l'étape de la réalisation.

2.1. Influence de la table des indices

Pour commencer la modélisation du filtre, il faut déterminer les matériaux et la formule du filtre. Ainsi, nous avons utilisé le Si en tant que matériau à haut indice et SiO_2 comme matériau à bas indice de réfraction. Ces matériaux sont disponibles dans la bibliothèque du logiciel mais, compte tenu de la grande variabilité de l'indice en fonction de la technique de déposition ainsi que des vitesses de déposition, nous avons recalculé les dépendances spectrales de l'indice complexe. Pour cela, nous avons réalisé des dépôts par PECVD, la technique qui sera utilisée plus tard, d'une monocouche de SiO_2 et d'une bicouche de Si/ SiO_2 . Les substrats utilisés sont des plaques de silicium polies double face de $775 \mu\text{m}$ d'épaisseur afin de déterminer les indices sur des plaques proches de celles qui seront utilisées pour NanoCarb (plaque de silicium de $790 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Nous avons procédé à la caractérisation de ces films optique par l'ellipsomètre spectroscopique Impact OPTICS de la société Horiba (avec l'aide du responsable du LTM, M. Tortai) qui permet de remonter à l'épaisseur, aux indices de réfraction, à la composition ou encore à la cristallinité d'une couche, et ce, dans une large gamme spectrale (de UV 145 nm à IR $12 \mu\text{m}$). La procédure d'analyse se compose principalement de deux étapes : une première phase au cours de laquelle le décalage de polarisation de la lumière réfléchi sur la surface d'étude est mesuré ; ensuite intervient une étape de modélisation visant à retrouver la structure de l'échantillon par une série de calculs itératifs. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.11, de laquelle nous pouvons déduire que l'indice de réfraction du silicium et du SiO_2 déposé est de 3,4 et 1,4 à 1600 nm , respectivement.

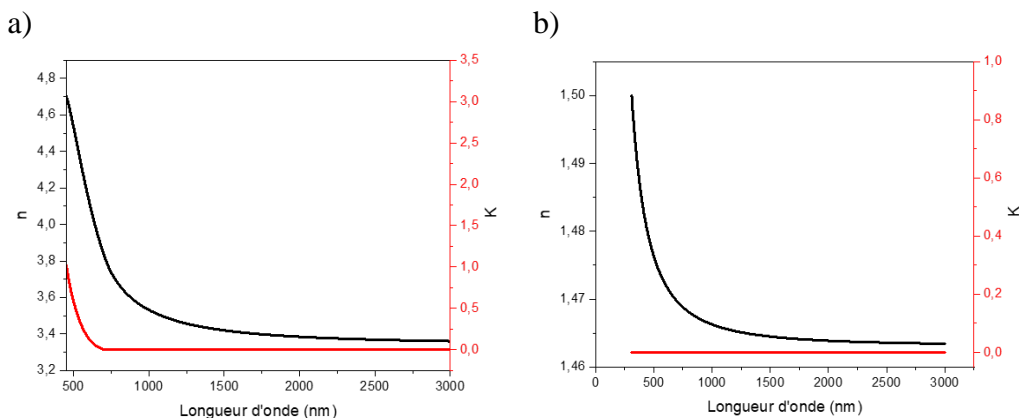


Figure III.11 : Dépendance spectrale de la partie réelle n (en noir) et la partie imaginaire k (en rouge) de l'indice de réfraction pour une couche de a) Si et b) SiO_2 utilisés dans ce travail.

Après avoir déterminé les indices optiques n et k des matériaux déposés, nous avons simulé le filtre avec la formule suivante :

$$\text{Substrat } [\text{Si}/\text{SiO}_2]^6 \text{ Air} \quad (\text{III. 6})$$

Cette formule est de type quart-d'onde, sans doute moins bien adapté à un filtre étroit qu'une formule de type Fabry-Perot (cf. paragraphe III.1.3.3). Mais c'est celle dont nous disposons au début de thèse et elle suffit à notre besoin.

La Figure III.12a) illustre une comparaison entre un filtre simulé avec des indices logiciels et un filtre simulé avec des indices issus de mesures d'ellipsométrie sur des couches expérimentales Si et SiO₂. Nous pouvons remarquer le décalage entre les deux filtres, ce qui prouve l'impact et l'importance de l'indice de réfraction lié à la technique de dépôt dans la conception des filtres optiques.

La simulation de ces filtres nécessite l'utilisation de la méthode de synthèse car la méthode *refine* aboutit à des couches de l'ordre de 500 nm ce qui n'est pas réalisable avec la technique de dépôt utilisée lors de cette thèse. Le filtre simulé par les indices optiques issus de mesures expérimentales a été optimisé pour obtenir un filtre centré à 1608 nm avec une largeur à mi-hauteur égale à 6,12 nm (cf. Figure III.12a). L'empilement des 12 couches de Si/SiO₂ utilisées avec leur épaisseur est présenté dans la Figure III.12b.

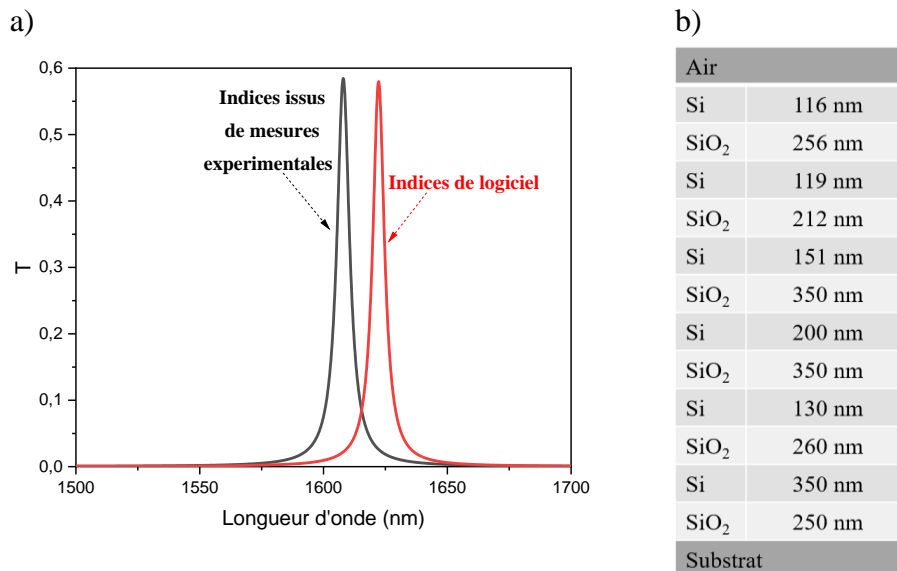


Figure III.12 : a) Spectres de transmission de filtre simulé avec les indices issus de mesures expérimentales et les indices de logiciel en utilisant b) les 12 couches Si/SiO₂ avec leur épaisseur.

2.2. Impact des épaisseurs, du nombre de couches et les matériaux

Nous avons simulé des filtres avec une variation d'épaisseur allant de 1% à 10%, sachant que les précisions de dépôt ou de mesure sont de $\pm 10\%$. La Figure III.13 montre les résultats obtenus en ajoutant et en soustrayant 1% d'épaisseur à chaque couche. Ainsi, le filtre s'est sans surprise décalé de 16 nm pour chaque 1%, ce qui est une valeur importante par rapport aux spécifications. Cela signifie qu'expérimentalement, il est nécessaire d'avoir une précision de moins de 1% sur l'épaisseur du dépôt de chaque couche.

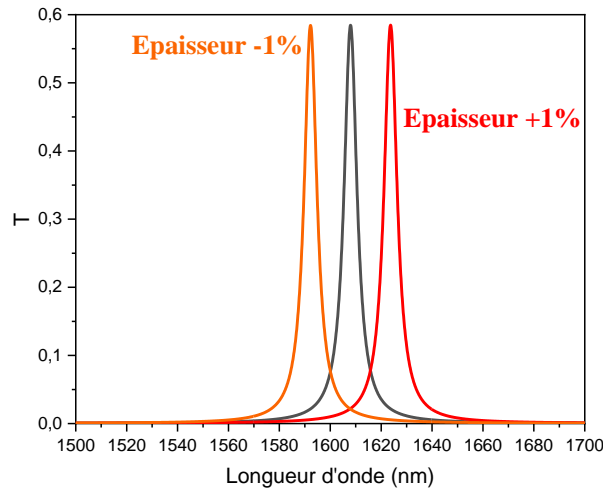


Figure III.13 : Dépendance spectrale de la transmission du filtre de 12 couches Si/SiO₂ avec $\pm 1\%$ de variation d'épaisseur systématique des couches.

Nous avons également étudié l'influence du nombre de couches qui est un paramètre important dans la conception d'un filtre. Ainsi, nous avons augmenté le nombre de couches de 12 à 17. Ceci cause une diminution significative de la largeur à mi-hauteur à 3,02 nm.

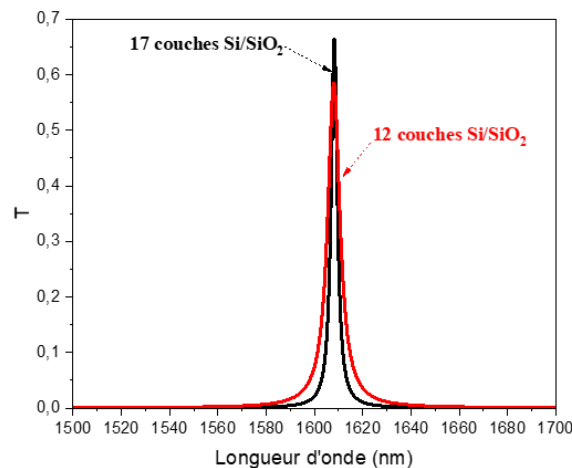


Figure III.14 : Spectre de transmission du filtre constitué de 12 couches et de 17 couches Si/SiO₂. : réduction de la largeur à mi-hauteur de 6,12 à 3,02 nm.

Cependant, l'autre paramètre essentiel lors de la conception du filtre est le choix du matériau utilisé. Nous avons donc décidé d'étudier l'influence de ce paramètre en remplaçant SiO₂ par Si₃N₄. Ce matériau est disponible dans la liste du logiciel avec un indice de réfraction de 2. Le filtre est composé de 17 couches Si/Si₃N₄, centré à 1608 nm avec une largeur à mi-hauteur égale à 15 nm. Ainsi, en diminuant le contraste d'indice des matériaux, la largeur à mi-hauteur augmente, mais d'un autre côté, la dépendance avec l'angle d'incidence est réduite grâce à ces deux matériaux d'indice plutôt élevé comme le montre la section suivante.

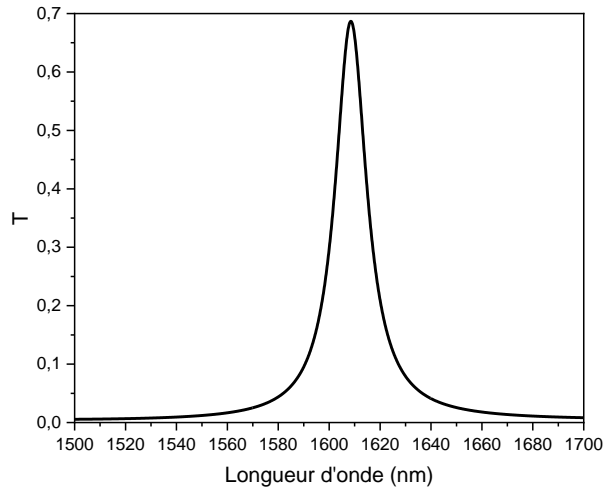
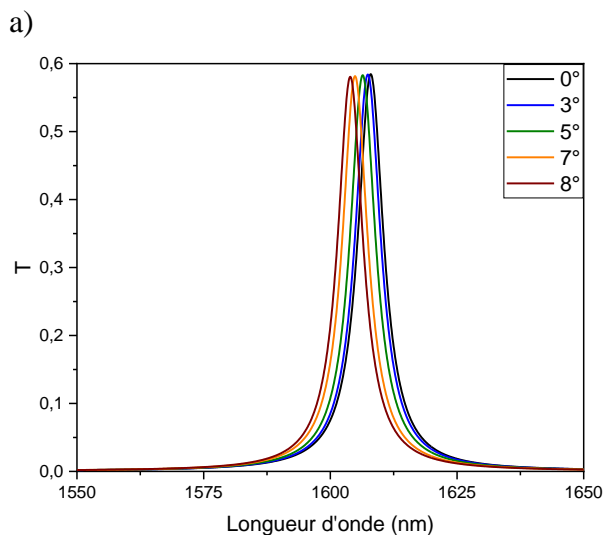


Figure III.15 : Spectre de transmission du filtre constitué de 17 couches Si/Si₃N₄.

2.3. Etude de l'angle d'incidence

La variation de la bande spectrale transmise avec l'angle d'incidence est une contrainte sur les filtres optiques. En effet, notre objectif est d'obtenir un filtre étroit avec une transmission souhaitée sur 10 nm (39 cm⁻¹ de largeur) et l'angle d'incidence sur la lame varie de 8,5° dans la diagonale du champ. Le filtre commercial existant sur les premiers dispositifs NanoCarb présente un indice effectif de 1,8 et le décalage spectral est égal à 70% du domaine spectral utile et s'accompagne d'un élargissement du filtre. Ainsi, nous avons analysé cette dépendance pour plusieurs angles d'incidences (3, 5, 7 et 8°) sur le filtre de 12 couches Si/SiO₂ issu de nos simulations.



b)

| Angle d'incidence | Filtre transmet à | Décalage spectral | FWHM |
|-------------------|-------------------|-------------------|----------|
| 0° | 1608 nm | | 6,12 nm |
| 3° | 1607,4 nm | 0,6 nm | 6,10 nm |
| 5° | 1606,4 nm | 1,6 nm | 6,069 nm |
| 7° | 1604,9 nm | 3,1 nm | 6,018 nm |
| 8° | 1603,9 nm | 4,1 nm | 5,98 nm |

Figure III.16 : a) Caractéristiques du filtre constitué de 12 couches Si/SiO₂ pour plusieurs angles d'incidence et b) un tableau illustrant cette dépendance (la transmission du filtre, le décalage spectral et la largeur à mi-hauteur) pour différentes angles incidence.

Nous pouvons remarquer que le décalage spectral est de 1,6 nm à 5° et de 4,1 nm à 8° avec une largeur à mi-hauteur = 5,98 nm. Ces résultats montrent que ce filtre apporterait une légère amélioration par rapport au filtre actuel commercial (1,8 nm à 5°, et entre 4,6 nm et 5,2 nm à 8°). Cette étude a été réalisée également sur le filtre de 17 couches de Si/SiO₂ et Si/Si₃N₄. La

Figure III.17 montre une diminution importante du décalage spectral avec le Si_3N_4 , ce qui est un point très positif, mais avec une grande largeur à mi-hauteur, qui n'est plus compatible avec les spécifications. Après avoir effectué les simulations des filtres, nous avons calculé l'indice effectif de chaque filtre, en utilisant l'équation suivante (Equation (I.2) dans le Chapitre I) :

$$\lambda_0^2(\theta) = \lambda_0^2(0) \left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_{\text{eff}}^2} \right) \quad (\text{III.7})$$

Où θ est l'angle d'incidence, λ_0 est la longueur d'onde central et n_{eff} est l'indice effectif du filtre. En effet, on trace $\lambda_0^2(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta$, et on déduit donc l'indice effectif de la pente de cette courbe. L'indice effectif est égal à 1,9 et à 2,3 pour le filtre constitué de Si/SiO_2 et $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ respectivement.

| 17 couches | Si/SiO_2 | | | | $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ | | | |
|------------------------|--------------------------|------|------|------|-----------------------------------|-------|------|------|
| | 3° | 5° | 7° | 8° | 3° | 5° | 7° | 8° |
| Angle incidence | 3° | 5° | 7° | 8° | 3° | 5° | 7° | 8° |
| Décalage spectral (nm) | 0,6 | 1,7 | 3,2 | 4,2 | 0,4 | 1,1 | 2,2 | 2,8 |
| FWHM (nm) | 3,01 | 2,99 | 2,95 | 2,93 | 14,86 | 14,81 | 14,7 | 14,6 |
| Indice effectif | 1,9 | | | | 2,3 | | | |

Figure III.17 : Comparaison entre un filtre de 17 couches Si/SiO_2 et $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ pour différents angles d'incidence.

Après avoir simulé des filtres et analysé l'impact de différents paramètres sur leur transmission en vue de répondre aux spécifications, l'objectif a été de réaliser des filtres de 12 couches à base de Si/SiO_2 .

III.5. Réalisation du filtre interférentiel

Dans cette section, nous allons présenter l'outil de caractérisation utilisé pour mesurer les performances optiques des filtres optiques fabriqués, ainsi que la technique de dépôt de couches minces adoptée au cours de cette thèse.

1. Outil de caractérisation du filtre

Une fois les filtres multicouches Si/SiO_2 fabriqués, leurs propriétés optiques vont être caractérisées à l'ONERA par un spectromètre Perkin Elmer Lambda 750 (cf. Figure III.18).



Figure III.18 : Photo du spectromètre Perkin Elmer Lambda 750.

Un spectrophotomètre permet de mesurer le flux transmis ou réfléchi par un échantillon. Dans notre cas, nous avons mesuré uniquement la transmission et celle-ci sera calculée à partir de l'équation suivante :

$$T = \frac{I_t(\lambda) - I_{0\%}(\lambda)}{I_{100\%}(\lambda) - I_{0\%}(\lambda)} \quad (\text{III.8})$$

Où $I_t(\lambda)$ est le flux transmis par l'échantillon à une longueur d'onde, $I_{0\%}(\lambda)$ et $I_{100\%}(\lambda)$ sont les flux quand le faisceau incident est bloqué (noir) et sans échantillon, respectivement. Le spectrophotomètre Lambda 750 de Perkin Elmer est composé de deux sources lumineuses (Deutérium et Tungstène) et de deux monochromateurs. La longueur d'onde souhaitée est sélectionnée grâce au fait que le faisceau polychromatique émis va passer par un miroir parabolique, un réseau de diffraction et un autre miroir parabolique : la rotation du réseau de diffraction va produire la sélection spectrale de la lumière lors de sa traversée de la fente de sortie. La lumière non désirée sera bloquée par la fente, et donc plus la fente est étroite, plus la bande de longueur d'onde est étroite.

2. La PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)

Nous avons mentionné dans la partie III.2, qu'il existe de nombreuses techniques pour le dépôt de couches minces optiques. Durant cette thèse, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) avec le réacteur de l'équipementier CORIAL, ainsi appelé PECVD CORIAL D250L, a été utilisé à l'aide d'une spécialiste de dépôt Delphine Constantin. C'est un procédé hybride de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilisé pour déposer des couches minces, où l'énergie du plasma, plutôt que la seule énergie thermique, entraîne les réactions entre les espèces excitées et le substrat. Le PECVD CORIAL D250L est composé d'un réacteur pressurisé et symétrique chauffé à 280°C, d'un générateur RF à 13,56 MHz, d'une source plasma capacitive, d'une chambre de transfert sous vide et d'un système de pompage (cf. Figure III.19).

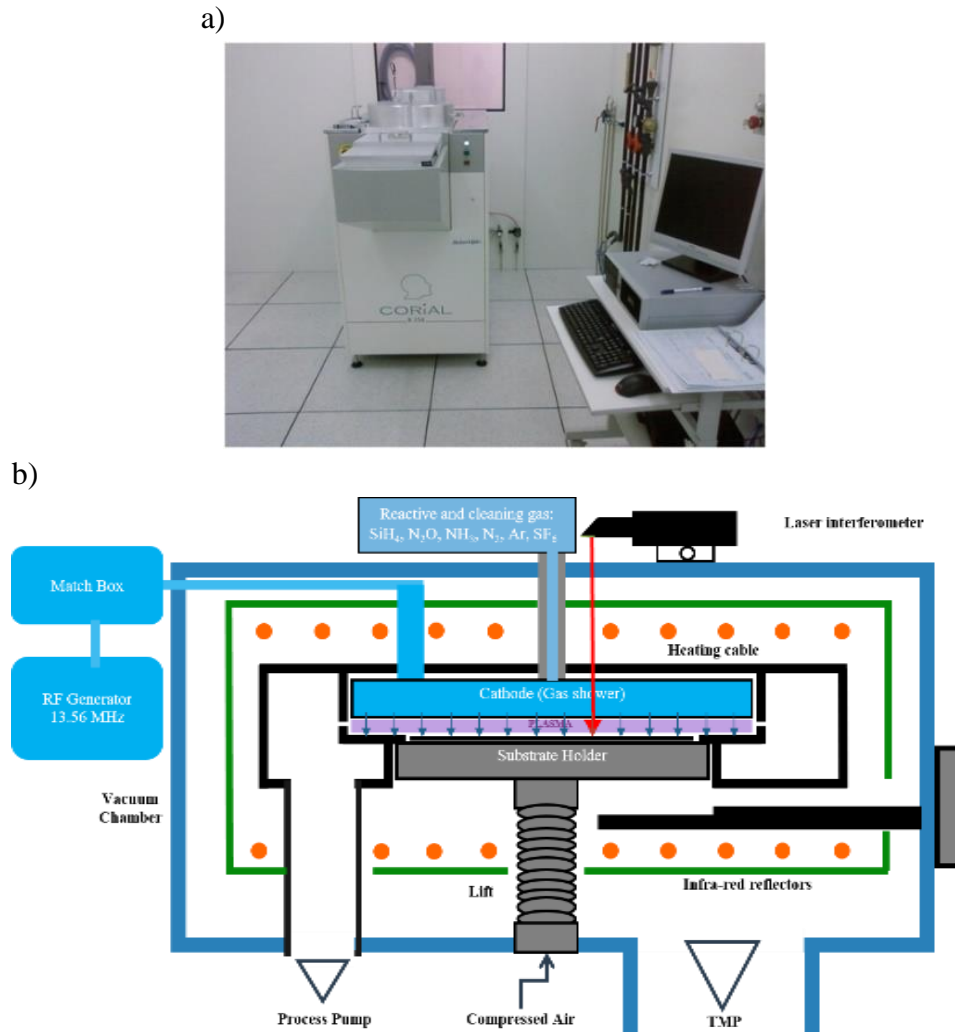


Figure III.19 : a) L'équipement de dépôt PECVD CORIAL D250L et b) un schéma du réacteur sous pression CORIAL.

La PECVD utilise une source d'énergie RF à 13,56 MHz pour générer, allumer et entretenir la décharge lumineuse (plasma) entre deux électrodes parallèles. Lors du procédé, des précurseurs gazeux contenant les éléments chimiques que l'on souhaite déposer en couche mince sont introduits dans le réacteur. Un gaz réactif est introduit en même temps, et le plasma est utilisé pour décomposer le précurseur et créer des espèces réactives et énergétiques par collision. Ces espèces réactives diffusent à travers la gaine pour s'adsorber sur la surface du substrat et interagir avec elle, afin de former la couche du matériau sur la surface de substrat. Le gaz réactif a aussi pour rôle d'éliminer les atomes organiques présents dans le précurseur que l'on ne veut pas retrouver dans la couche, et les sous-produits de la réaction sont évacués par le système de pompage. Les gaz utilisés sont le silane (SiH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), l'ammoniac (NH_3), l'argon (Ar) et le diazote (N_2). Cet équipement permet de programmer des recettes de dépôt et de nettoyage (en utilisant le gaz SF_6 et N_2O). Le réacteur étant pressurisé, il n'y a pas de contamination par dégazage des parois lors des dépôts et les parois du réacteur à 280°C permettent un nettoyage par plasma efficace. Il permet également d'avoir un meilleur contrôle des caractéristiques du matériau (indice de réfraction, contrainte, dureté, etc.). De plus, la distribution uniforme du gaz et les profils de température permettent d'obtenir des propriétés et une épaisseur de film très uniformes sur la surface du substrat. Les dépôts généralement réalisés

par PECVD sont : le dioxyde de silicium (SiO_2), le nitrure de silicium (SiN), et le silicium amorphe (a-Si), dont chacun a sa propre recette du mélange gazeux.

3. Elaboration des filtres interférentiels

Une étude préliminaire antérieure à cette thèse avait montré que la vitesse de dépôt est légèrement impactée par le substrat et en particulier par son épaisseur. NanoCarb nécessitant un substrat de $790\ \mu\text{m}$ d'épaisseur dans sa version pour le CO_2 , nous avons tout d'abord calibré la vitesse de dépôt de Si et SiO_2 sur une couche unique déposée sur un substrat dont l'épaisseur est $775\ \mu\text{m}$, qui, parmi les wafers disponibles, s'approche au mieux de la valeur requise de $790\ \mu\text{m}$. La caractérisation a été réalisée par ellipsométrie spectroscopique. Un premier filtre a alors été réalisé avec 12 couches de Si/ SiO_2 dont les épaisseurs cibles ont été déterminées par l'étape de simulation (cf. Figure III.12b). Les couches ont été déposées en une seule séquence, les unes après les autres, afin d'obtenir l'empilement final, soit une épaisseur totale attendue de $2,7\ \mu\text{m}$. A partir de la 10^{ème} couche (Si), nous avons constaté une grande quantité de puissance réfléchie dans le réacteur avec un plasma très difficile à allumer et très instable. Au final, cette plaque présente des zones où les dépôts ne sont pas uniformes. Par ailleurs un dépôt antérieur avait aussi mis en évidence le fait que la vitesse de dépôt change légèrement au cours du dépôt, cette variation étant probablement due à une modification de la composition du plasma en proximité de la surface. Nous avons donc décidé de modifier la séquence de fabrication en sortant la plaque du réacteur deux fois pendant le dépôt afin de nettoyer la chambre et maintenir une vitesse de dépôt constante. Ainsi, la réalisation du filtre a été entrecoupée de deux nettoyages de réacteur, après la 5^{ème} couche et la 9^{ème} couche. A l'issue de cette étape, ce deuxième filtre a été caractérisé par le microscope électronique FIB-STEM Helios NanoLab 450s (*Focused Ion Beam- Scanning Transmission Electron Microscope*) de chez FEI, à l'aide de Gauthier Lefevre. Il s'agit d'une combinaison de deux techniques, le FIB est principalement utilisé pour usiner des sections transversales très précises et les préparer sous forme de lames minces d'épaisseur inférieure à $50\ \text{nm}$ qui sont ensuite observées in-situ avec un détecteur STEM. Ce dernier permet de donner des informations sur la structure, notamment l'épaisseur des couches minces, et bénéficie d'une résolution allant jusqu'à $1\ \text{nm}$. Nous pouvons remarquer à partir de l'image de FIB-STEM qu'une rugosité aux interfaces Si/ SiO_2 est visible et s'accroît couche après couche au fur et à mesure de la construction du filtre (cf. Figure III.20).

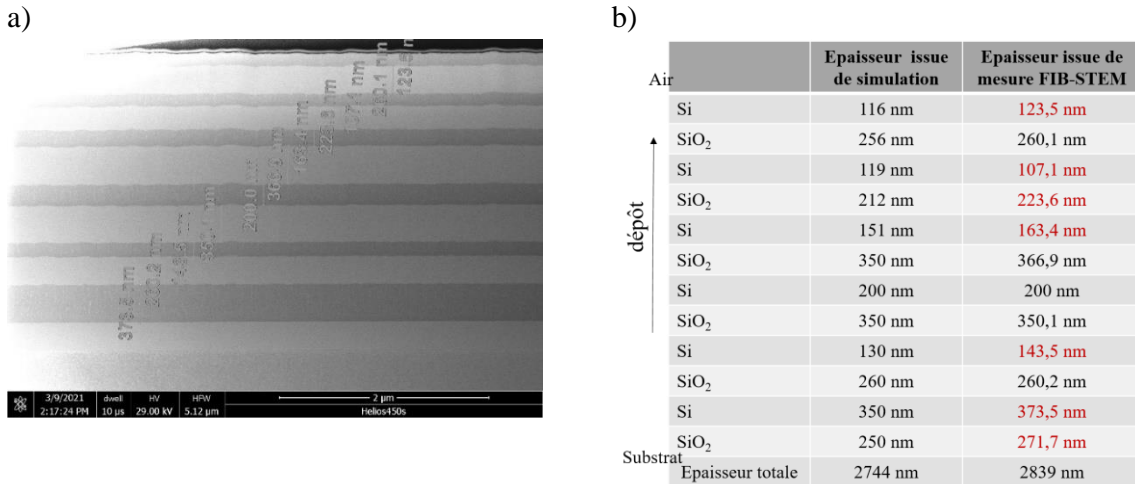


Figure III.20 : a) Image FIB-STEM du filtre composé de 12 couches Si/SiO₂ et dont la séquence de dépôt comporte deux étapes de nettoyage et b) une comparaison entre les épaisseurs simulées et celles issues de la caractérisation par FIB-STEM.

Cette rugosité est intrinsèquement liée aux dépôts successifs et sous-jacents, et augmente avec l'épaisseur et le nombre de dépôts. A ce niveau, le nettoyage n'a rien amélioré ; par contre, l'analyse FIB-STEM montre qu'il a permis de maintenir constante la vitesse de dépôt sur l'ensemble de l'empilement. D'autre part, la Figure III.20b) compare les épaisseurs attendues, issues de la simulation et celles issues de la mesure FIB-STEM, et montre que la majorité des épaisseurs mesurées semblent être plus importantes que prévu. Certaines valeurs ayant une déviation supérieure à 5% sont notées en rouge. Ensuite, ce filtre a été caractérisé par le spectromètre Perkin Elmer Lambda 750 afin de déterminer son spectre de transmission pour plusieurs angles d'incidence (0, 5, 8, 10, 15 et 20°). Durant ces mesures, la largeur de fente est fixée à 2 nm avec un pas de mesure de 1 nm. La Figure III.21a) montre que le filtre est centré à 1649 nm au lieu de 1608 nm avec une transmission de 37,5% et une largeur à mi-hauteur de 8 nm. En faisant varier l'angle d'incidence de 5, 10 et 20°, nous avons constaté un décalage spectral de 2, 5 et 21 nm avec une augmentation de la largeur à mi-hauteur de 8,6, 10 et 14,2 nm, respectivement. Nous avons également mesuré ce filtre dans un mode haute résolution, avec une largeur de fente égale à 1 nm et un pas de 0,5 nm. Par ailleurs nous avons simulé le comportement d'un filtre dont les épaisseurs seraient celles que nous avons déduites de la mesure par FIB-STEM et avons comparé les résultats. Nous pouvons remarquer qu'on a une bonne concordance entre la caractérisation optique expérimentale du filtre et la simulation déduite des mesures de FIB-STEM ; le pic de transmission est centré à 1648,5 et 1647 nm, avec une largeur à mi-hauteur de 7,4 et 6,67 nm respectivement (cf. Figure III.21b). Il est à souligner que l'intensité des spectres simulés n'est pas significative et que nous ne pouvons donc pas comparer ce paramètre. Il est connu que les mesures d'épaisseur par microscopie électronique sur section présentent forcément une incertitude, qui peut être estimée dans le cas de l'équipement utilisé à +/- 5%. La concordance des spectres confirme que les mesures expérimentales obtenues dans ce cas sont plus précises que ce à quoi on pourrait s'attendre puisqu'une variation de l'épaisseur totale de 5% conduirait à un décalage de 82 nm alors que le décalage obtenu n'est que de 1,5 nm.

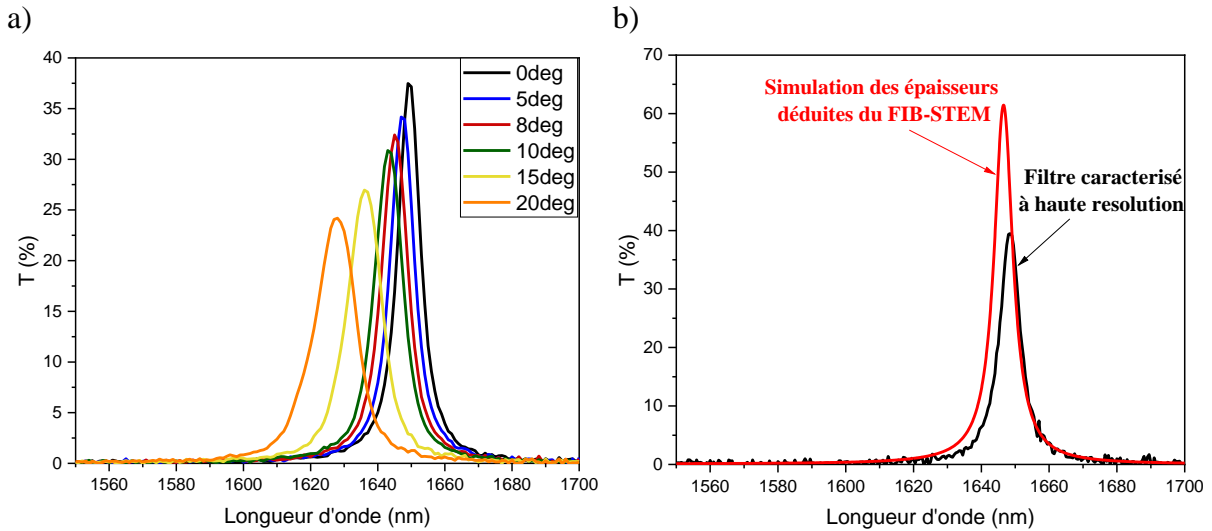


Figure III.21 : Spectre de transmission du filtre constitué de 12 couches Si/SiO₂ a) avec la variation d'angle d'incidence et b) en comparant avec les résultats obtenus par FIB-STEM.

En se basant sur les résultats obtenus par le FIB-STEM, une nouvelle calibration des vitesses de dépôts a été faite pour s'approcher des épaisseurs visées. Ce nouveau filtre a également été retiré deux fois pendant le dépôt de 12 couches pour effectuer le nettoyage plasma du réacteur PECVD comme précédemment. Cette fois, la surface du filtre est bien homogène et visuellement uniforme. La Figure III.22 montre une image en coupe transversale du filtre caractérisé par FIB-STEM et une comparaison des épaisseurs mesurées et simulées. Nous pouvons remarquer que la différence sur l'épaisseur totale du filtre est faible et que la déviation pour chaque couche n'excède pas 5%.

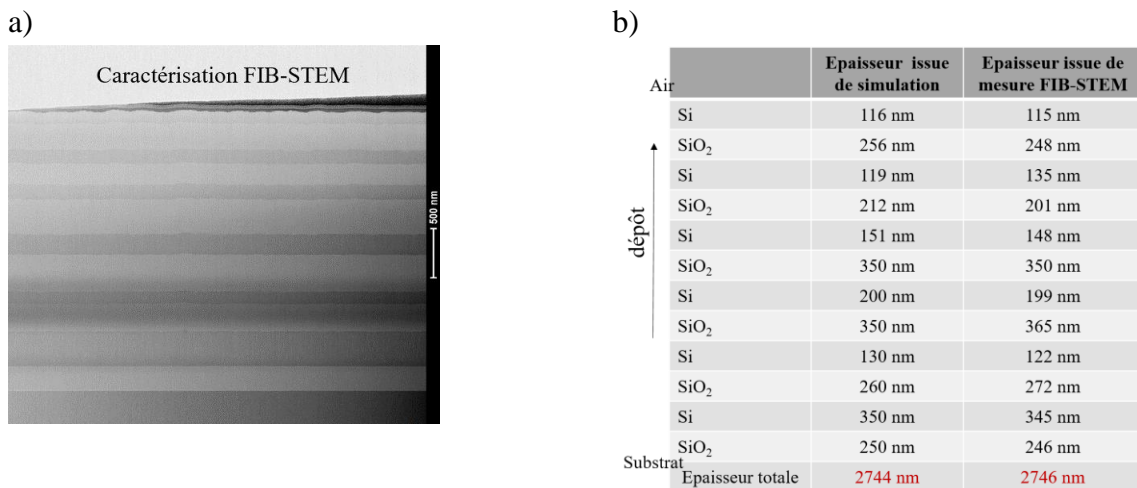


Figure III.22 : Filtre composé de 12 couches Si/SiO₂ après calibration des vitesses de dépôt a) Image FIB-STEM et b) une comparaison entre les épaisseurs simulées et issues de la caractérisation par FIB-STEM.

La caractérisation optique par le spectromètre PerkinElmer, montre que le filtre transmet à 1615 nm avec une transmission de 43,7% et une largeur à mi-hauteur de 7,1 nm. Le rapport entre la longueur d'onde centrale attendue et la longueur d'onde centrale mesurée est de $1608/1615=0,9957$. En faisant l'hypothèse qu'on a le même rapport entre l'épaisseur totale attendue et l'épaisseur totale réelle, nous trouvons que celle-ci est égale à 2756 nm. La Figure

III.23 montre les résultats de transmission obtenus en fonction de l'angle d'incidence (0, 5, 8, 10, 15 et 20°). Le décalage spectral de ce filtre est de 1 nm, 3 nm et 6 nm à 5°, 8° et 10° respectivement. Ainsi, nous en déduisons en utilisant l'équation (7) que l'indice effectif du filtre est égal à 2,2. Ces résultats montrent que ce filtre correspond aux spécifications attendues en termes d'angle d'incidence et présentent une amélioration par rapport au filtre utilisé dans la première version de NanoCarb qui a un indice effectif de 1,8. Cependant, nous ne savons pas expliquer l'écart observé entre l'indice effectif attendu par la simulation (1,9) et l'indice effectif mesuré (2,2). Cet écart pourrait être attribué à une erreur sur la modélisation lors de la définition des indices par ellipsométrie.

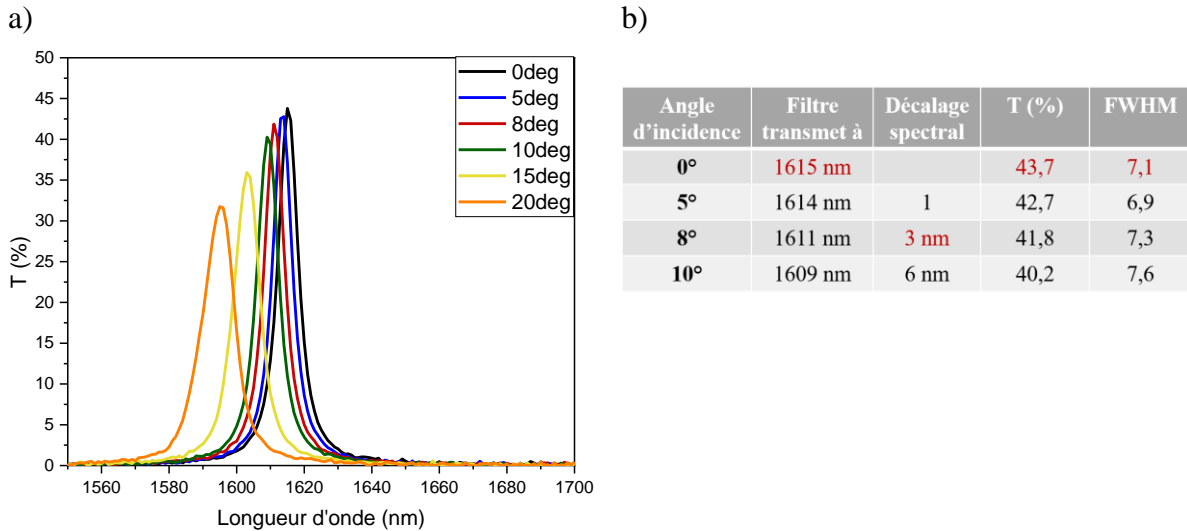


Figure III.23 : a) Spectre de transmission du filtre constitué de 12 couches Si/SiO₂ avec la variation d'angle d'incidence et b) les caractéristiques du filtre à 0, 5, 8 et 10°.

Nous n'avons pas pu fabriquer d'autres filtres. En effet, le réacteur de dépôt PECVD dont on a disposé n'est pas équipé d'instruments permettant le contrôle précis, in situ, des épaisseurs déposées. Alors que, les spécifications du filtre nécessaire au projet, en termes de centrage de pic, demandent un contrôle des épaisseurs avec une précision de l'ordre du nanomètre. Des réacteurs PECVD équipés d'instruments, notamment optiques tels que les ellipsomètres, sont proposés par les constructeurs mais nous n'y avons pas eu accès pendant le temps imparti à ce travail de thèse.

III.6. Conclusion

Ce chapitre est consacré à la réalisation d'un filtre interférentiel qui ne laisse passer que la lumière qui se trouve dans la bande spectrale qui nous intéresse, celle du CO₂ à 1608 nm avec une largeur moins de 10 nm et un indice effectif suffisant pour ne pas avoir un grand décalage spectral avec l'angle d'incidence. La mise en œuvre de ce filtre doit être compatible avec les procédés de fabrication de NanoCarb intégré.

Nous avons d'abord présenté une brève revue des différentes structures de filtres interférentiels avant d'opter pour la structure à multicouches aperiodique à base de Si/SiO₂. Ensuite, nous nous sommes concentrés sur le choix des matériaux et des techniques de dépôt, parmi la panoplie technologique disponible dans notre environnement de travail, pour concevoir et réaliser un

filtre optique formé d'un empilement multicouche dans le domaine SWIR. La première étape du processus de conception du filtre est la modélisation du filtre qui a été réalisée par le logiciel OpenFilters. Ainsi, à partir du cahier des charges du projet, nous avons pu simuler les filtres et évaluer l'impact des différents paramètres sur la transmission optique attendue. Cette étude a été complétée par des réalisations expérimentales utilisant la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma, de bi-couches de Si/SiO₂ puis par une caractérisation optique par le spectromètre Lambda 750 de Perkin Elmer. Nous avons pu prouver que l'utilisation du silicium constitue une amélioration de la dépendance à la variation d'incidence par rapport aux résultats de la littérature. Nous avons également montré par simulation que le remplacement de SiO₂ par Si₃N₄ apporte une plus grande amélioration de la dépendance à l'angle d'incidence. Nous avons finalement réalisé un filtre constitué de 12 couches Si/SiO₂ avec un pic de transmission de 43,7% et centré autour de 1615 nm, soit un décalage de 7 nanomètres par rapport à la valeur cible. Ce résultat est à la fois positif, et en même temps montre les limites auxquelles le projet est confronté pour la réalisation de ce filtre. En effet, la précision spectrale nécessaire implique un contrôle très poussé de l'épaisseur des couches déposées. Ceci rend indispensable à l'avenir l'utilisation d'un équipement de dépôt équipé d'un contrôle d'épaisseur in situ afin de maîtriser parfaitement l'empilement.

Chapitre IV. Version intégrée de NanoCarb

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties : la première consacrée au développement d'un matériau absorbant et la deuxième à l'intégration de ce dernier sur la face arrière de la lame interférométrique avec un alignement par rapport aux marches de la face avant. L'objectif étant d'éliminer les ondes parasites et le signal provenant de la contre-marche, ainsi que précisé dans le chapitre 1.

La première partie débute par une étude bibliographique sur les différents types de matériaux absorbants dans le domaine du proche infrarouge. Les structures, les techniques utilisées et les performances optiques de chaque type seront décrites, y compris celles des réseaux aléatoires composés de « black silicium » et de « black germanium ». Une section est destinée à la description des différentes techniques de caractérisation optique utilisées pour déterminer les performances optiques de tels matériaux. Le procédé de fabrication utilisé au cours de la thèse sera ensuite présenté ; il est basé sur un dépôt de film mince de germanium suivi d'une étape de gravure plasma. Afin d'optimiser le procédé, l'influence de différents paramètres de la gravure plasma a été étudiée, tels que la chimie de gravure, la puissance bias et le temps de gravure. Par ailleurs, une étude de vieillissement du germanium a été effectuée par spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS). Enfin le comportement optique de ce matériau sera analysé.

L'objectif de la thèse est d'intégrer sur une même plaque l'interféromètre en face avant et les absorbeurs en face arrière. La deuxième partie du chapitre est consacrée à la présentation du procédé de fabrication que nous avons optimisé pour intégrer les absorbeurs développés en alignement avec les marches, ainsi qu'aux résultats que nous avons pu obtenir à la fin de la thèse.

IV.1. Elaboration d'un matériau absorbant dans le proche infrarouge (SWIR)

1. Différents types d'absorbeurs / Etat de l'art

La technologie des matériaux absorbants est largement utilisée depuis des décennies dans de nombreux domaines, notamment dans les systèmes solaires thermiques. Il existe plusieurs types d'absorbeurs dont le fonctionnement est établi sur différents principes physiques. La Figure IV.1 résume les principaux types d'absorbeurs répertoriés dans la littérature et qui seront détaillés par la suite.

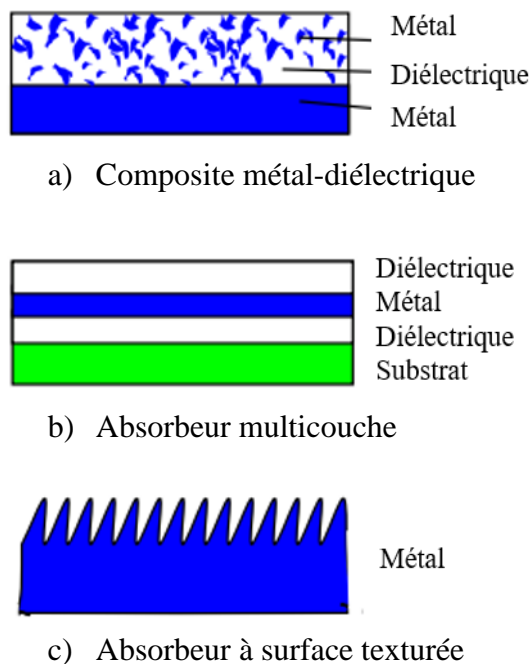


Figure IV.1 : Schéma récapitulatif des principaux types d'absorbeurs.

1.1. Les absorbeurs composites métal-diélectrique

Les composites métal-diélectrique sont constitués de fines particules métalliques incluses dans une matrice diélectrique, ces composites sont déposés sur un substrat métallique, comme présenté dans la Figure IV.1a). L'absorbeur peut être constitué aussi d'un réseau de nanostructures métalliques et d'un film métallique, séparés par un mince film diélectrique. L'absorbeur métal-diélectrique-métal a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales au cours des dernières années [148–152]. Par exemple, Hao et *al.* [153] ont conçu un absorbeur métallique avec un pic d'absorption de 88 % autour de 1,58 μm basé sur un réseau plasmonique à base d'au. Cependant, ces réseaux de nanostructures de taille unique ne présentent généralement qu'un ou plusieurs pics d'absorption avec une bande d'absorption étroite. Ainsi, des formes ou des réseaux de nanostructures plus complexes ont été utilisés afin d'obtenir une région d'absorption à large bande. Pour l'absorbeur métal-diélectrique-métal, l'absorption à large bande peut être mise en œuvre en remplissant une cellule unitaire avec des plaques métalliques carrées de plusieurs tailles qui résonnent à des longueurs d'onde dans la gamme de 380-760 nm [154]. Par conséquent, pour aller plus loin dans l'infrarouge Ding et *al.*

[155] ont proposé et démontré expérimentalement des absorbeurs minces et à large bande, constitués de réseaux de nano-disques en titane (Ti) sur un substrat d'or (Au) recouvert de dioxyde de silicium (SiO₂) (cf. Figure IV.2a). Ils ont étudié par simulation et expérimentalement l'influence de plusieurs paramètres sur l'absorption, notamment le diamètre des nano-disques, et obtenu une absorption supérieure à 90% dans la gamme de longueurs d'onde de 900 nm à 1825 nm (cf. Figure IV.2b).

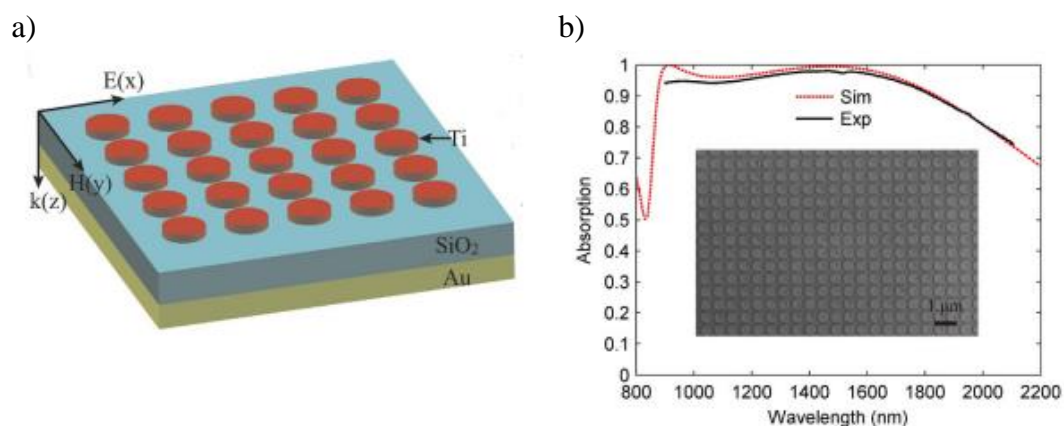


Figure IV.2 : a) Schéma de l'absorbeur dans le domaine infrarouge à large bande et b) les spectres d'absorption obtenus par simulation et expérimentalement [155].

Afin d'améliorer les performances de l'absorbeur pour obtenir une efficacité d'absorption à large bande (de 300 nm à 1500 nm), Chen et *al.* [156] ont complété l'étude de Ding et *al.* en étudiant l'influence de différents métaux tels que Ni, Ti, W, Ag, Au et Cu pour la fabrication des nano-disques et de la couche qui est au-dessous de SiO₂. Bien que les caractéristiques obtenues par cette catégorie de matériaux assurent convenablement la fonctionnalité recherchée, ces structures ne seront pas retenues dans le cadre de cette thèse car leur réalisation nécessite plusieurs étapes de lithographie/gravure et ne sont pas considérées comme des structures simples à intégrer.

1.2. Absorbeurs multicouches

Les absorbeurs multicouches ou les empilements interférentiels multicouches peuvent être conçus de manière à devenir des absorbeurs sélectifs efficaces. Selon les matériaux utilisés, ces multicouches ont une absorption du spectre solaire élevée et une faible émission thermique. Les absorbeurs multicouches sont fabriqués à partir de métaux hautement réfléchissants, tels que Au, Ag, Cu, Al [157,158]. Pour les applications qui nécessitent des températures élevées (> 400°C), les métaux utilisés sont W, Mo et Zr et les couches diélectriques sont Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZnS [159,160]. Jiang et *al.* [161] ont montré par simulation une absorption supérieure à 90% entre 300 et 2215 nm. Le métal utilisé est le tungstène W et les couches diélectriques sont constituées de SiO₂ et TiO₂; avec 18 répétitions du tricouche SiO₂/TiO₂/W. Afin d'obtenir un absorbeur quasi-idéal fonctionnant entre 300 et 1909 nm, la même équipe a proposé et étudié un absorbeur composé d'un réseau de nanofils métalliques sur les multicouches plans présentés précédemment (cf. Figure IV.3) [162]. Ils ont montré que les performances d'absorption dépendent fortement du diamètre et de la hauteur des nanofils ainsi que de l'épaisseur des

couches diélectriques, ce qui permet d'améliorer encore la largeur de bande opérationnelle et l'efficacité d'absorption.

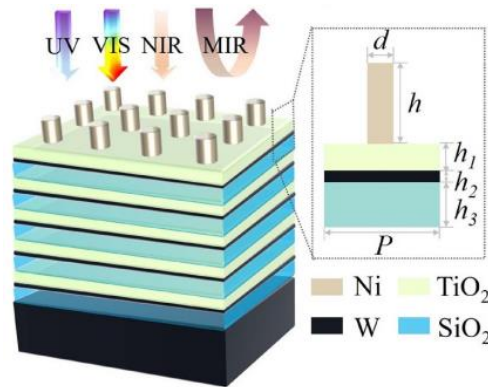


Figure IV.3 : Schéma de l'absorbeur multicouche proposé par Jiang et al.. d et h représentent respectivement le diamètre et la hauteur des réseaux de nanofils de nickel (Ni) élaborés au-dessus de l'empilement tri-couches [162].

Les résultats numériques et analytiques montrent une absorption optique supérieure à 95% entre 300 et 1909 nm à une température de fonctionnement de 100°C. En outre, Li et al. [163] ont proposé un empilement TiN/TiNO/ZrO₂/SiO₂ dont le coefficient d'absorption est d'environ 80% à 1600 nm. Ce résultat a été démontré expérimentalement et confirmé par simulation. Récemment, More et al. [164], ont montré que les composés III-V tels que n-InGaAsSb sont également intéressants pour l'absorption SWIR. L'inconvénient d'une stratégie multicouche est qu'elle est impossible à réaliser localement sur la face arrière de la plaque interférométrique. En effet, l'épaisseur de la multicouche, qui peut atteindre 2 μm, n'est pas facilement compatible avec un procédé de *lift-off* (IV.2.1) ou une étape de gravure plasma (II.2.3) et de tels procédés sont nécessaires pour localiser le matériau absorbant et aligner les marches de l'interféromètre.

1.3. Absorbeur à surface texturée

La texturation de surface, schématisée dans la Figure IV.1c), est largement utilisée pour réaliser des fonctions optiques, dans toutes les gammes de longueur d'onde. La taille et la périodicité des structures présentes à la surface du matériau jouent un rôle important au niveau de l'absorption. Les longueurs d'onde inférieures ou du même ordre de grandeur que la taille des motifs vont être absorbées, tandis que pour les grandes longueurs d'onde la surface se comportera comme un miroir et ne présentera quasiment pas d'absorption. La plupart des équipes qui ont travaillé sur la texturation de la surface visaient des applications de type anti-reflets. La texturation de surface est divisée en deux grandes parties, les surfaces avec des réseaux périodiques et des réseaux aléatoires.

1.3.1. Réseaux périodiques

Les géométries des réseaux périodiques peuvent être diverses et variées, telles que les réseaux de cônes [165], de pyramides [166], de pyramides tronquées [167], de nanopiliers [168] ou de tours sphériques [169]. La majorité des recherches sont basées sur des simulations et des calculs théoriques. De plus, la plupart des équipes qui ont travaillé sur la texturation de la surface par des réseaux périodiques visaient à la texturation de couches anti-reflet. Par exemple, Bruckner et al. [170] ont montré numériquement une réflexion inférieure à 2% dans la gamme

de longueur d'onde de 3 à 5 μm avec des structures pyramidales à méplat ($P=1 \mu\text{m}$, $T=1,57 \mu\text{m}$ et M compris entre 0,2 et 0,4 μm) ; ils ont considéré aussi des structures pyramides à sommet structuré et des structures coniques à méplat du point de vue de la simulation (cf. Figure IV.4a). Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le LTM qui a réalisé les réseaux coniques à méplat et à sommets structurés de la Figure IV.4b par lithographie électronique et gravure plasma sur une surface de silicium. Nous avons pu étudier à nouveau ces échantillons dans le cadre de cette thèse en ajoutant une couche métallique pour améliorer son absorption (paragraphe Figure IV.4).

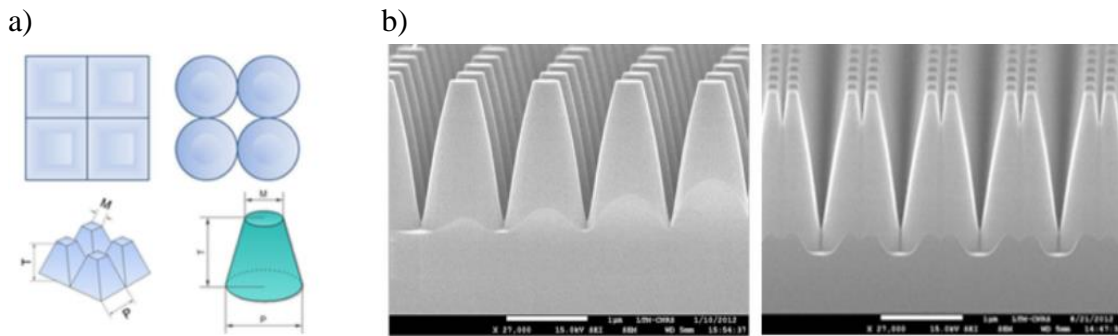


Figure IV.4 : a) Vue schématique de dessus des réseaux pyramidaux et coniques à sommet plat. b) Image MEB de réseaux de forme conique en silicium à sommet plat et à sommet structuré [170].

Des nanostructures périodiques de silicium en plusieurs formes géométriques recouvertes de nanoparticules d'or afin d'augmenter l'absorption (cf. Figure IV.5) ont été étudiées dans une récente publication par Zaman et Houssain [171].

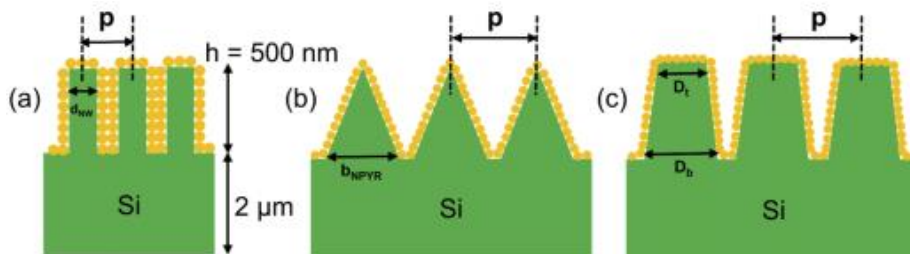


Figure IV.5 : Schéma d'un réseau de nanostructures périodiques en Si (a) nanofil (b) nanopyramide et (c) nanocône à sommet plat dont la surface est recouverte de nanoparticules d'or.

Ils ont montré l'influence de la géométrie et de la périodicité des nanostructures ainsi que l'effet des nanoparticules d'or et de leurs diamètres. Cette étude montre que le coefficient d'absorption de ces structures n'est néanmoins que de 30% à 1600 nm. D'autres matériaux ont été explorés théoriquement, tels qu'une surface de tungstène (W) en forme de pyramide [172] et un réseau de nanopyramides périodiques de germanium (Ge) pour une absorption dans le domaine visible [173]. En outre, un réseau nanoconique constitué de tungstène/germanium a également été étudié théoriquement pour augmenter la gamme de la région d'absorption jusqu'à $9 \mu\text{m}$ [174]. Ding et al. [155], ont présenté des nanoparticules de Ti sur SiO_2 et ont étudié l'impact du diamètre des nanoparticules. Le coefficient d'absorption était supérieur à 90% à 1600 nm. La principale limite au développement de tels réseaux périodiques, avec ou sans nanoparticules métalliques, est la complexité des procédés de fabrication exigeant plusieurs étapes de

lithographie à haute résolution, onéreuse et/ou lente ainsi que l'usage de réacteur de gravure plasma avancé et autres techniques de texturation de métaux. C'est pour cette raison que ce type de procédés s'avère incompatible avec un alignement à travers le substrat comme celui requis pour NanoCarb.

1.3.2. Réseaux aléatoires

Les réseaux aléatoires sont largement utilisés en raison de leur méthode de fabrication avantageuse. Il est possible de citer plusieurs technologies de fabrication qui conduisent à une structuration aléatoire de la surface d'un matériau, comme la gravure humide [175], la gravure plasma RIE (*Reactive Ion Etching*) sans masque [176] ou une attaque laser [177]. Lorsque la structuration est dense dans un substrat de silicium, la surface peut devenir noire à l'œil nu ; on parle alors de « Black Silicon ou b-Si ». Il est utilisé dans plusieurs domaines tels que la fabrication des cellules solaires, des photodiodes et des photodétecteurs [178,179].

Le silicium traditionnel a une réflectance supérieure à 40% et une large bande interdite de 1,1 eV, ce qui interdit son utilisation dans l'infrarouge lorsque la longueur d'onde est supérieure à 1,1 μ m. Depuis 1995, le black silicon a été étudié, suite à la fabrication de silicium microstructuré par gravure ionique réactive (RIE) avec un rapport profondeur/largeur élevé [180]. La texturation de la surface est basée sur un phénomène de masquage localisé et généré de l'oxyde de silicium. Initialement, la surface du silicium est recouverte d'un film ultra-mince d'oxyde natif, qui n'est pas uniformément gravé lors des premières secondes de la gravure. Il en résulte la formation d'une couche de masquage localement et aléatoirement perforée. Les zones non masquées sont alors gravées faisant apparaître des structures pyramidales ou en forme d'aiguille. Par exemple, si le SF₆/O₂ est le type de plasma utilisé, le SF₆ va produire les radicaux fluorés F* qui vont réagir avec les atomes de silicium pour former le composé volatil SiF₄. La Figure IV.6 montre que les parois des structures sont peu à peu protégées contre la gravure grâce à une couche de passivation SiO_yF_x. Ce dernier est formé à partir d'une interaction entre le composé volatil SiF₄ et les radicaux O* produits par l'oxygène.

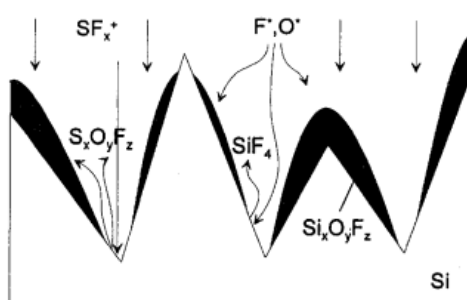


Figure IV.6 : Schéma du mécanisme de gravure de Si par le plasma SF₆/O₂ afin d'obtenir le black silicon [181].

La rugosité aléatoire est donc à l'origine de la formation du b-Si. Ce dernier est largement utilisé comme matériau absorbant dans le domaine visible et proche IR pour des longueurs d'onde inférieures à 1200 nm. Plusieurs publications présentent une augmentation de la limite d'absorption vers les longueurs d'onde du SWIR. L'introduction d'atomes dopants tels que le soufre est prometteur. Mei et al. [182], ont fabriqué un b-Si en irradiant une plaque SOI (*Silicon*

On Insulator) avec des impulsions laser femtosecondes dans une chambre remplie de SF₆. Le soufre, incorporé dans le silicium lors de ce traitement, agit comme un dopant et augmente le coefficient d'absorption jusqu'à 97% à 1600 nm (courbe rouge dans la Figure IV.7a'). Dans ce cas, les microstructures ont une hauteur de 10 μm (cf. Figure IV.7a). Le travail de Zhong et al. [183] est basé sur le dépôt de nano-objets en Ag de formes aléatoires, obtenues par gravure chimique métallique, sur du b-Si. La technique utilisée est la gravure chimique assistée par un métal (*Metal-Assisted Electroless Chemical Etching*, MACE), qui permet la production d'un réseau dense de nanofils verticaux [184]. Cette technique consiste en un dépôt de particules métalliques ou d'un film métallique (des métaux nobles comme Ag, Au, Pd, Pt [185]) directement sur le substrat. Ces particules métalliques agissent comme un catalyseur et améliorent considérablement la gravure chimique du matériau. La Figure IV.7b présente les microstructures qui ont été obtenues ; elles ont une largeur de 100 nm et une hauteur de 2,5 μm, et ainsi l'absorption a été augmentée jusqu'à 70% à 1600 nm grâce aux particules métalliques (cf. Figure IV.7b'). Une autre stratégie est proposée par Agnihotri et al. [186] qui recouvrent le b-Si avec du ZnO et des nanotubes de carbone. L'absorption ainsi atteinte est très élevée et avoisine 99% à 1600 nm. Un coefficient d'absorption autour de 95% est également démontré par Isakov et al. [187]. Cette valeur élevée est obtenue grâce à une couche de NbN déposée sur le b-Si standard. Les figures 7c et 7c' illustrent les résultats du black silicon fabriqué par gravure chimique humide. Cette méthode est peu coûteuse et l'une de ses caractéristiques est la fabrication de microstructures pyramidales selon des plans cristallins présentant une pente de 54°. Néanmoins, les performances optiques de ce black silicon sont moins bonnes. Pour cette raison, ils ont déposé une couche d'or qui a permis d'augmenter l'absorption à 70% à 1600 nm. Une récente publication par Atteia et al. [188], montre les propriétés morphologiques et optiques du black silicon réalisé par RIE à base de SF₆/O₂ à une température ambiante (Figure IV.7d et d'). Dans cette publication [188], ils ont étudié l'influence de plusieurs paramètres de gravure et présenté une absorption supérieure à 99% dans la bande de longueur d'onde inférieure à 1100 nm.

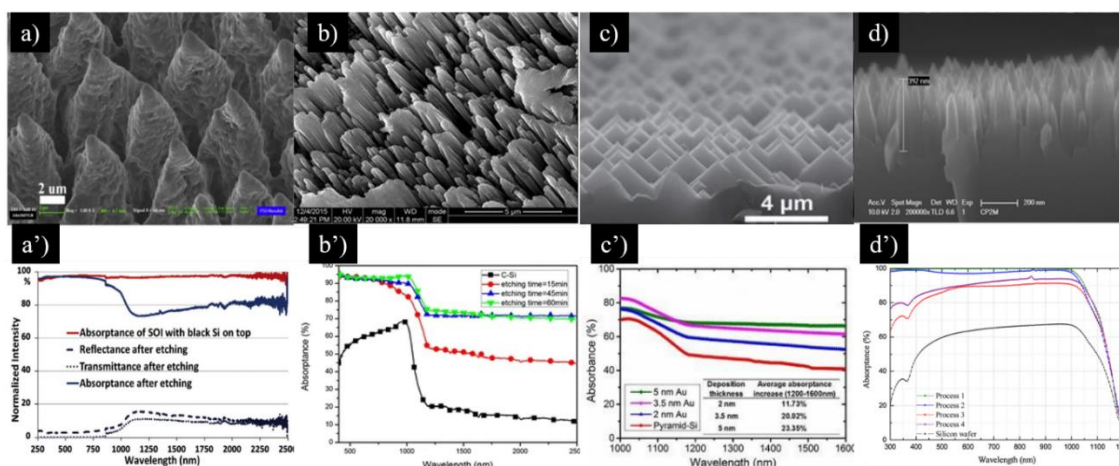


Figure IV.7 : Images MEB et performances optiques du black silicon fabriqué par différentes méthodes. (a-a') en utilisant une irradiation laser femtoseconde en présence du soufre [182], (b-b') par gravure chimique assistée par métal (MACE) [183], (c-c') par gravure humide [179] et (d-d') par RIE [188].

Outre le silicium, d'autres semi-conducteurs sont utilisés pour la détection dans le proche infrarouge, comme par exemple l'arséniure d'indium, l'arséniure de gallium et le germanium. Ce dernier présente deux bandes interdites importantes : une bande interdite directe à 0,8 eV qui nécessite l'utilisation d'une couche mince pour obtenir une absorption efficace des photons à 1550 nm et une petite bande interdite indirecte à 0,67 eV qui permet d'absorber des photons sur une gamme de longueurs d'onde plus large (jusqu'à 1850 nm) que dans le cas du silicium. La texturation des surfaces en germanium a été étudiée afin d'étendre la sensibilité supérieure à la région du proche infrarouge et, en effet, des résultats préliminaires prometteurs sur des capteurs proche infrarouge ont récemment été publiés [189–191]. Comme pour le silicium, lorsque la texturation est dense, la surface du germanium devient noir l'œil d'où le nom de black germanium (b-Ge), cette couleur n'étant cependant représentative que du comportement optique dans le domaine visible. Les premières études ont montré l'utilisation d'un processus de gravure ionique réactive (RIE) basé sur SF₆/O₂, où SF₆ est l'élément de gravure principal et O₂ est utilisé pour former la couche de passivation responsable des micromasquages, et donc de l'apparition de rugosités [192]. Cette approche nécessite une puissance RF élevée, ce qui entraîne davantage de dommages ioniques. Steglich et *al.* [193], ont essayé d'utiliser ce mélange SF₆/O₂ mais il n'était pas efficace car ils n'ont pas réussi à produire suffisamment d'oxyde de germanium stable pour l'auto-masquage du procédé de gravure. Cependant, ils ont fabriqué le b-Ge par RIE à partir de chlore (Cl₂) pour une durée de 60 min et obtenu une réflectivité inférieure à 2,5% dans le domaine de visible et proche infrarouge. Par ailleurs, Pasanen et *al.* [194] ont montré la capacité de produire des nanostructures par un procédé à base de SF₆/O₂, mais en utilisant un plasma ICP-RIE qui permettait d'éviter complètement les dommages induits par le plasma. Ils ont utilisé des substrats de germanium de 100 mm de diamètre et de 175 μm d'épaisseur. La hauteur des nanostructures obtenues varie de 400 à 900 nm et la largeur est comprise entre 100 et 350 nm, avec une absorption supérieure à 99% dans l'ensemble du spectre UV-vis-NIR jusqu'à une longueur d'onde de 1600 nm. Par contre, ce procédé est limité par sa basse température (-120°C) qui nécessite un réacteur adapté. Récemment, en septembre 2022, Chen et *al.* [195] ont rapporté la formation de black germanium par le processus de RIE à faible puissance RF et à température ambiante en utilisant le plasma SF₆/CHF₃ sur un matériau massif de germanium de 175 μm d'épaisseur, et ont obtenu une absorption supérieure à 99% dans la gamme spectrale de 300 à 1750 nm.

Toutes ces stratégies sont très prometteuses mais ne sont pas compatibles avec notre cahier des charges car elles sont difficiles à réaliser localement sur la face arrière de la plaque de silicium. Notre objectif est de réaliser les absorbeurs avec une technique simple à intégrer. Dans ce paragraphe, nous avons présenté deux matériaux, b-Si et b-Ge, qui peuvent être absorbants dans le proche infrarouge selon la technique de réalisation. Nous avons cherché à explorer ces pistes en essayant de combiner b-Ge et b-Si tout en tenant compte de nos contraintes d'intégration de l'ensemble des procédés.

2. Banc de caractérisation optique

Avant de décrire les solutions technologiques explorées, nous rappelons les méthodes de caractérisation optique qui seront utilisées pour évaluer les différents matériaux absorbeurs développés en section III.5. En vue de la mesure de la transmission, différents montages

expérimentaux ont été utilisés et sont présentés dans cette partie. Nous faisons un rappel dans un premier temps des notions de base concernant la réflectance, la transmittance et l'absorbance d'une surface. La réflectance (R) d'un matériau est définie par la relation suivante : $R = \frac{I_R}{I_0}$, où I_R est l'intensité du rayonnement réfléchi par une surface et I_0 est l'intensité de rayonnement incident sur cette même surface à une longueur donnée. La transmittance (T) est définie comme étant le rapport entre l'intensité de rayonnement transmis I_T et celle de rayonnement incident I_0 . Enfin, l'absorbance (A) d'un matériau est la fraction de rayonnement absorbée par le rayonnement qui vient frapper la surface du matériau et définie par la relation suivante $A + R + T = 1$. Au cours de cette thèse, deux bancs de caractérisation optique ont été mis en place à l'IPAG et sont présentés dans les paragraphes suivants, l'un pour mesurer la transmission normale et l'autre pour mesurer la transmission totale à l'aide d'une sphère intégrante. Cette dernière permet de mesurer la lumière transmise dans toutes les directions et donc la lumière diffusée, comme le montre la Figure IV.8, ce qui n'est pas le cas dans les mesures de transmission normale. Pour NanoCarb, il ne suffit pas de mesurer la transmission normale et c'est la transmission totale qui doit être minimisée. Le spectrogonio radiomètre qui a été utilisé pour mesurer la réflexion sera décrit également.

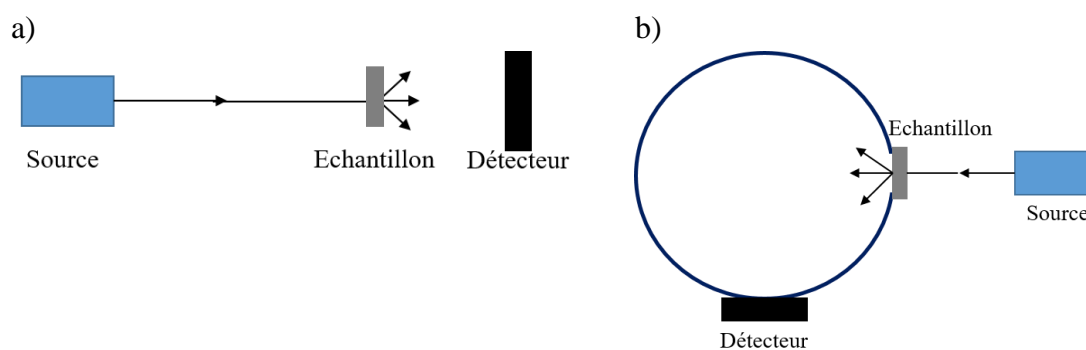


Figure IV.8 : Représentation schématique de la mesure a) de transmission normale et b) de transmission totale avec une sphère intégrante.

2.1. Configuration pour la mesure de la transmission normale

Le banc que nous avons utilisé pour caractériser la transmission normale dans l'infrarouge sur la gamme de longueur d'onde entre 1000 nm et 1700 nm est représenté par les photos de la Figure IV.9.

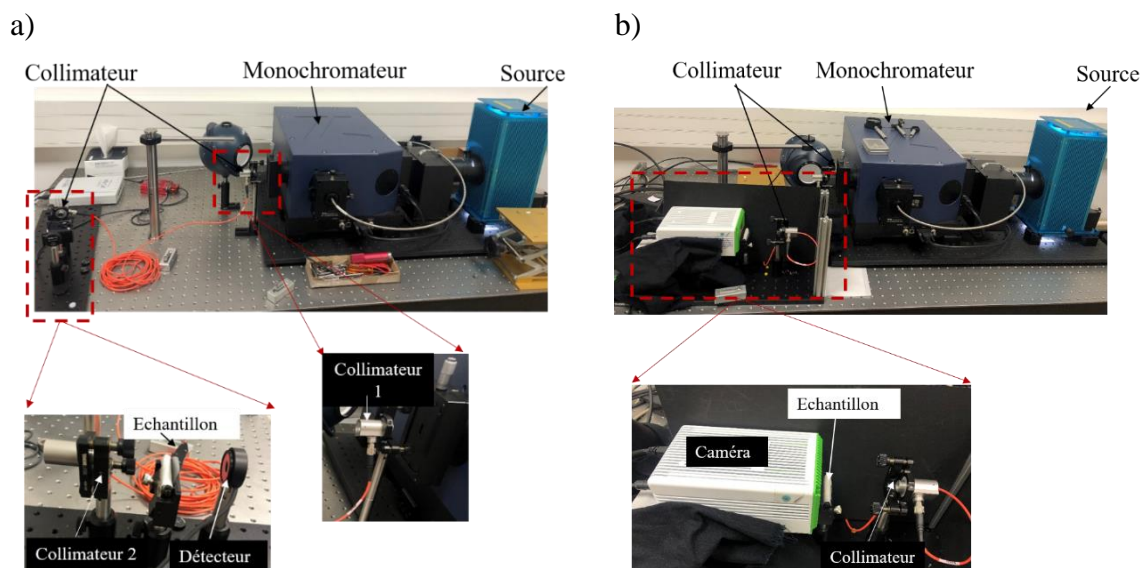


Figure IV.9 : Photos montrant les différentes composantes du banc de caractérisation de la transmission normale en utilisant a) un photodétecteur (configuration #1) et b) une caméra (configuration #2).

Il est constitué d'une source blanche, un monochromateur, deux collimateurs et une caméra de détection. En premier lieu, nous avons utilisé un photodétecteur (cf. Figure IV.9a) au lieu de la caméra (cf. Figure IV.9b) mais nous verrons par la suite que la sensibilité de ce dispositif est limitée, ce qui conduit à des mesures bruitées. En général, un monochromateur se compose d'une fente d'entrée, d'un élément dispersif et d'une fente de sortie. Il permet de disperser la lumière et de sélectionner une bande étroite de ces longueurs d'onde à partir de la fente qui bloque celles qui sont non désirées. Plus la fente est étroite, plus la bande de longueur d'onde est étroite. Ensuite, la lumière est transmise par les collimateurs qui permettent d'obtenir un faisceau de rayons de lumière parallèles à partir de la source afin d'arriver sous incidence sur la surface de l'échantillon. Enfin, la lumière transmise par l'échantillon est détectée par la caméra.

2.2. Configuration pour la mesure de la transmission totale

Dans cette configuration, la source de lumière est celle utilisée dans le banc de la transmission normale et qui présente un spectre d'émission allant de 1000 nm à 1700 nm. La spécificité du montage réside dans l'utilisation d'une sphère intégrante (cf. Figure IV.10). Ce dispositif de forme sphérique, dont la cavité est recouverte d'un revêtement lambertien, possède des ouvertures permettant l'entrée et la sortie d'un rayonnement lumineux dans toutes les directions. Dans notre cas, l'échantillon est placé juste après le monochromateur et devant la sphère intégrante. Ainsi, la lumière transmise par l'échantillon dans toutes les directions pénètre dans la sphère intégrante. La caméra de détection est placée à l'ouverture de sortie de la sphère pour mesurer la transmission totale.

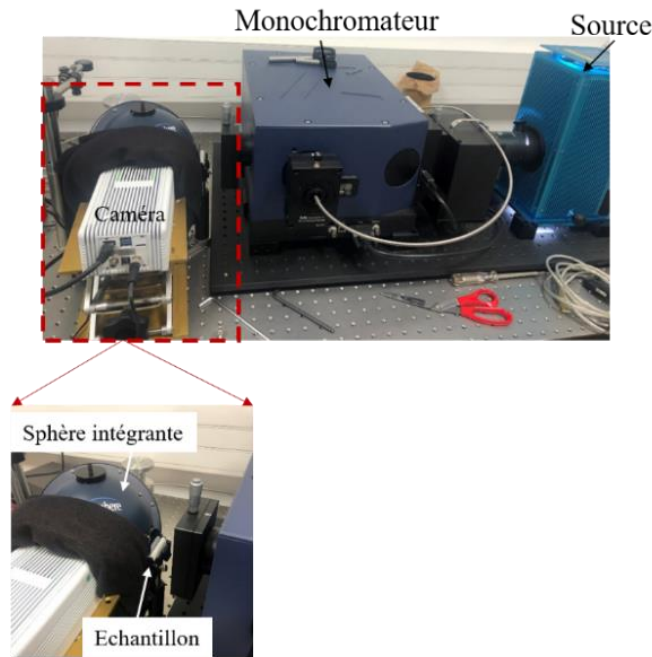


Figure IV.10 : Configuration du banc de mesure optique dédiée à la mesure de la transmission totale par sphère intégrante.

2.3. Banc pour la mesure de la réflexion

Les mesures de la réflexion ont été réalisées avec le spectrogonio radiomètre SHADOWS (*Spectrogonio radiometer with cHanging Angles for Detection Of Weak Signals*) présenté dans la Figure IV.11 et développé à l'IPAG [196].

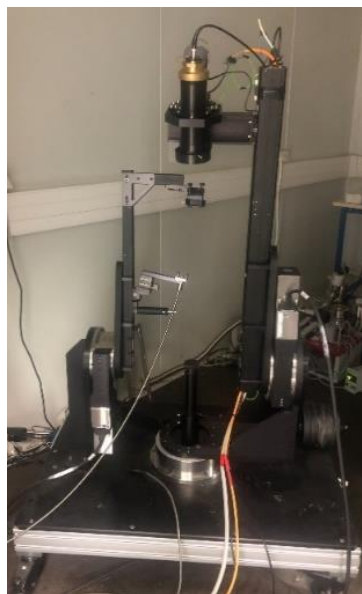


Figure IV.11 : Photographie du goniomètre SHADOWS.

Cet équipement est spécialement conçu pour réaliser des mesures de réflectance bidirectionnelle de surfaces sombres et de petite taille. Sa gamme spectrale étendue, de 0,35 à 5 μ m permet d'étudier différents types de matériau. La source, son dispositif de stabilisation, le modulateur et le monochromateur produisent une lumière monochromatique qui sera conduite

par un faisceau de 8 fibres optiques multimodes en ZrF₄ depuis la table d'instrumentation [197]. A la sortie de la fibre, cette lumière monochromatique est focalisée à l'aide d'un miroir sphérique sur la surface de l'échantillon. La partie goniomètre de SHADOWS est constituée de deux bras, l'un envoyant la lumière monochromatique sur l'échantillon et l'autre permettant de collecter la lumière réfléchie grâce aux deux détecteurs (visible et proche infrarouge). De plus, les angles d'incidence peuvent être modifiés dans cet équipement afin de simuler une variété de géométries d'observation et caractériser les dépendances angulaires du spectre réfléchi.

3. Procédé de fabrication des absorbeurs

Au cours de cette thèse, le procédé de fabrication d'absorbeurs qui a été envisagé est la réalisation d'un matériau de type black germanium sur silicium. Nous nous sommes inspirés des études réalisées sur le germanium et présentées précédemment, pour la fabrication des absorbeurs à 1600 nm [194]. Afin de pouvoir intégrer ce matériau sur une lame de type NanoCarb, nous avons décidé d'utiliser un dépôt de germanium sur une plaque de silicium au lieu d'un substrat de germanium non adapté pour la réalisation de micro-interféromètres en face avant. Le dépôt du film mince de germanium est réalisé par un évaporateur par canon à électrons MEB550S Plassys, installé au sein de la Plateforme Technologie Amont (PTA). Cet équipement est constitué de deux chambres : une chambre de chargement pour l'introduction du wafer, et une chambre d'évaporation maintenue continuellement sous vide. Il permet de déposer une couche fine métallique sur un échantillon en vaporisant une cible du métal souhaité avec un faisceau d'électrons de 10 kW. Le porte-substrat assure une inclinaison de 0° à 270° et/ou une rotation de l'échantillon pendant le dépôt. Le contrôle de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur déposée s'effectue à l'aide d'une balance à quartz et avec une résolution de l'ordre de l'Angstrom par minute. Notre objectif est de déposer une couche de germanium aussi épaisse que possible. Cependant, nous nous sommes limités à 500 nm de germanium pour limiter les contraintes dans le matériau, déposé sur une plaque de silicium polie double face de 525 µm d'épaisseur, afin de pouvoir caractériser ses propriétés optiques. La vitesse de dépôt était de 0,5 nm/s. Les plaques de silicium recouvertes de ce dépôt de germanium ont ensuite été clivées en plusieurs échantillons unitaires de 2*2 cm² afin de subir les différents traitements de gravure par plasma envisagés pour modifier la morphologie de surface du germanium et ses propriétés optiques. Ces gravures ont été réalisées dans le réacteur haute densité de la plateforme Centura 5200 présentée dans le Chapitre II.2.3.1.

Pour cette étude, nous avons fait le choix de travailler avec des substrats supports (carrier) de Silicium de 200 mm de diamètre recouverts de SiO₂ sur lesquels ont été fixés les échantillons unitaires de Ge (cf. Figure IV.12). Ce type de wafer support sera nommé « substrat SiO₂ » par la suite. Dans un premier temps nous avons comparé le comportement du film de 500 nm obtenu par évaporation à celui d'un film, relativement épais, de 1,5 µm obtenu par épitaxie dans le cadre d'un autre projet de recherche au LTM. Les échantillons sont assemblés par leurs extrémités à l'aide d'un scotch en kapton (représenté par un trait jaune sur la Figure IV.12) qui est un ruban adhésif résistant aux hautes températures.

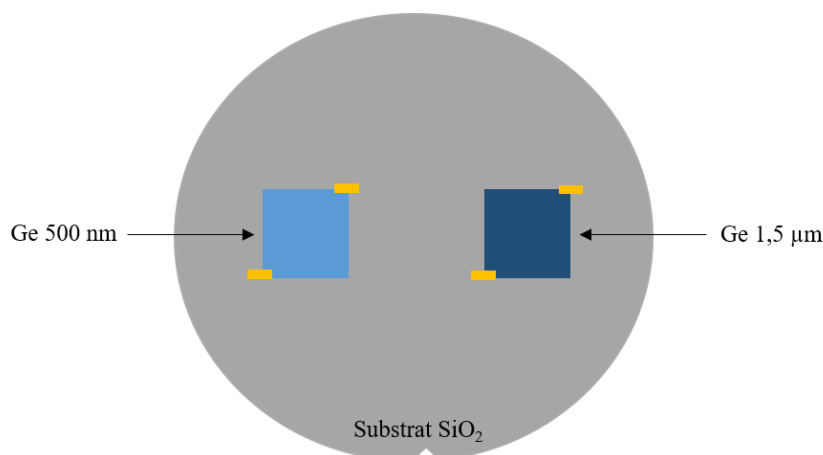


Figure IV.12 : Représentation schématique du protocole expérimental de gravure d'échantillons unitaires couverts de germanium de différentes épaisseurs en vue d'y induire de la rugosité de surface.

Le SiO₂ présente une faible réactivité avec les radicaux du plasma en comparaison avec le germanium et le silicium, ce qui permet de réduire l'impact du wafer support dans le processus de création de la rugosité. Au sein du réacteur de gravure, la composition chimique du plasma est fortement influencée par la nature des parois ; la surface des parois étant très importante par rapport à la surface du substrat. Ainsi, afin d'avoir des conditions de parois identiques et de favoriser la reproductibilité des procédés, un protocole de nettoyage et de conditionnement du réacteur est systématiquement réalisé avant chaque gravure comme mentionné dans le chapitre II. La réalisation d'un procédé de gravure se déroule en enchaînant les étapes suivantes :

- Nettoyage du réacteur avec un plasma SF₆/O₂ sur un substrat SiO₂ pendant 60s.
- Conditionnement des parois avec un plasma identique à celui qui sera utilisé pour le procédé de gravure sur un substrat SiO₂ pendant 60s.
- Réalisation du procédé de gravure sur les échantillons unitaires de germanium assemblés sur le substrat SiO₂.
- Nettoyage du réacteur avec un plasma SF₆/O₂ sur un substrat SiO₂ pendant 60s.

Dans la section suivante, nous présentons l'optimisation du processus de gravure en analysant l'influence des gaz utilisés et d'autres paramètres du plasma tels que le temps de gravure et la puissance de polarisation sur la morphologie de la rugosité ainsi induite et sur les propriétés optiques de ces échantillons.

3.1. Influence de la chimie de gravure

Ce paragraphe est consacré à la présentation de l'influence de la chimie de gravure sur la formation des microstructures de surface. La première recette de gravure est inspirée d'études antérieures et est basée sur un mélange SF₆/O₂ avec les conditions suivantes :

| Débit de gaz | Puissance bias | Puissance source | Pression | Temps |
|---|----------------|------------------|----------|-------|
| SF ₆ : 25 sccm et O ₂ : 33 sccm | 0 W | 1000 W | 10 mTorr | 900 s |

Tableau IV.1 : Conditions de la recette de gravure plasma à base de SF₆/O₂ appliquée pour rugosifier les films de germanium de 500 nm et 1,5 μm d'épaisseur.

La Figure IV.13 présente les structures des échantillons obtenues par la chimie SF_6/O_2 pour 900s sur les deux couches de germanium de 1,5 μm et 500 nm.

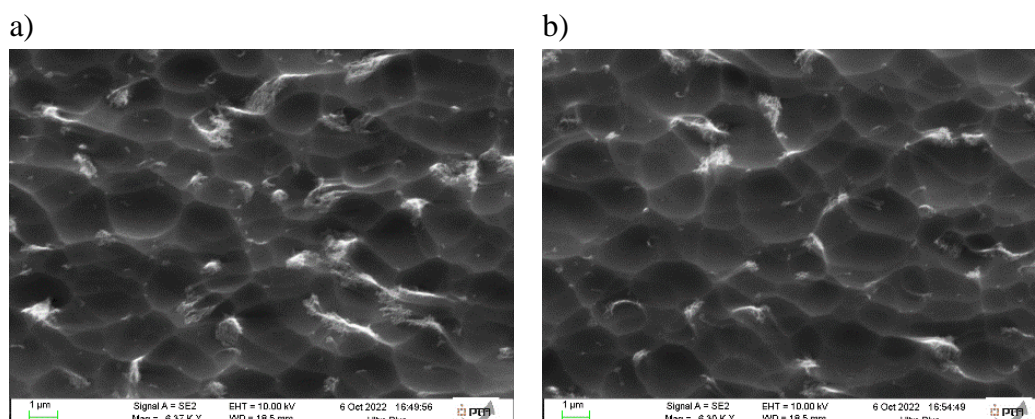


Figure IV.13 : Images MEB obtenues après traitement plasma SF_6/O_2 de 900s a) sur le film de germanium épitaxié de 1,5 μm et b) le film déposé par évaporation de 500 nm.

Nous pouvons remarquer que, dans ces conditions, la surface est rugueuse, mais ne présente pas des structurations importantes comme dans le cas du black Ge de la littérature. Par ailleurs, la surface n'est visuellement pas noire. Ceci est probablement dû au fait que la couche de passivation GeO_xF_y formée n'est pas assez résistante pour assurer le micromasquage et la poursuite de la formation de rugosité de surface. Tout comme pour le black silicium, l'oxygène contribue à la formation de la couche de passivation et les radicaux fluorés réagissent avec le germanium, formant du GeF_4 volatil. Nous avons doublé les débits des gaz SF_6 et O_2 afin que la résistance de la couche de passivation devienne plus importante à l'énergie des ions. Mais, dans ce cas aussi la surface n'était toujours pas structurée et était similaire à celle obtenue dans la figure 14. Cependant, en comparant avec la littérature, nos procédés de gravure ont été réalisés dans le réacteur DPS avec une température maximale de 60°C et non pas avec une température de -120°C. Ainsi, nous pouvons conclure que la gravure plasma à base de SF_6/O_2 sur les deux couches de germanium de 0,5 et 1,5 μm n'a pas été efficace, car nous n'avons pas pu produire suffisamment d'oxyde de germanium stable pour l'auto-masquage du procédé de gravure. C'est pour cette raison que nous nous sommes opté pour l'usage d'autres gaz, ou mélanges gazeux, pour la suite de ces expériences.

Le tableau suivant récapitule les paramètres du procédé basé l'utilisation du chlore :

| Débit de gaz | Puissance bias | Puissance source | Pression | Temps |
|-------------------|----------------|------------------|----------|-----------------------|
| Cl_2 : 100 sccm | 0 W | 1000 W | 10 mTorr | 600 s et 900 s |

Tableau IV.2 : Conditions du procédé de traitement plasma avec du Cl_2 en vue de rugosifier la surface du germanium.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.3. Les surfaces des échantillons présentent des structures pyramidales mais elles sont plutôt grises visuellement, ce qui montre que l'absorption dans le domaine visible est limitée. Nous pouvons remarquer que la densité de ces structures varie d'un échantillon à l'autre en fonction de l'épaisseur initiale du film de germanium et que la hauteur des motifs créés en surface des films augmente avec l'augmentation de la durée d'application du plasma. Pour une épaisseur de Ge de 1,5 μm , la

hauteur des pyramides est environ 600 nm après une gravure de 900 secondes (mesure AFM). Pour une épaisseur de germanium de 500 nm, les nanostructures obtenues après un traitement plasma de 600 s sont très petites et ont une forme géométrique pyramidale, mais leur plus grande densité fait que la forme de leur base est plus aléatoire. Pour une durée de plasma de 900s, les pyramides sont moins denses, mais plus grosses à leur base, avec une hauteur inférieure à 300 nm.

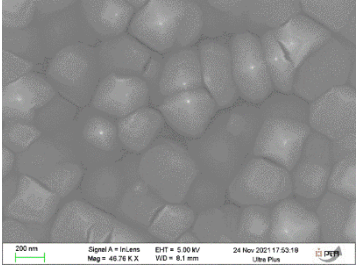
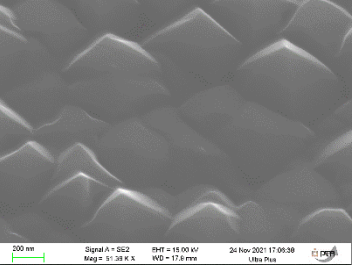
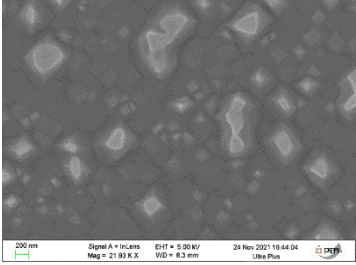
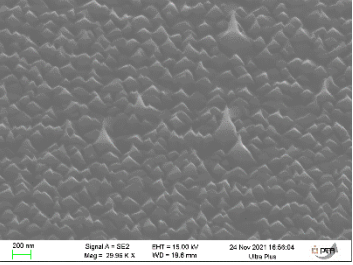
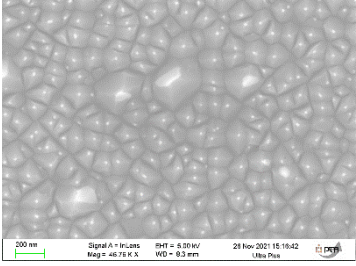
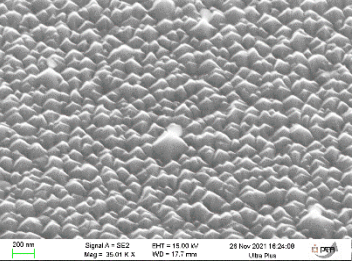
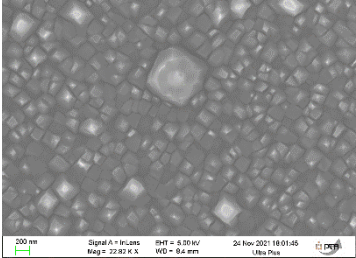
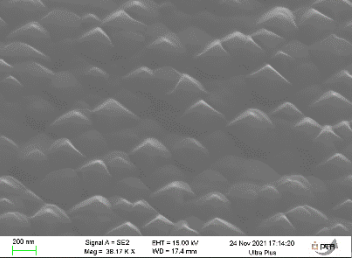
| Epaisseur de film de Ge | Temps de gravure | Vue de dessus | Vue inclinée de 40° |
|-------------------------|------------------|--|---|
| 1,5 μm | 600 s |  |  |
| | 900 s |  |  |
| 500 nm | 600 s |  |  |
| | 900 s |  |  |

Tableau IV.3 : Images MEB illustrant la rugosité de surface induite dans deux films de germanium (0.5 et 1.5 μm d'épaisseur) en fonction du temps de gravure avec un plasma chloré.

La formation des nanostructures est initiée en des points isolés répartis sur toute la surface et est liée au comportement de l'oxyde de germanium natif passivant GeO_x . En effet, ce film mince d'oxyde couvre toute la surface au début et protège le germanium de la réaction de gravure avec les radicaux volatils Cl. Après un certain temps, l'oxyde est complètement éliminé en plusieurs points de la surface permettant l'attaque localisée du germanium par le chlore avec formation de GeCl_x . Mais contrairement aux mécanismes de formation du b-Si ou du b-Ge à base de SF_6 présenté dans la littérature, les microstructures ont une forme pyramidale. Il a été démontré

dans les références [51,52] que le Germanium est gravé avec des vitesses différentes selon des plans cristallins particuliers à partir de points d'attaque (*etch pits*) et que cette gravure préférentielle selon des plans cristallins conduit à l'apparition de pyramides dont la base peut être carrée ou triangulaire. Au cours du procédé des redépôts de produits de gravure entretiennent le phénomène de micromasquage et c'est ainsi la combinaison des deux phénomènes micromasquage/gravure des plans cristallins (100), (111) et (110) qui favorise la formation des microstructures montrées sur le Tableau IV.3.

Nous avons mesuré la transmission normale de ces échantillons en utilisant la configuration #1 du banc optique décrit dans la section IV.1.2 (cf. Figure IV.9). Les mesures montrent que la transmission des échantillons obtenus suite à ce traitement avec plasma chloré est similaire dans l'IR à celle du silicium vierge malgré la présence de ces nanostructures en leur surface.

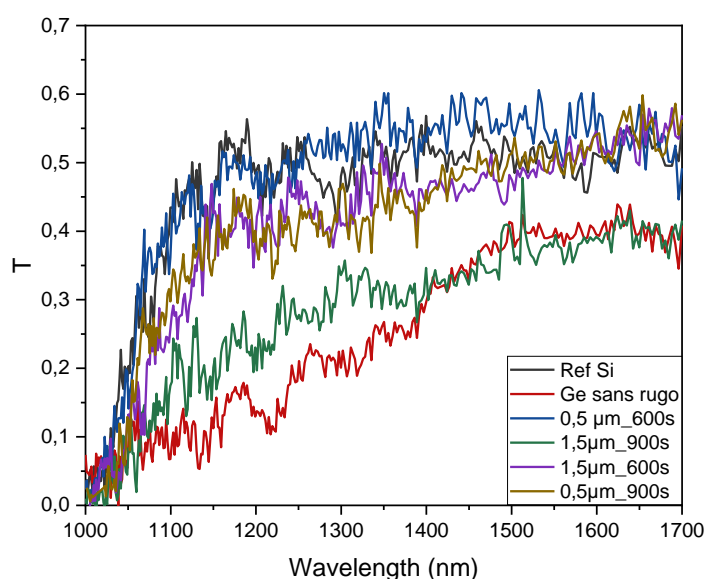


Figure IV.14 : La transmission optique des échantillons traités avec un plasma chloré et présentés dans le Tableau IV.3.

Dans la suite, nous avons cherché à étudier l'influence des paramètres du plasma chloré afin d'augmenter la rugosité de la surface et de voir l'impact sur l'absorption.

3.2. Influence de la puissance bias

Pour rappel, la puissance bias est appliquée au niveau de la plaque et permet de contrôler l'énergie et la direction des ions qui arrivent à la surface du germanium. L'influence de la puissance bias a été étudiée pour un plasma chloré et dans les conditions suivantes :

| Débit de gaz | Puissance bias | Puissance source | Pression | Temps |
|----------------------------|------------------------|------------------|----------|-------|
| Cl ₂ : 100 sccm | 0 W, 10W et 20W | 1000 W | 10 mTorr | 900 s |

Tableau IV.4 : Conditions du procédé de gravure utilisé pour étudier l'influence de la puissance bias.

La Figure IV.15 montre l'influence de la puissance bias sur une couche de germanium de 1,5 µm d'épaisseur. Nous pouvons remarquer que les microstructures de surface sont moins hautes, mais que leur base s'élargit avec l'augmentation de la puissance bias. Il est aussi visible que

nouvelles microstructures sont en cours de formation à la surface. Ces photos indiquent que la sélection des plans cristallins conduisant à l'apparition de motifs pyramidaux est favorisée par une plus grande puissance bias.

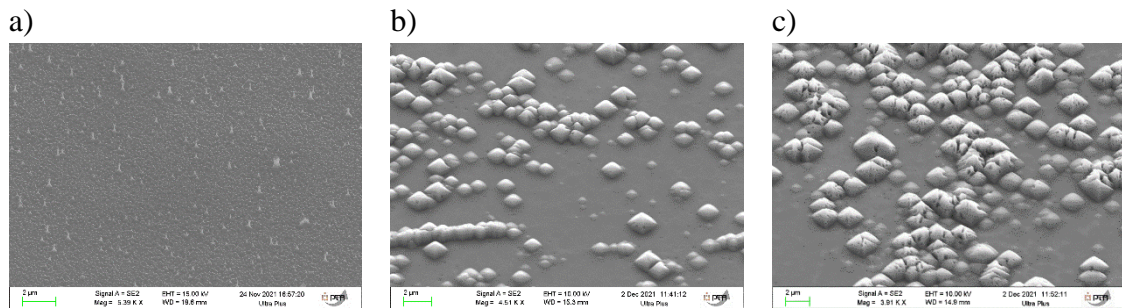


Figure IV.15 : Influence de la puissance bias sur les nanostructures de la surface d'un film de germanium de 1,5µm d'épaisseur ; a) 0 W, b) 10 W et c) 20 W en vue inclinée de 40°.

L'influence de la puissance bias a aussi été étudiée sur une couche de Ge de 500 nm d'épaisseur. Les photos sont regroupées dans le Tableau IV.5. Une simple observation à l'œil nu apporte une indication sur l'absorption dans le domaine visible. Les photographies réalisées par une caméra dans un angle proche de la normale sont insérées dans ce tableau pour illustrer la présence ou l'absence de l'aspect black-germanium.

| Puissance bias | Photographie | Vue de dessus | Vue inclinée de 40° |
|----------------|--------------|---------------|---------------------|
| 0 W (E#1) | | | |
| 10 W (E#2) | | | |
| 20 W (E#3) | | | |

Tableau IV.5 : Photographies des échantillons unitaires de germanium de 500nm d'épaisseur et images MEB de leurs surface, en vue de dessus et inclinée, pour trois différentes puissances bias du plasma chloré. Nous verrons plus tard que ces structures sont transférées dans le silicium (Figure IV.16).

Rappelons qu'un wafer de germanium vierge présente typiquement une surface de couleur grise et d'aspect brillant/miroir similaire au cas du silicium poli. L'échantillon réalisé sans puissance bias montre une surface plutôt sombre au premier aspect. Néanmoins, lorsque l'échantillon est observé sous différents angles, la surface semble brillante et présente donc une apparence de miroir. En augmentant la puissance bias à 10 et 20 W, l'aspect de surface des échantillons est, cette fois, très noir. Cette première observation est encourageante pour les performances dans le visible. A partir des images MEB, pour 0 W nous pouvons observer une légère gravure avec des petites structures pyramidales à la surface du germanium. Dès que l'on applique une puissance bias de 10 W, on observe une formation significative de pyramides denses ayant une taille homogène. Lorsque nous avons augmenté la puissance de polarisation à 20 W, nous avons obtenu des structures avec des morphologies différentes et beaucoup plus irrégulières : il semble que des trous de base carrée apparaissent dans les motifs pyramidaux dont la base est aussi progressivement érodée. Ces points sont plus visibles lorsqu'on compare les images MEB à vue inclinée à 40° obtenues à une polarisation de puissance de 10 et 20W. De plus, la hauteur des structures ainsi créées avec 20 W est apparemment supérieure à 900 nm. Des mesures AFM nous ont permis de confirmer que la hauteur des structures est effectivement comprise entre 1000 et 1500 nm, ce qui est supérieur à l'épaisseur de la couche de germanium de 500 nm (cf. Figure IV.16).

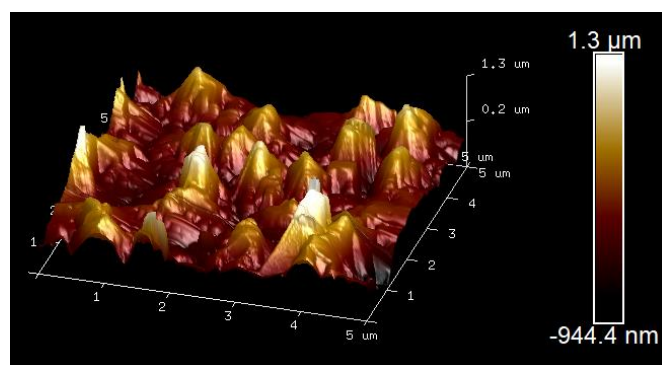


Figure IV.16 : Mesure AFM pour déterminer la hauteur des structures obtenues dans le film de Germanium d'épaisseur initiale de 500nm après traitement par plasma chloré (avec un bias à 20 W).

Nous pouvons conclure que les structures obtenues se situent dans le silicium sous-jacent et que le matériau ainsi réalisé est un autre type de black silicon. L'exposition d'une plaque de silicium dans les mêmes conditions de gravure permet d'obtenir une gravure légère en surface, sans microstructures. Ceci confirme bien que les structures pyramidales sont créées dans le Germanium par combinaison du micromasquage et de la gravure préférentielle de plans cristallins, comme évoqué dans le paragraphe précédent, et que ces pyramides sont transférées progressivement dans le silicium. Ceci sera démontré dans la section suivante. Les phénomènes sont les mêmes sur les échantillons issus de couches de Ge de 500 nm obtenus par évaporation et de Ge épitaxié de 1.5µm, mais les différences d'épaisseur et de type de dépôt conduisent à des densités de microstructures différentes. Pour des questions de simplification du procédé complet intégrant les deux faces de NanoCarb, nous avons par la suite utilisé uniquement des films de Ge de 500 nm réalisés par évaporation.

La transmission normale des échantillons gravés à 10 et 20 W bias a été mesurée par les deux bancs présentés précédemment, banc#1 et banc #2, pour une longueur d'onde de 1000 à 1700 nm (cf. Figure IV.17). Tout d'abord, une mesure à vide (sans échantillon) a été réalisée afin de déterminer le taux de transmission en divisant les mesures des échantillons par la mesure obtenue à vide. Les spectres présentent une comparaison de la transmission de silicium poli double face, du germanium vierge n'ayant subi aucun traitement plasma et du black Ge/Si. En considérant le niveau de bruit en utilisant le banc#1, les mesures montrent une transmission normale de moins de 5% avec une puissance bias de 10 et 20 W (cf. Figure IV.17a). Nous avons donc remplacé le détecteur par une caméra pour réduire le bruit et obtenir plus de précision. C'est le banc#2 qui sera utilisé dans les études suivantes. Nous pouvons constater que en utilisant le banc#2, le bruit sur les mesures a été nettement réduit par rapport au banc#1.

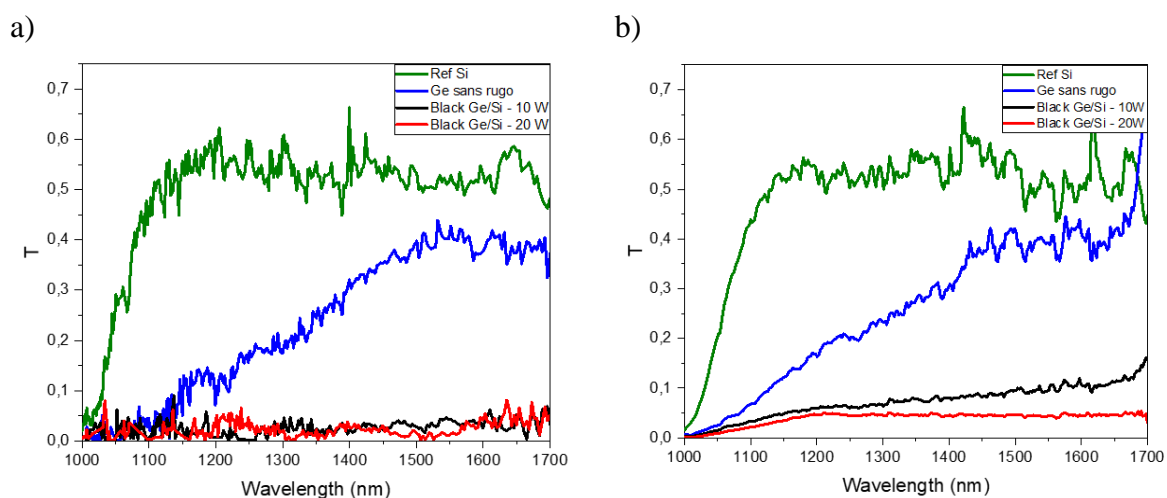


Figure IV.17 : Transmission du silicium nu, du germanium sans traitement plasma et des échantillons gravés (Ge 500 nm) à 10 et 20 W mesurée par a) le banc#1 et b) le banc#2.

La transmission normale du germanium plan augmente avec la longueur d'onde pour atteindre une transmission de 40% au-delà de 1500 nm, ce qui est dû au fait que le germanium présente deux bandes interdites importantes. Comparé au taux d'absorption du silicium poli, le nouveau b-Si que nous avons obtenu présente une très bonne amélioration avec une transmission de moins de 5% dans la bande de longueur d'onde de 1000 à 1700 nm. Cependant cette valeur ne concerne que la transmission normale à la surface. Les mesures de la transmission totale et la réflexion seront présentées ultérieurement afin de déterminer l'absorption dans le proche infrarouge.

3.3. Influence du temps de gravure

Nous avons étudié l'influence du temps de gravure. Les paramètres de gravure utilisés pour cette étude sont rappelés sur le Tableau IV.6 ci-dessous :

| Débit de gaz | Puissance bias | Puissance source | Pression | Temps |
|----------------------------|----------------|------------------|----------|------------------------------|
| Cl ₂ : 100 sccm | 20W | 1000 W | 10 mTorr | 300 s, 600 s et 900 s |

Tableau IV.6 : Conditions du procédé de gravure utilisé pour étudier l'influence de temps de gravure.

Le Tableau IV.7 regroupe les images MEB correspondantes. Nous pouvons observer sur ces images que deux types de structures sont réalisées. L'échantillon E#4 qui correspond au temps

de gravure de 300 s présente des structures qui ne recouvrent pas l'intégralité de la surface. De plus cet échantillon a un aspect visuel de miroir après la gravure. Nous en concluons que le temps n'est pas suffisant pour obtenir un grand facteur d'aspect des microstructures. Après 600 s, nous avons obtenu une surface avec des structures plus pointues et moins denses. Cet échantillon a une couleur grise après gravure. Lorsque le temps de gravure est augmenté à 900 s, nous observons le même type de surface constituée de pointes assez homogènes dont la hauteur est sub-micrométrique et dont la base est parsemée de trous à base carrée. Cet échantillon a été présenté précédemment avec une photo montrant sa couleur noire (E#3 dans le Tableau IV.5). Ainsi, la forme des pics sur la surface change avec le temps de gravure, passant progressivement d'une forme de pyramide non couvrant pas toute la surface à des formes de plus en plus pointues, denses et présente sur l'intégralité de la surface. D'un point de vue global, nous pouvons conclure qu'en augmentant le temps de gravure, les structures deviennent plus importantes et plus denses.

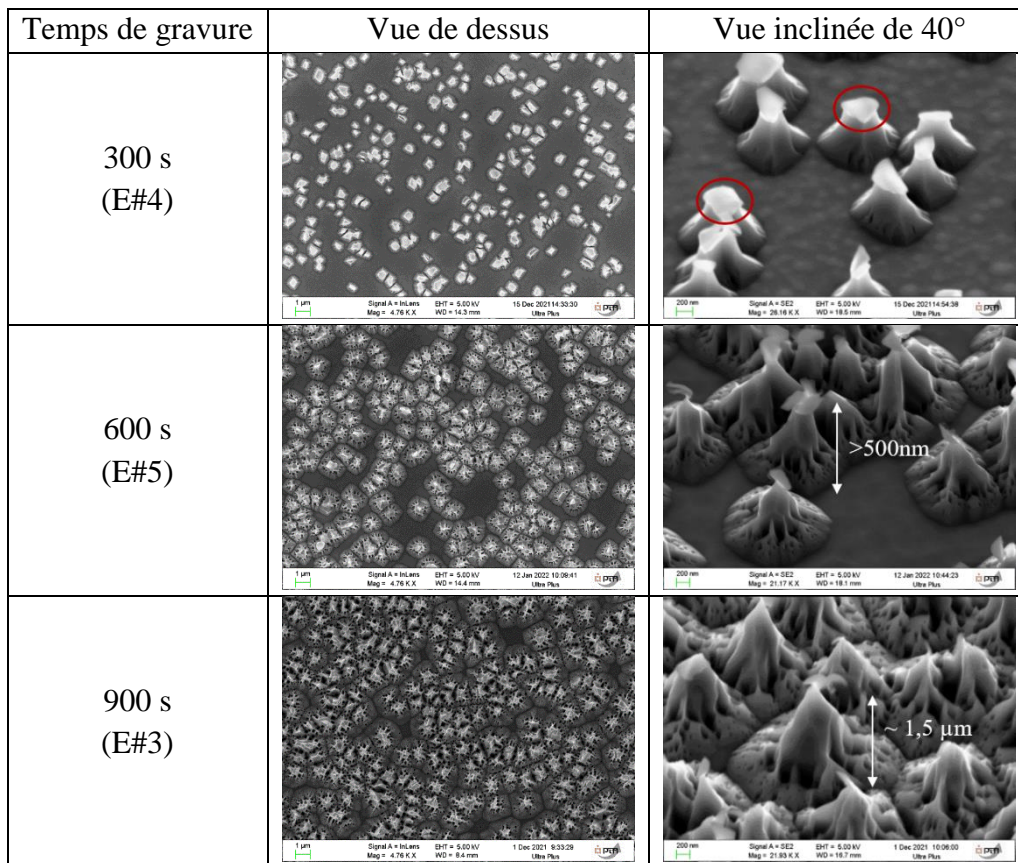


Tableau IV.7 : Images des échantillons en fonction du temps de la gravure.

Par ailleurs, nous avons caractérisé l'échantillon E#4 par la spectrométrie à dispersion d'énergie par rayons X (EDX, *Energy Dispersive X-ray*). Cette technique de mesure nous permet d'analyser la composition chimique de la surface de l'échantillon. L'EDX est couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB Zeiss-ULTRA PLUS) présentée dans le chapitre 2. Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. En effet, le faisceau génère une ionisation des atomes qui, en se désexcitant, émettent un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome émetteur. Les images de la Figure IV.18 montrent que le Germanium est présent seulement au sommet de

certains pics, sous la forme d'un résidu en cours d'érosion (cercle rouge sur l'image MEB dans le Tableau IV.7). Pour des temps de gravure plus longs, ces résidus sont parfois encore visibles sur les photos MEB. Cette analyse confirme que les motifs pyramidaux obtenus dans le Germanium sont peu à peu transférés dans le Silicium.

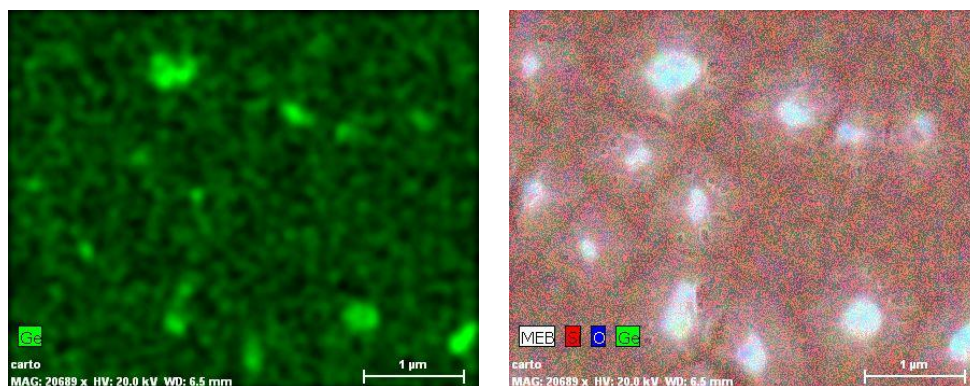


Figure IV.18 : Image d'EDX de l'échantillon E#4.

3.4. Influence de la chute de potentiel dans la gaine (V_{DC})

Afin d'évaluer la reproductibilité du processus de gravure, des dizaines d'échantillons ont été réalisés. Au cours des différents essais, nous avons constaté que le potentiel RF pendant la gravure n'était pas stable.

Pour rappel, notre travail expérimental a été réalisé dans un réacteur à couplage inductif (ICP) qui a été présenté dans le chapitre II (II.2.3.2). Le fonctionnement de ce réacteur est assuré par deux générateurs RF. Un générateur connecté à l'antenne délivre une puissance de 200 à 1500 W à une fréquence de 12,56 MHz pour créer et maintenir le plasma dans la chambre par couplage inductif. La puissance délivrée par ce générateur est la puissance source qui est absorbée par les électrons pour contrôler la densité du réacteur ($10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). Le second générateur RF est connecté à une électrode recouverte d'une couche isolante. Ainsi, les substrats placés sur cet isolant s'auto-polarisent négativement lorsque le générateur délivre une puissance (entre 0 et 250 W), contrôlant ainsi l'énergie des ions bombardant le substrat (10 - 300 eV). Par abus de langage nous appellerons la puissance RF délivrée par ce générateur, puissance bias. En effet, le phénomène d'auto-polarisation est basé sur l'utilisation d'une propriété des gaines plasma qui consiste à rectifier un potentiel RF en une polarisation continue. Considérons ici que les parois du réacteur sont mises à la masse. Lorsque le générateur RF alimente l'électrode, son potentiel va alors osciller autour de zéro avec une amplitude V_{RF} (supposons ici $V_{RF} = 100 \text{ V}$). Dans ces conditions, le potentiel de l'électrode sera supérieur au potentiel du plasma ($V_P = 15 \text{ V}$) pendant près de la moitié de la période RF, ce qui n'est pas admissible pour le plasma qui perdrait alors ses électrons. Ainsi, l'état stable de l'électrode va se porter à un potentiel continu $-V_{bias}$ grâce au chargement de la capacité de blocage par les électrons. Ce potentiel « s'auto-ajuste » de façon à ce que pendant une période RF le potentiel de l'électrode ne soit jamais supérieur au potentiel plasma ($V_{RF} - V_{bias} < V_P$) et qu'au bout d'une période RF, le flux d'électrons perdu sur l'électrode compense exactement le flux d'ions perdus sur celle-ci pendant le même temps. Par ailleurs, les ions sont sensibles à la valeur moyenne de la chute de potentiel dans la gaine et leur flux sur l'électrode est continu. En revanche, les électrons suivent les oscillations du champ et n'atteignent l'électrode que pendant une petite partie de la période

RF. On peut alors montrer que $V_{\text{bias}} = 0,83 V_{\text{RF}}$, et l'énergie des ions bombardant l'électrode (E_{bias}) est donnée par $E_{\text{bias}} = e \cdot V_{\text{DC}}$ où e est la charge élémentaire et V_{DC} est la chute de potentiel dans la gaine. Ce dernier est exprimé par la relation suivante : $V_{\text{DC}} = 0,83 V_{\text{RF}} + V_{\text{P}} \sim V_{\text{RF}}$ [198]. L'énergie des ions bombardant le substrat peut être contrôlée en jouant sur l'amplitude V_{RF} ou V_{DC} appliquée sur l'électrode (c'est à-dire sur la puissance RF).

Dans notre cas, lorsqu'une puissance 20 W bias est injectée dans le plasma, la chute de potentiel dans la gaine V_{DC} est égale à -24 V. Cependant, nous avons constaté que ce potentiel n'est pas stable pendant les 900 s de gravure. Ceci est dû à la présence de la puissance réfléchie ; ainsi la puissance de la polarisation ne sera pas totalement injectée dans le plasma et donc V_{DC} sera forcément plus petit. Différentes suggestions possibles sur la variation du potentiel V_{DC} ont été prises en compte telles que l'utilisation de nouvelles plaques de SiO_2 mais cela n'a rien changé. De plus, nous avons décidé d'aller plus loin en augmentant la puissance bias à 50 W (V_{DC} égale à -60 V) (échantillon E#6) afin d'avoir une recette stable car notre procédé est instable à cause de la faible puissance utilisée. Les autres paramètres de gravure utilisés sont les suivants :

| Débit de gaz | Puissance bias | Puissance source | Pression | Temps |
|--------------------------|----------------|------------------|----------|-------|
| Cl_2 : 100 sccm | 50 W | 1000 W | 10 mTorr | 900 s |

Tableau IV.8 : Conditions du procédé de gravure utilisé pour étudier l'impact de la chute de potentiel dans la gaine.

La photographie prise par la caméra avec une incidence normale, montre que la surface de l'échantillon est noire sauf autour du kapton (cf. Figure IV.19a). Cela est dû au fait que l'interaction des ions plasma et matière est influencée par l'environnement de la chambre et de la surface de l'échantillon.

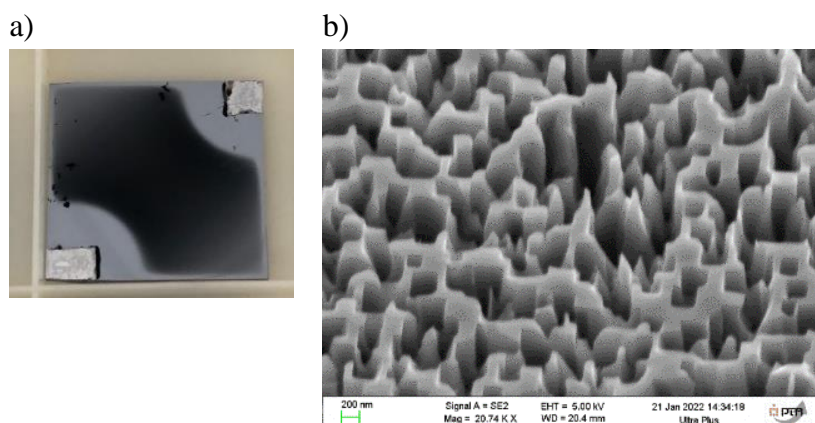


Figure IV.19 : a) Photographie de l'échantillon gravé avec une puissance bias de 50W et b) l'image observée par MEB en vue inclinée de 40°.

Ainsi, comme les ions sont plus énergétiques, nous pouvons remarquer sur l'images MEB que la structuration a été plus importante, et plus profonde, avec une quasi-disparition des sommets pointus des motifs pyramidaux initiales (cf. Figure IV.19b). Le scénario global de formation des microstructures est présenté sur la Figure IV.20. Les motifs pyramidaux sont d'abord formés dans le germanium après quelques centaines de secondes, puis elles sont transférées dans le silicium, et ensuite des trous à base carrée creusent les motifs pyramidaux pour former des structures pointues de plus petite dimension latérale, qui seront elles-mêmes attaquées si la

puissance bias continue à augmenter. La base des pyramides dans le silicium est de l'ordre de 400 nm et d'une hauteur autour de 1,5 μm . Lu et *al.* [199], ont montré que les puits de gravure formés lors de la gravure d'un matériau cristallin sont liés à la dissolution anisotrope des atomes sur la surface exposée. La forme des puits de gravure dépend fortement de l'orientation du plan basal ainsi que de la structure cristalline du matériau. Ces puits peuvent également apparaître au niveau de défauts, qui provoquent une contrainte mécanique locale dans le réseau cristallin et se présentent généralement sous forme de dislocations de bord, de dislocations en vis ou de dislocations mixtes. Lu et *al.* [199], ont également étudié les facteurs qui pourraient affecter la morphologie et la densité des puits de gravure tels que la composition chimique utilisée pendant la gravure, le temps et la température de gravure.

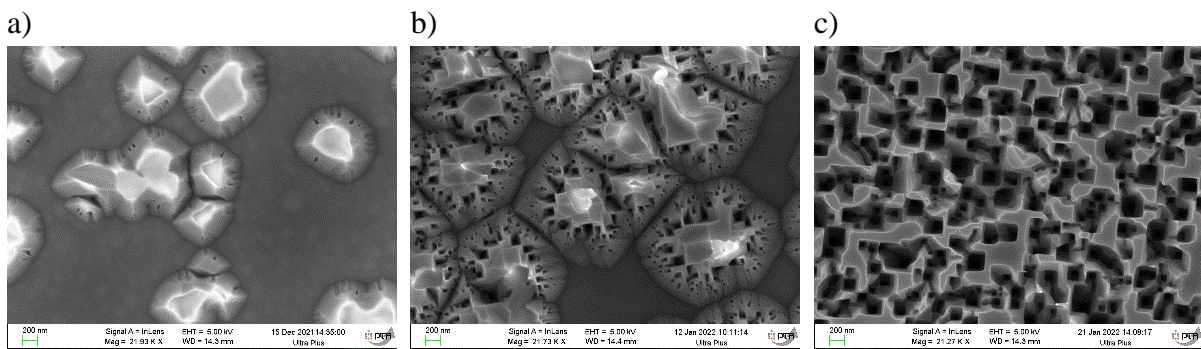


Figure IV.20 : Images MEB en vue de dessus illustrant l'évolution des nanostructures pendant une séquence de gravure de 900 sec: a) motifs pyramidaux dans Ge (300s), b) motifs pyramidaux transférées dans Si (600s) et c) le perçage carré de ce dernier (900s).

Notons que même à 50 W, le V_{DC} n'était pas stable pendant les 900 s et donc nous avons toujours une puissance réfléchie. Ainsi, à partir de cette analyse, nous avons décidé de limiter la puissance bias mais en décomposant le procédé en plusieurs étapes afin de graver le matériau pendant 900 sec, tout en stabilisant régulièrement le potentiel V_{DC} . Les 900 s de l'échantillon E#7, ont été décomposés en 6 étapes de 150 s chacune, avec une puissance bias de 20 W pour les deux premières étapes puis une puissance de 30 W bias afin d'obtenir un V_{DC} stable. La surface ainsi obtenue présente une couleur noire après la gravure et les images MEB (cf. Figure IV.21) montrent des structures similaires à celles obtenues auparavant à une puissance de 20 W bias sans la décomposition temporelle (cf. Tableau IV.9).

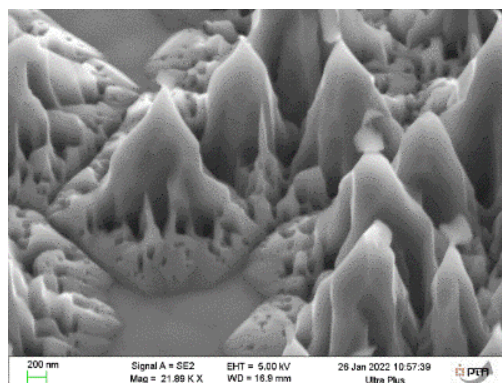


Figure IV.21 : Caractérisation structurale par MEB de l'échantillon E#7 avec une vue inclinée de 40°.

Ainsi, le V_{DC} joue un rôle important dans l'obtention des structures sur la surface et il suffit donc de le stabiliser en changeant la puissance bias et en décomposant le procédé en plusieurs séquences.

3.5. Influence du vieillissement du germanium

3.5.1. Constat

Comme mentionné dans la section sur le procédé de fabrication (IV.1.3), le germanium est déposé sur une plaque de silicium de 100 mm de diamètre, qui est découpé en plusieurs échantillons unitaires pour être gravée dans différentes conditions de temps, de puissance et de gaz. Pendant cette longue campagne d'expériences, nous avons constaté que la morphologie de la surface gravée était différente entre un germanium récemment déposé et un germanium déposé depuis plusieurs mois. Afin de comprendre cette différence, une étude a été réalisée sur trois morceaux de germanium placés sur une plaque de SiO_2 de 200 mm et gravés en même temps. Les paramètres utilisés lors de cette étude sont les suivants :

| Débit de gaz | Puissance bias | Puissance source | Pression | Temps |
|-------------------|----------------|------------------|----------|--------------|
| Cl_2 : 100 sccm | 20/30 W | 1000 W | 10 mTorr | 900 s |

Tableau IV.9 : Conditions du procédé de gravure utilisé pour étudier l'influence du vieillissement du germanium.

Le temps de gravure de 900 s a été décomposé en plusieurs étapes pour avoir un V_{DC} stable à - 24 V. La Figure IV.22 montre une photo de ces trois morceaux placés sur le substrat SiO_2 après exposition au plasma. Le germanium E#8 a été déposé deux mois avant la gravure, tandis que E#9 et E#10 ont été déposés seulement quelques jours avant de subir cette gravure. Nous pouvons observer que la couleur de E#8 est noire alors que celle des deux autres sont grise. A partir des images MEB observées en vue inclinée, nous pouvons mettre en évidence plusieurs différences (cf. Figure IV.22). Sur un film de Ge déposé récemment, les structures obtenues sont moins denses et ne recouvrent pas l'intégralité de la surface. Nous avons supposé que le vieillissement naturel de la surface a un impact sur la structuration.

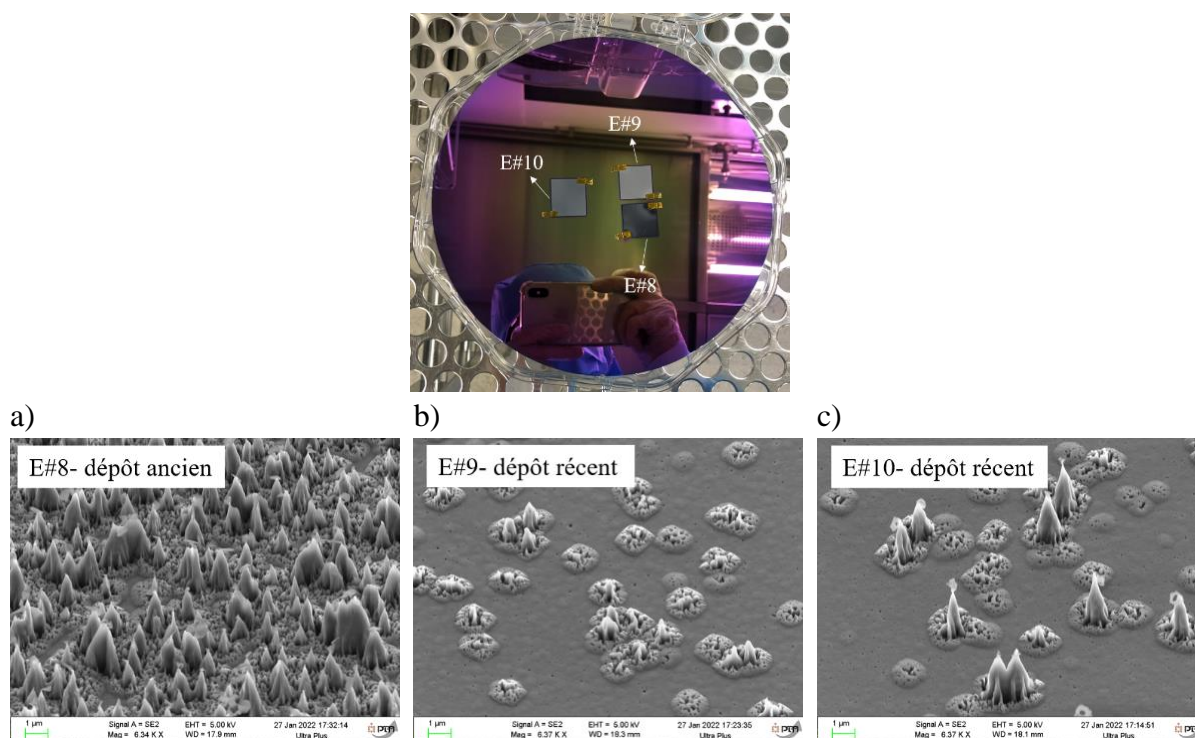


Figure IV.22 : Photo des trois échantillons déposés sur un support de SiO_2 de 200 mm de diamètre à l'issue de la gravure (en haut) et images MEB de vue inclinée de 40° (en bas) illustrant l'influence du vieillissement du germanium sur la morphologie de surface.

3.5.2. Etude par spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS)

Le vieillissement du germanium a été étudié par la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS). Cette technique d'analyse de surface non destructive permet la quantification de tous les éléments chimiques, à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène, sur une profondeur pouvant aller jusqu'à 10 nm. Le principe de fonctionnement de l'XPS repose sur l'effet photoélectrique : lors du bombardement du matériau par des photons X d'énergie $h\nu$ connue de l'ordre de keV, les atomes d'un solide émettent des électrons appelés photoélectrons. Ces derniers vont être éjectés de leur orbitale avec une certaine énergie cinétique. Ainsi, cette énergie intervient dans le calcul de l'énergie de liaison de l'électron (appelé aussi énergie d'ionisation) qui correspond à l'énergie nécessaire pour arracher l'électron de son orbitale et qui est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie [200]:

$$E_L = h\nu - E_{cin} - \varphi_{spec} \quad (\text{IV. 1})$$

où $h\nu$ est l'énergie incidente des photons, E_{cin} est l'énergie cinétique mesurée et φ_{spec} est le travail de sortie du spectromètre qui correspond à la différence en énergie entre le niveau de Fermi (dernier niveau accessible par les électrons) et le niveau de vide dans le spectromètre (cf. Figure IV.23). Ainsi, le logiciel d'acquisition permet d'obtenir un spectre en énergie de liaison présentant différents pics de photoélectrons, ce qui nous permet ainsi de remonter à la nature chimique de l'élément détecté et donc à la composition du matériau en surface.

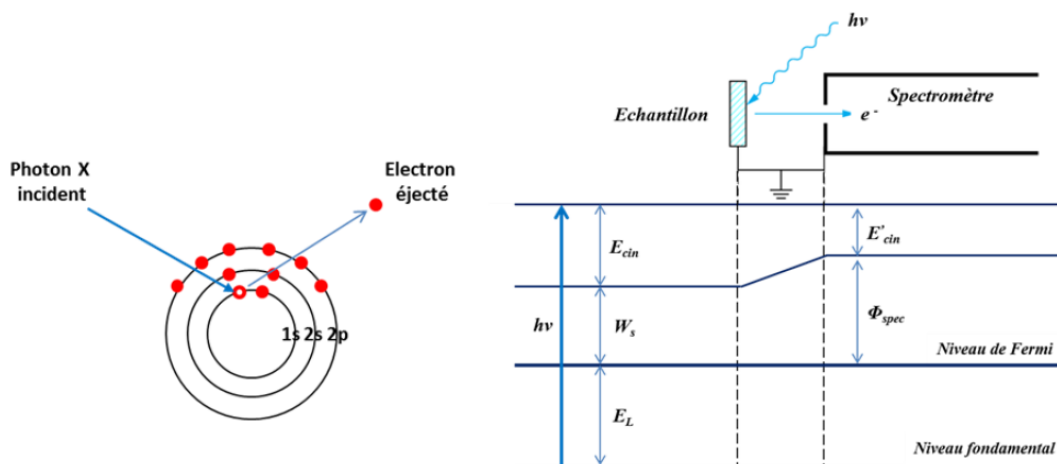


Figure IV.23 : Représentation de l'effet photoélectrique et la fonction d'extraction du spectromètre.

L'équipement XPS qui a été utilisé durant cette thèse est Theta 300 de la société Thermo-Fisher. L'équipement est connecté à un système de chargement indépendant et permet de travailler sur des substrats de 300 mm. Le système est équipé d'une source monochromatique utilisant la raie K de l'aluminium à une énergie de 1486,6 eV, d'un canon d'électrons pour neutraliser les charges positives créées en surface de certaines couches de matériaux isolants, d'un canon ionique et d'un analyseur de photoélectrons. La taille du faisceau X au niveau de l'échantillon est, dans notre étude, de 400 μm de diamètre. L'atout majeur de l'XPS 300 mm est la possibilité d'effectuer des acquisitions sur plusieurs angles d'analyse (ARXPS). Ceci est dû au fait que la lentille de collection des photoélectrons permet de collecter les électrons sur une gamme d'angles allant de 20 à 80°. Ils sont dirigés vers un détecteur à deux dimensions (x, y) qui permet de discriminer les photoélectrons selon leur énergie en x (128 canaux) et leur angle de collection en y (96 canaux). Dans notre étude, l'analyse est réalisée sur huit angles d'émission compris entre 23,75° et 76,25° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Pour effectuer une caractérisation plus précise des couches superficielles, il est utile de distinguer les photoélectrons en fonction de leur profondeur d'émission. La profondeur analysée (Z) dépend particulièrement de l'angle de collection des photoélectrons (θ) et de leur libre parcours moyen (λ) suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-z/\lambda \cos \theta} \quad (\text{IV.2})$$

Où I est l'intensité détectée, I_0 est l'intensité initiale.

Ainsi, les électrons mesurés à une incidence rasante donneront des informations issues de l'extrême surface (1~3nm) alors que pour des angles plus faibles, les informations proviendront d'une profondeur plus importante (jusqu'à 8-9 nm).

Afin d'étudier le vieillissement de la surface du germanium, nous avons analysé quatre échantillons : un film de germanium immédiatement après dépôt, avant et après exposition (E#10), et un film ancien (dépôt de plus de 3 mois), avant et après exposition au plasma (E#7). La Figure IV.24 illustre les spectres Ge 3d (~30 eV) obtenus par l'analyse XPS sur la surface de l'échantillon d'un ancien dépôt de germanium. Le pic de carbone (284.5eV) a été utilisé comme référence pour la correction du déplacement de charges. Les régions énergétiques

correspondant aux raies C1s, O1s, Si2p, Ge2p et Ge3d ont été systématiquement balayées avec un pas de 0,05 eV. Le pic Ge 3d correspond à la liaison métallique Ge-Ge. Il est décomposé en deux doublets Ge 3d5/2 et Ge 3d3/2 localisés respectivement à 29,3 eV et à 29,8 eV. Les pics à 32,5 eV et à 30,9 eV sont caractéristiques de l'oxyde de germanium GeO₂ et des sous-oxydes du germanium respectivement.

a)

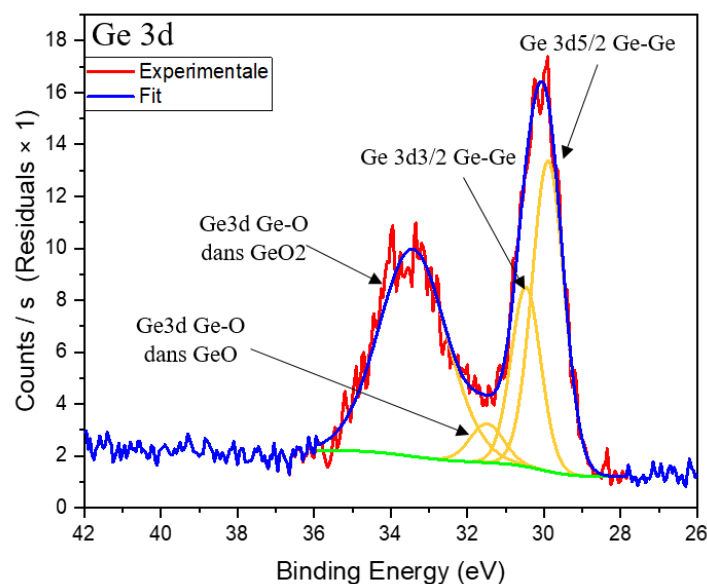


Figure IV.24 : Spectres Ge 3d pour un angle de 76,25° d'un ancien dépôt de germanium n'ayant pas subi de traitement plasma.

Ainsi, les spectres servent à déduire le pourcentage atomique des éléments chimiques dans chaque échantillon, et c'est cela qui va être comparé par la suite. La Figure IV.25 montre les pourcentages atomiques des compositions chimiques présentes à la surface d'un nouveau et d'un ancien germanium sans plasma en analysant les deux transitions. Les angles utilisés sont 23,75°, 31,25°, 38,75°, 46,25°, 53,75°, 61,25°, 68,75° et 76,25°.

Les spectres acquis avec l'angle le plus élevé sont représentatifs de la surface supérieure ultime tandis que ceux enregistrés avec un angle de 23,75° contiennent des indications sur les matériaux présents à quelques nanomètres de profondeur. Avant la gravure, le spectre Ge 3d est considéré pour analyser l'oxyde de Ge présent sur la surface supérieure (cf. Figure IV.25). Les pourcentages atomiques des deux couches de Ge sont présentés dans le tableau de la Figure IV.25. L'analyse sur un nouveau germanium montre un ratio de 71% pour les liaisons métalliques contre 27% d'oxyde pour un angle de 76,25°, alors que le ratio des liaisons métalliques et de l'oxyde est de 52% et 44% respectivement pour un ancien germanium. A partir de la transition 3d, nous pouvons voir que les liaisons métalliques montrent une réduction significative de 83% à 52% en s'approchant de la surface, tandis que l'oxydation augmente de 14% à 44%. Cela confirme que la surface d'ancien Ge présente une plus grande capacité de micromasquage grâce à un taux d'oxyde plus élevé.

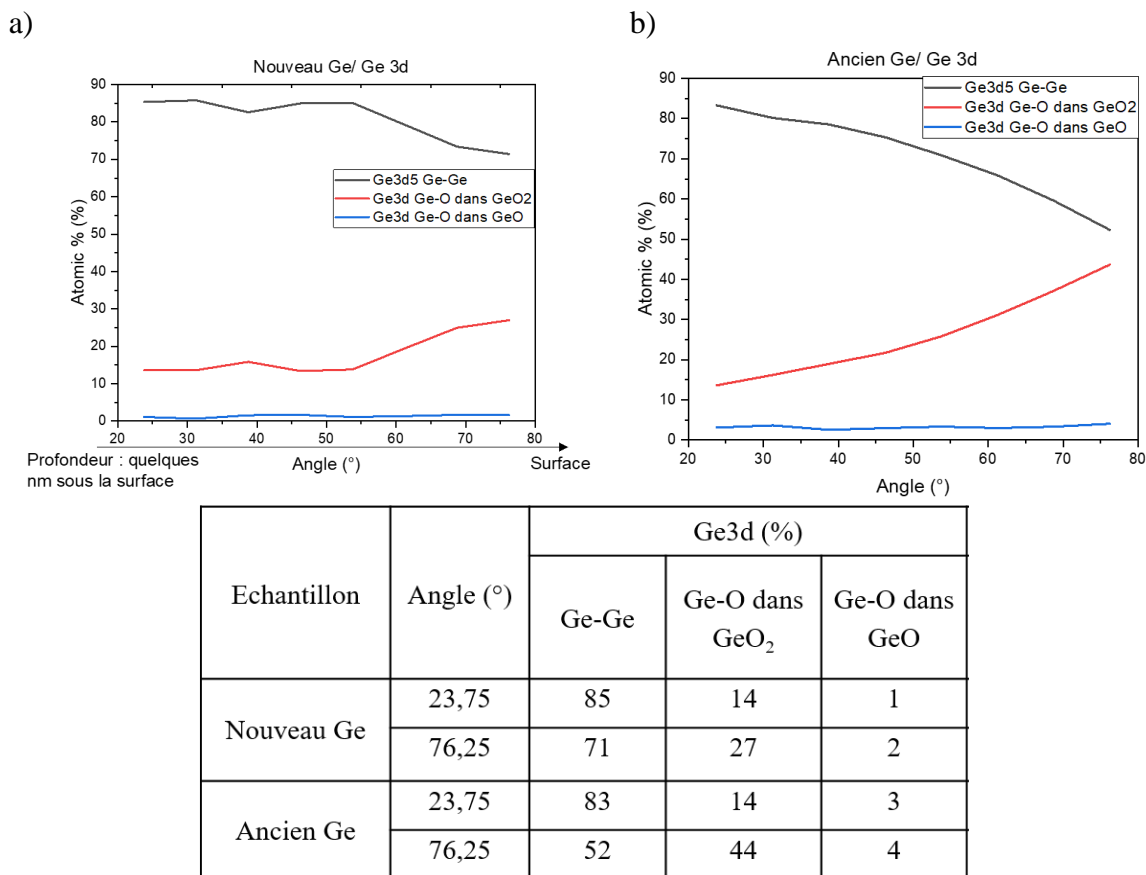


Figure IV.25 : Le pourcentage atomique des compositions chimiques sur une surface a) d'un nouveau germanium et b) d'un ancien germanium avec le tableau qui regroupe les pourcentages atomiques à deux angles 23,75 et 76,25°.

L'analyse XPS permet aussi de prouver qu'on n'a plus de Ge après gravure, mais il est difficile de tirer des conclusions par le fait que la surface est plus rugueuse.

3.5.3. Introduction d'un plasma O₂

Nous avons vu à partir des résultats obtenus par XPS que l'« ancien » germanium se distingue par une oxydation naturelle, et que celle-ci résulte en une densité de structures plus importante dans le silicium après transfert, ce qui est un atout pour rendre le matériau final plus absorbant. Néanmoins, il n'est pas concevable, dans un procédé de fabrication réaliste, de devoir attendre deux mois après chaque dépôt de germanium avant d'effectuer la gravure. De ce fait, nous avons décidé de simuler cet effet d'oxydation naturelle en introduisant une étape de traitement avec un plasma d'oxygène dans le protocole de fabrication adopté. Outre la rapidité d'un tel traitement en comparaison avec les semaines requises pour le vieillissement naturel, cette étape a l'avantage d'être reproductible et contrôlable. Nous avons réalisé cette étude sur un « ancien » et un nouveau dépôt de germanium assemblés sur un même substrat de SiO₂. Ainsi, le protocole définitif se décompose comme suit :

- Nettoyage du réacteur avec un plasma SF₆/O₂ sur un substrat SiO₂ pendant 60s.
- Conditionnement des parois avec un plasma identique à celui utilisé pour le procédé de gravure sur un substrat SiO₂ pendant 60s.

- Réalisation d'un **plasma oxygéné** pendant 30s sur les échantillons avec les paramètres suivants : un débit d'O₂ de 90 sccm, pression de 10 mTorr, puissance source de 800 W et une **puissance bias** de **0 W et 50 W**.
- Réalisation d'un **plasma chloré** sur les échantillons pendant 900 s (décomposé en plusieurs étapes pour assurer la stabilisation du V_{DC}).
- Nettoyage du réacteur avec un plasma SF₆/O₂ sur un substrat SiO₂ pendant 60s.

Le Tableau IV.10 regroupe les photos MEB correspondantes afin de comparer le comportement des différents types de Ge (ancien ou récemment déposé) en fonction de la puissance bias (0 W et 50 W) dans le plasma oxygéné. L'introduction du plasma d'oxygène sans puissance bias sur un nouveau germanium montre une surface de couleur grise, elle présente également une structuration de trous en forme carrée sans pics pointus. En revanche, l'augmentation de la puissance bias du plasma d'oxygène à 50W permet d'obtenir une surface de couleur noire avec des structures de trous de forme carrée de manière plus dense et homogène. Ainsi, grâce à l'énergie ionique élevée, les trous sont bien gravés pour obtenir des pics pointus partout comme le montre l'image MEB en vue inclinée. Nous avons également tenté de voir l'influence du plasma oxygéné sur l'ancien germanium qui est déjà naturellement oxydé. Pour une puissance bias de 0 W, la surface a une couleur noire avec une structure similaire à celle obtenue pour un vieux germanium sans plasma d'oxygène (E#8). Lorsque la puissance bias est de 50 W (E#14), la couleur devient plus foncée et les structures de la surface sont également plus homogènes et plus denses. Ainsi, en comparant ces résultats pour les deux échantillons (E#10 et E#7) mesurés par l'XPS, nous pouvons remarquer que l'introduction du plasma O₂ sur un nouveau germanium a modifié la structuration de la surface finale pour la rendre plus homogène et renforcer son aspect noir notamment lorsque la puissance bias est de 50 W. Pour un ancien germanium, la contribution de plasma d'oxygène a augmenté la hauteur des motifs pyramidaux à 2,5 µm avec une structuration homogène sur toute la surface et une couleur noire plus intense.

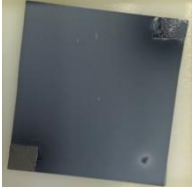
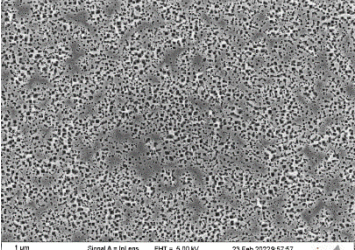
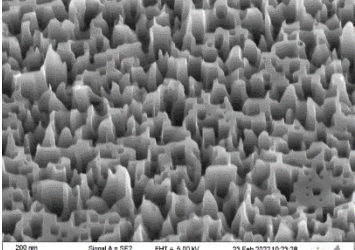

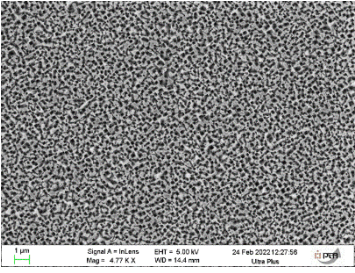
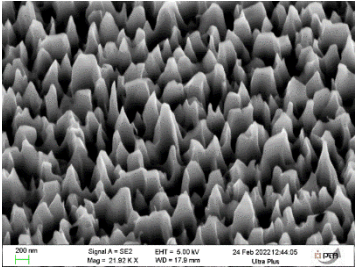
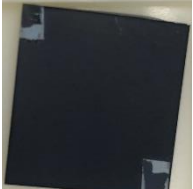
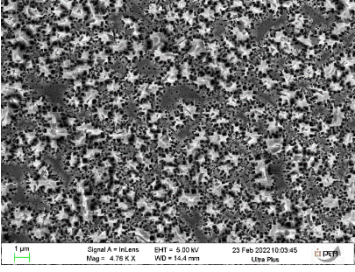
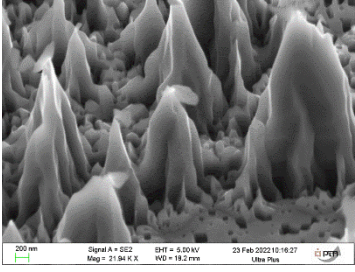

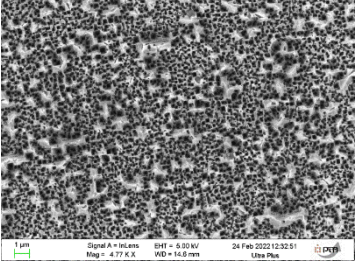
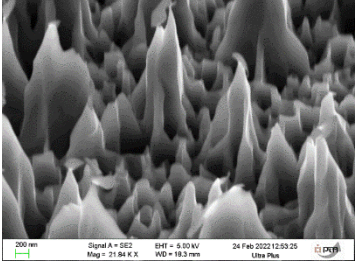
| Nom et conditions de l'échantillon | Photographie | Vue de dessus | Vue inclinée de 40° |
|---|---|--|---|
| E#11 Nouveau Ge Plasma O ₂ 0WB |  |  |  |
| E#12 Nouveau Ge Plasma O ₂ 50WB |  |  |  |
| E#13 Ancien Ge Plasma O ₂ 0WB |  |  |  |
| E#14 Ancien Ge Plasma O ₂ 50WB |  |  |  |

Tableau IV.10 : Photos et images MEB montrant l'influence d'une étape de plasma d'oxygène, avec ou sans puissance bias, sur du germanium récent et vieilli sur la morphologie des surfaces finales obtenues.

L'influence de l'introduction de cette étape de plasma d'oxygène avec une puissance bias différente sur les deux types de germanium a également été évaluée optiquement. Nous pouvons remarquer la réduction significative de la transmission normale en introduisant le plasma d'oxygène pour un nouveau germanium (cf. Figure IV.26a). De plus, l'application d'une puissance bias de 50 W permet de la diminuer davantage pour atteindre une transmission de l'ordre de 25% à 1600 nm. Mais la Figure IV.26b) montre que l'application d'un plasma O₂ sur un vieux germanium permet de diminuer la transmission normale pour aboutir à une valeur de 5%, ce qui montre que l'oxydation induite par le plasma n'est pas aussi efficace que l'oxydation naturelle. Il est probable que l'oxydation naturelle conduit à un oxyde moins homogène et plus

favorable aux phénomènes de micromasquage localisé, et présente un impact plus fort sur la densité des microstructures.

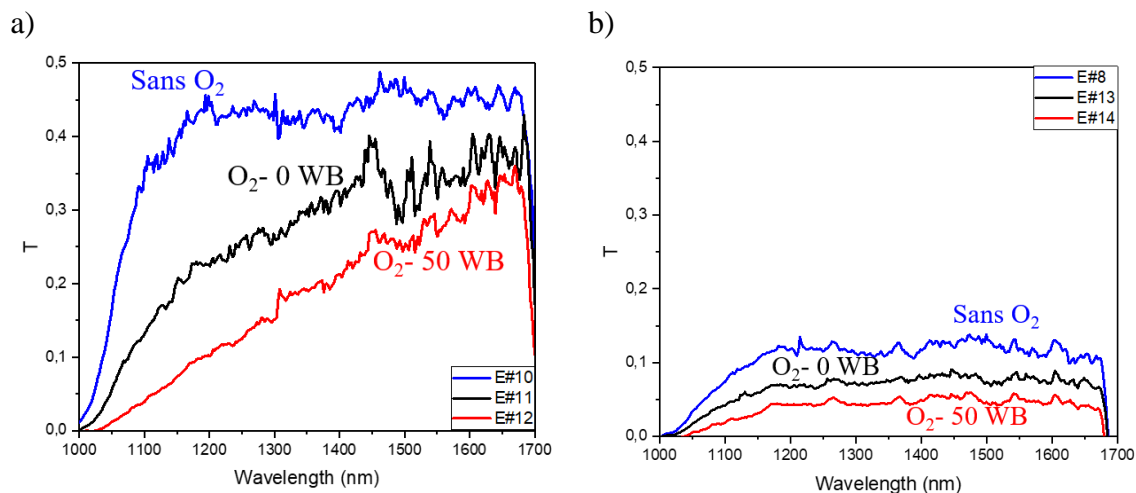


Figure IV.26 : Influence du plasma O_2 avec différentes puissance bias sur la transmission normale mesurée entre 1000 et 1700nm d'échantillons obtenus à partir d'un a) nouveau germanium et b) un germanium naturellement vieilli.

4. Analyse optique des matériaux absorbeurs développés

Dans cette partie, nous présenterons les mesures de transmission effectuées sur les échantillons présentés auparavant (cf. Tableau IV.11) afin de déterminer l'impact de plusieurs paramètres de gravure sur les propriétés optiques. De plus, nous proposerons des études complémentaires pour minimiser au maximum la transmission. Enfin, nous montrerons le taux de réflexion de ces absorbeurs.

| Echantillon | Gaz (sccm) | Puissance bias | Durée de gravure | Paramètre investigué |
|-------------------|----------------------------|----------------|------------------|--|
| E#1 | Cl ₂ (100 sccm) | 0 W | 900 s | Effet de la puissance bias |
| E#2 | Cl ₂ (100 sccm) | 10 W | 900 s | |
| E#3 | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W | 900 s | |
| E#4 | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W | 300 s | Influence de temps de gravure |
| E#5 | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W | 600 s | |
| E#6 | Cl ₂ (100 sccm) | 50 W | 900 s | Influence du V _{DC} |
| E#7 | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W/30 W | 900 s | |
| E#8 (ancien Ge) | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W/30 W | 900 s | Influence du vieillissement du germanium |
| E#9 (nouveau Ge) | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W/30 W | 900 s | |
| E#10 (nouveau Ge) | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W/30 W | 900 s | |
| E#11 (nouveau Ge) | O ₂ (90 sccm) | 0 W | 30 s | Introduction d'un plasma O ₂ |
| | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W/30 W | 900 s | |
| E#12 (nouveau Ge) | O ₂ (90 sccm) | 50 W | 30 s | |
| | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W/30 W | 900 s | |
| E#13 (ancien Ge) | O ₂ (90 sccm) | 0 W | 30 s | |
| | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W/30 W | 900 s | |
| E#14 (ancien Ge) | O ₂ (90 sccm) | 50 W | 30 s | |
| | Cl ₂ (100 sccm) | 20 W/30 W | 900 s | |

Tableau IV.11 : Conditions d'élaboration des 14 échantillons de matériaux absorbeurs utilisés pour l'étude de l'impact de différents paramètres sur les caractéristiques optiques finales (la pression dans la chambre et la puissance source sont gardées invariables et égales à 10 mTorr et 1000W, respectivement).

4.1. Mesure de la transmission

Tout d'abord, nous avons mesuré la transmission normale de E#7 dans deux directions différentes, la face structurée étant soit du côté de la caméra, soit du côté du collimateur (cf. Figure IV.27). Ces mesures permettent de montrer que la transmission dans les deux sens est similaire.

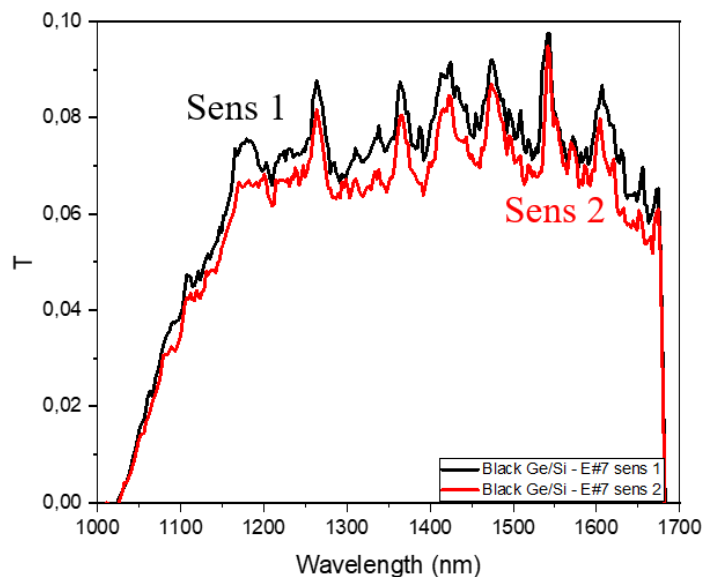


Figure IV.27 : Transmission normale mesurée par des deux faces de l'échantillon E#7.

Nous avons ensuite étudié l'effet du temps de gravure. Nous avons donc comparé les caractéristiques optiques des échantillons E#3 et E#5 en mesurant leurs spectres de transmission normale avec la configuration #2 du banc de caractérisation optique (cf. Figure IV.28). Nous remarquons qu'au voisinage 1600nm, la transmission de E#5 est 2,5 fois plus grande que celle de E#3. Ceci est dû au fait que la hauteur des structures obtenues après 900 s de gravure est supérieure à celle obtenue en 600 sec, ce qui permet de mieux piéger la lumière et atténuer l'intensité du rayonnement transmis.

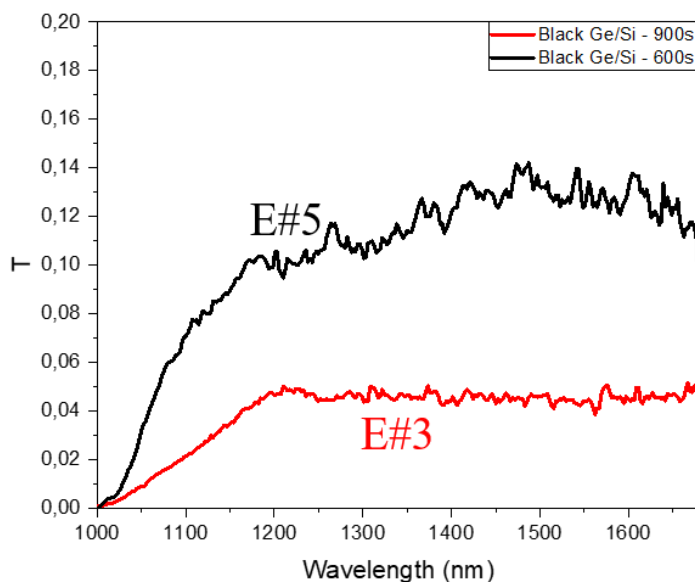


Figure IV.28 : Influence du temps de gravure sur la transmission normale.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés optiques en fonction de la puissance bias. La transmission normale pour différentes puissance bias (E#2 et E#3) a été présentée dans la Figure IV.17. Nous avons obtenu une transmission inférieure à 5% pour 20W bias et autour de 10%

pour 10W bias dans une gamme de longueur d'onde de 1200 à 1700 nm. La transmission totale sur ces échantillons a été mesurée en utilisant la sphère intégrante pour prendre en compte la lumière diffusée. La Figure IV.29 compare la transmission totale de black Ge/Si, de silicium poli double face et de germanium sur silicium n'ayant vu aucun traitement plasma. Ces mesures montrent une transmission d'environ 20% pour une puissance bias de 20W. L'augmentation de la transmission totale par rapport à la transmission normale est liée à la lumière diffusée. Nous pouvons remarquer aussi que la forme des courbes du silicium poli et des échantillons gravés est similaire, avec une coupure autour de 1100 nm qui correspond à la bande interdite du silicium (1,1 eV).

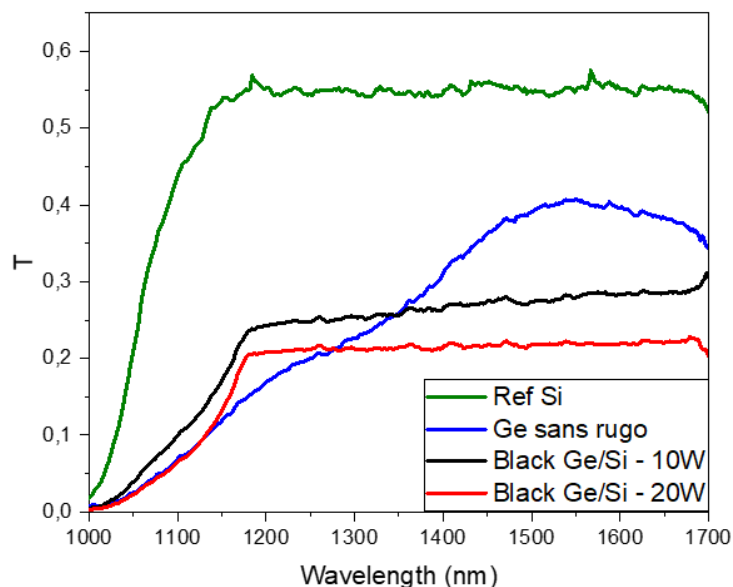


Figure IV.29 : Transmission totale du silicium nu, du germanium sur silicium n'ayant vu aucun traitement plasma et les black Ge/Si à 10 et 20 W bias, mesurée à l'aide d'une sphère intégrante.

Afin de réduire au minimum la transmission des absorbeurs, nous avons augmenté la puissance de polarisation à 50 W pour essayer également de stabiliser le V_{DC} (E#6). Les caractérisations optiques de la transmission normale et totale présentées dans la Figure IV.30 montrent une transmission autour de 7% et 25% respectivement à 1600 nm. Ceci est similaire au résultat obtenu pour une puissance de polarisation de 20 W. Ceci est cohérent avec le fait que la morphologie des structures n'est pas très différente entre les 2 puissances bias de 20 et 50 W. En effet, la hauteur des structures est du même ordre de grandeur et c'est a priori ce paramètre qui joue le rôle primordial dans le piégeage de la lumière lors de son passage dans le matériau black Ge/Si.

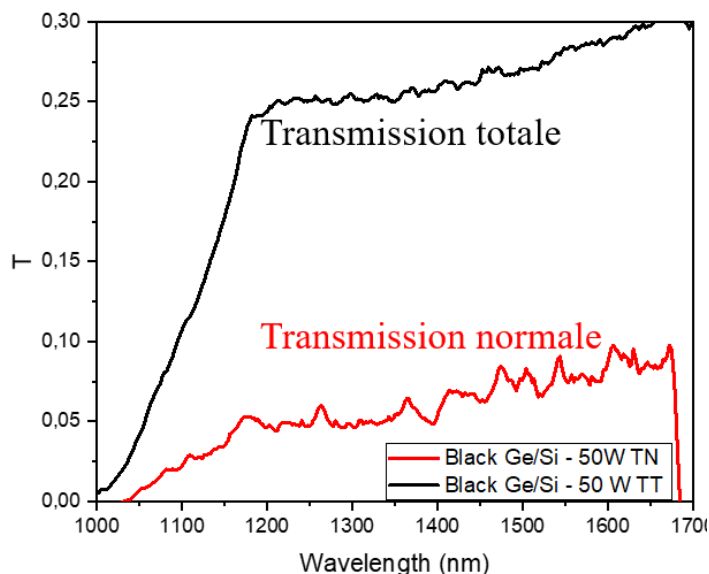


Figure IV.30 : La transmission normale et totale d'un échantillon de black Ge/Si obtenue par une gravure de 900s avec une puissance bias de 50W (E#6).

4.2. Mesure de la réflexion

Afin de déterminer les performances optiques de notre surface, les mesures de transmission ont été complétées par des mesures de réflexion. Ces mesures ont été effectuées avec le spectrogonio radiomètre SHADOWS présentés dans le paragraphe IV.1.2.3. La réflexion a été mesurée à plusieurs angles (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 et 70°) sur les trois échantillons présentés précédemment, E#3, E#6 et E#14 et avec un angle d'incidence de 5°. Lors des mesures de E#6 et E#14, une feuille d'aluminium anodisée noire (appelée métal velvet) a été placée sous l'échantillon afin de s'assurer que le support de l'échantillon ne réfléchisse pas la lumière vers le détecteur et ne fausse pas les mesures. La Figure IV.31 montre les résultats obtenus après un traitement de données, qui consiste en une division du flux mesuré sur un échantillon à un angle donné par la mesure sur un échantillon de référence calibré (cible spectralon) dans la même géométrie. Notons que les mesures à 5° divergent des autres mesures car il s'agit de la mesure de la réflexion spéculaire de la source. Les mesures de E#6 et E#14 ont mené à une réflexion autour de 50-60% avec une faible variation par rapport à l'angle de mesure. De plus, la Figure IV.31a montre que la réflexion de E#3 est également de 60% et que cette valeur varie avec l'angle de mesure. Cette réflexion élevée est due à la lumière diffusée et elle montre que le matériau black Ge/Si n'absorbe pas efficacement dans le SWIR.

Cependant, pour limiter la lumière réfléchi par la face inférieure du wafer qui est polie, nous avons rugosifié, de façon grossière la face arrière de ces échantillons (face arrière du wafer silicium poli-double face initial). Ceci a été réalisé sur l'échantillon E#3 (cf. Figure IV.31a). Les mesures de la réflectance à plusieurs angles montrent une diminution d'un facteur 2 sur la réflectance.

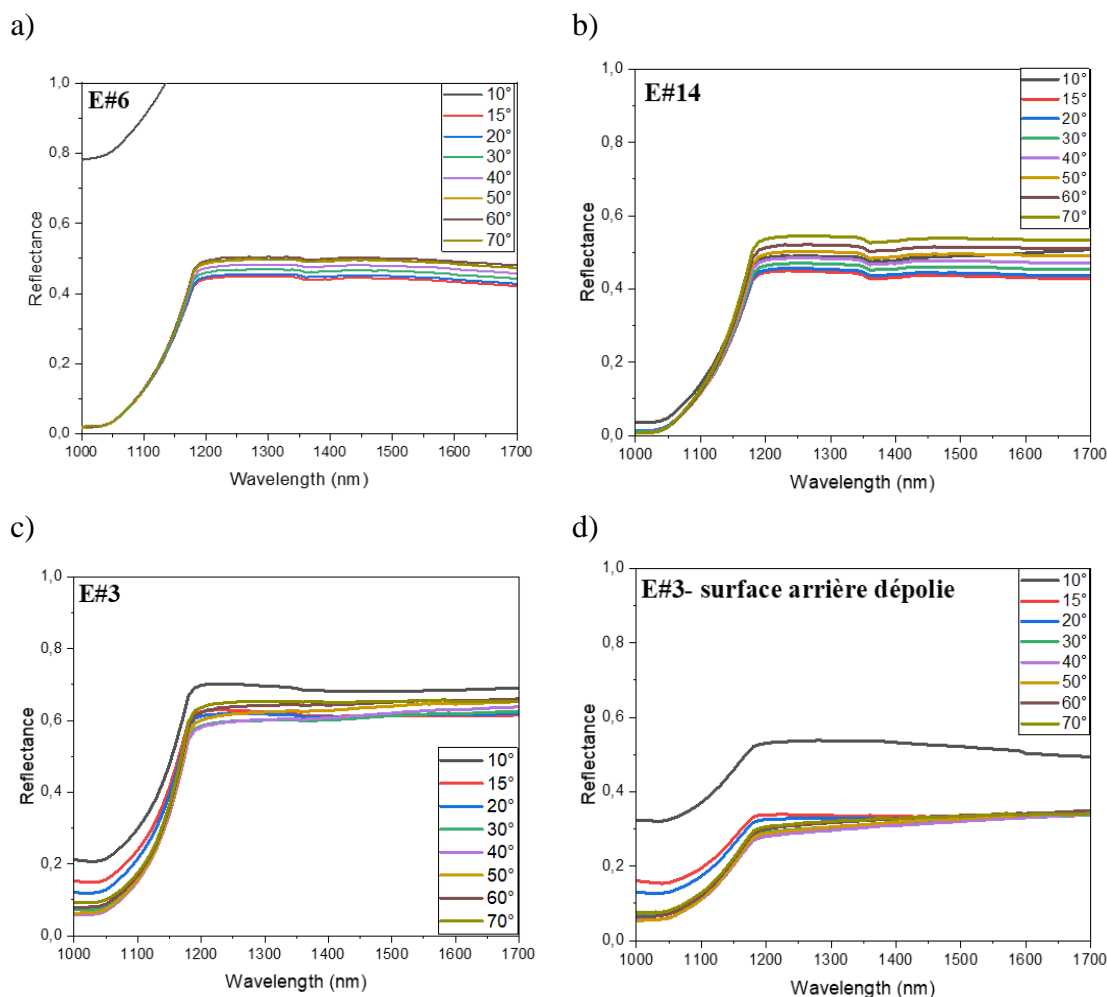


Figure IV.31 : La réflectance mesurée par le spectrogonio radiomètre SHADOWS avec plusieurs angles sur les échantillons a) E#6, b) E#14, c) E#3 et d) E#3 surface arrière dépoli.

La conclusion est donc que le black Ge/Si semble plus absorbant que le b-Si classique qui est totalement transparent à 1600 nm, mais que malheureusement, avec un coefficient de transmission totale de 0,2 et un coefficient de réflexion diffuse de 0,3, le matériau n'est pas assez absorbant pour les besoins du composant NanoCarb. En outre, ces valeurs mériteraient d'être confirmées par d'autres mesures, incluant la réflexion totale, diffuse et spéculaire. De plus, une meilleure absorption du silicium dans cette configuration aurait besoin d'être aussi confirmée par une étude de modélisation. Nous décrivons dans les sections suivantes deux solutions envisagées : La première solution consiste à annuler la réflexion en introduisant des microstructures parfaitement périodiques au lieu des microstructures aléatoires. La deuxième est fondée sur le recouvrement des motifs pyramidaux aléatoires par un film mince d'un matériau intrinsèquement plus absorbant.

4.3. Black Ge/Si vs. pyramides périodiques

Dans la partie sur l'état de l'art des réseaux périodiques (IV.1.1.3.1), nous avons présenté l'étude réalisée par Bruckner et al [170]. Leur objectif était de fabriquer un matériau antireflet constitué de pyramides ordonnées dans le silicium. Ainsi, la fabrication de différents types de pyramides telles que les pyramides à méplat, à méplat rugueux et à 2 niveaux a été réalisée par le LTM avec un procédé de lithographie e-beam et gravure plasma. Au cours de sa thèse, J.B.

Bruckner a évalué la performance de l'antireflet en mesurant uniquement la réflexion des structures sur deux gammes de longueur d'onde, de 3 à 5 μm et dans le visible de 0,45 à 0,75 μm [201]. Il a obtenu une réflexion autour de 3% ; ceci est lié à la structure des pyramides utilisées et leurs dimensions (la hauteur de la structure T, la largeur du méplat M et la période P). En effet, les pyramides ordonnées peuvent être le siège de phénomènes d'interférences, qui aboutissent, dans certaines configurations, à la création d'une interférence destructive en réflexion. Ce qui n'est pas le cas pour nos motifs pyramidaux aléatoires. Nous avons eu accès à l'échantillon présenté dans la Figure IV.32a issu des travaux de J.B. Bruckner mais pour des raisons imprévues, nous n'avons pas pu mesurer sa réflexion. Nous avons par contre eu l'opportunité d'en mesurer la transmission normale et totale en utilisant les deux configurations du banc de caractérisation optique décrit précédemment. Contrairement au cas du black Ge/Si, les deux spectres en transmission ainsi obtenus ne diffèrent que très légèrement (Figure IV.32b). Ceci est normal dans la mesure où ce sont les structures aléatoires, et non périodiques, qui sont les plus diffusantes. Néanmoins, les étapes lithographiques nécessaires pour réaliser de tels motifs périodiques ne sont pas compatibles avec l'intégration du matériau absorbant sur la face arrière de l'interféromètre.

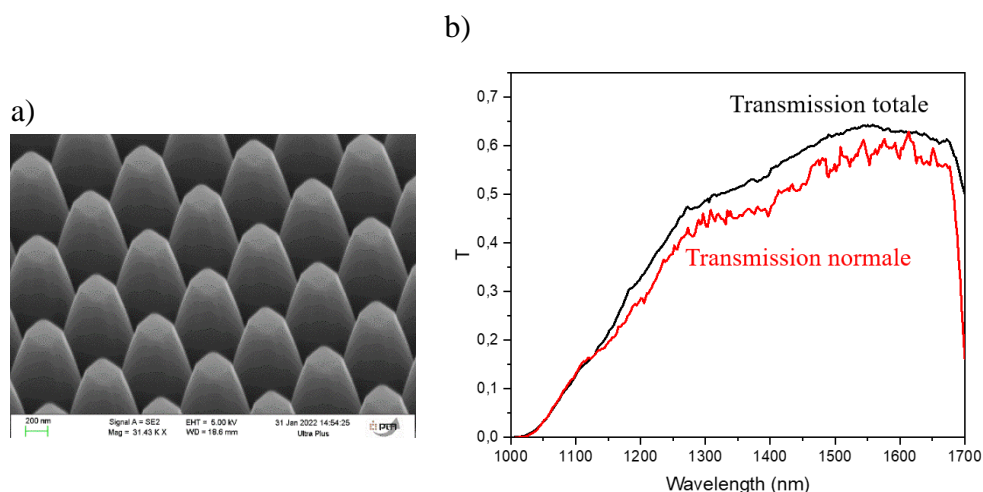


Figure IV.32 : a) Images MEB des pyramides périodiques fabriquées au LTM sur la surface du silicium pour la thèse de JB. Bruckner et b) la transmission normale et totale des échantillons ainsi structurés.

Finalement, ces surfaces de silicium structurées avec des pyramides ordonnées sont certes peu absorbantes, mais étant aussi très peu réfléchissantes et peu diffusantes, elles pourraient être une solution au problème posé, avec la configuration « traitement anti-reflet et diaphragme extérieur » présentée dans le Chapitre I.

Pour rappel cette approche peut être envisagée afin d'éliminer les ondes parasites et le signal provenant de la contremarche. Elle consiste à associer un traitement anti-reflet (qui transmet totalement) à des couches absorbantes comme présenté dans la Figure IV.33. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'aborder une telle étude.

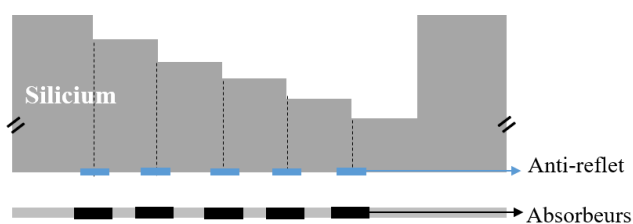


Figure IV.33 : Représentation schématique de la lame interférométrique associée à une couche anti-reflet et à un absorbeur.

4.4. Dépôt d'un matériau absorbant sur Black Ge/Si

La solution issue d'une recherche bibliographique permettant d'améliorer l'absorption à 1600 nm de notre structure black Ge/Si est le recouvrement des motifs pyramidaux aléatoires issus de ce procédé par un film mince métallique tel que, Ni [202], NbN [187] et Fe [186]. Cette méthode a été récemment abordée par Sullivan *et al.* [202]. Ils ont étudié numériquement et expérimentalement les propriétés optiques de micro-pyramides de silicium (M-Si), de micro-pyramides de silicium nano-texturées (N-M-Si) et de ces deux dernières lorsque couvertes d'une couche mince de nickel (20 ou 10 nm). Les M-Si et N-M-Si ont été réalisées respectivement par gravure alcaline humide (KOH) et par gravure chimique assistée par un métal (MACE), puis la couche de nickel est déposée par évaporation à partir d'un faisceau d'électrons sur une cible Ni. Les performances optiques qui ont été obtenues sont présentées dans la Figure IV.34, et montrent une augmentation de l'absorption de 0,21 à 0,46 avec un revêtement de nickel de 20 nm.

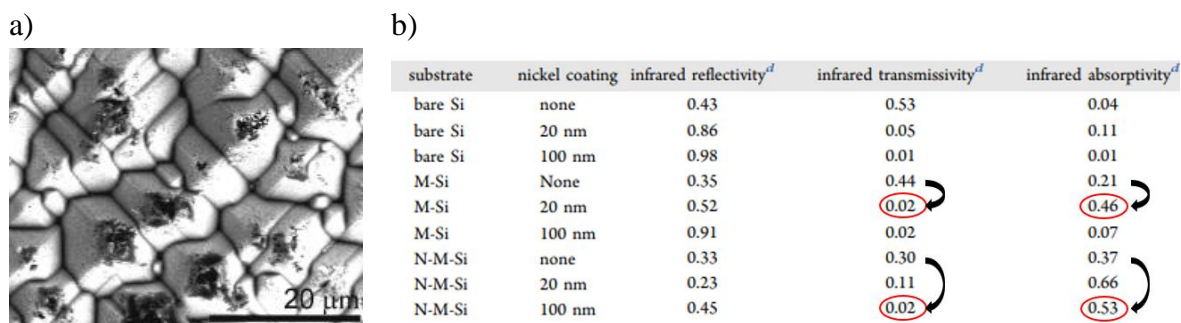


Figure IV.34 : a) Micro-pyramides de silicium nano-texturées recouvertes du nickel et b) les performances optiques de silicium non traité, M-Si et N-M-Si dans l'infrarouge (2,4 - 16 µm) [202].

En s'inspirant de cette publication, nous avons décidé de réaliser le même type de dépôt de 20 nm de Nickel sur le black Ge/Si (E#14) ainsi que sur la surface de silicium couverte de pyramides ordonnées. De plus, nous avons fait un dépôt de 100 nm de Ge sur E#13. Nous avons constaté à partir des observations MEB que le dépôt n'était pas homogène sur toute la surface et que le métal n'était présent qu'à l'état de traces à l'extrémité des structures (cercle rouge sur Figure IV.35a). Ceci est lié au fait que l'évaporateur est une technique de dépôt bi-directionnelle qui ne permet pas de déposer le matériau sur les flancs des pyramides. Au niveau optique, la transmission totale pour les motifs pyramidaux aléatoires n'a pas été affectée par le dépôt de Ni ou de Ge et pour les pyramides ordonnées, elle n'a pas été également modifiée par le dépôt de nickel (Figure IV.35b).

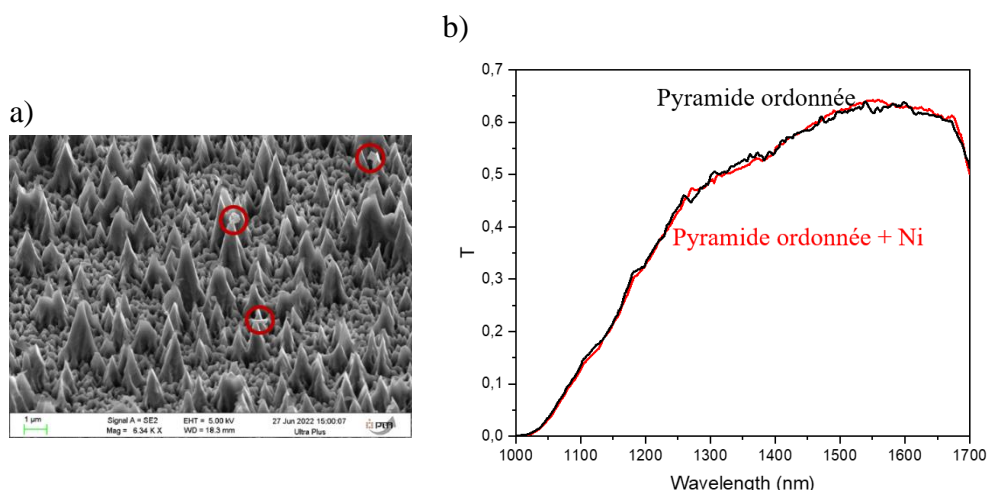


Figure IV.35 : a) Image MEB de E#14 avec un dépôt de 20 nm de nickel et b) la transmission totale de pyramide ordonnée sans et avec le dépôt de 20 nm de nickel.

Enfin, cette étude nécessite une autre technique de dépôt qui permette de recouvrir avec le nickel toutes les structures comme par exemple la pulvérisation cathodique.

5. Conclusion

Les performances optiques des structures (black Ge/Si) réalisées précédemment sont les suivantes : une transmission normale de 5%, une transmission totale de 20% et une réflexion d'environ 30%, estimée en dépolissant la face arrière des structures. Elle peut être limitée en utilisant des structures ordonnées. Cependant, cette solution n'est pas adaptée car elle nécessite des étapes de lithographie complexes et n'est pas compatible avec l'intégration des procédés des 2 faces.

Notre objectif était de fabriquer un absorbeur qui absorbe la lumière sans la transmettre ni la réfléchir afin d'éviter la lumière parasite. Néanmoins, la structuration réalisée au cours de cette thèse ne nous permet pas en l'état actuel de remplir cet objectif. Les deux pistes qui pourraient être explorées sont soit l'amélioration du dépôt d'une couche métallique, soit l'utilisation d'un traitement anti-reflet en l'associant à une couche absorbante.

IV.2. Intégration de la face avant et la face arrière

L'objectif final de la thèse est d'intégrer sur une même plaque de silicium, polie- double face et d'épaisseur parfaitement bien définie, l'interféromètre en face avant et les deux fonctions de filtrage et d'absorption en face arrière, tel que présenté sur la Figure IV.36.

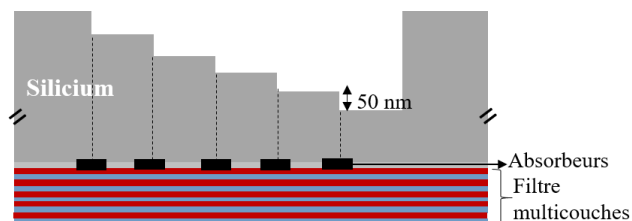


Figure IV.36 : Schéma de la structure finale intégrée sur les deux faces du substrat silicium.

Cette partie est consacrée à la présentation du procédé de fabrication que nous avons utilisé pour intégrer les absorbeurs en alignement avec les marches, ainsi qu'aux résultats que nous avons pu obtenir à la fin de la thèse. Nous n'avons malheureusement pas eu la possibilité de déposer le filtre.

1. Procédés de fabrication

Après avoir défini le procédé de fabrication des marches en face avant (Chapitre II) et celui des absorbeurs (IV.1.3) séparément, nous avons développé un procédé rapide et simple basé sur l'utilisation de la lithographie double face afin d'intégrer les deux fonctions de la face arrière avec un bon alignement avec les marches réalisées en face avant (cf. Figure IV.37). La première partie consiste à réaliser les absorbeurs, la dernière aurait été celle visant à déposer le filtre multi couche.

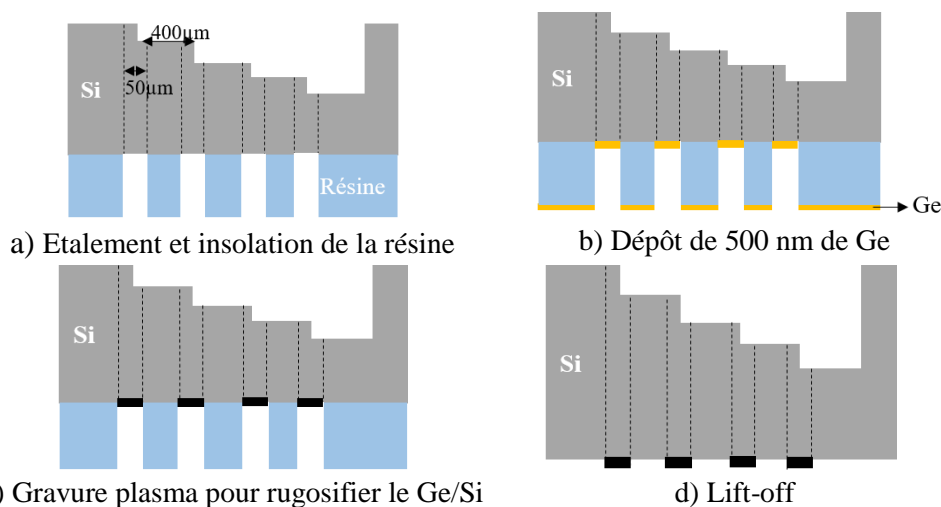


Figure IV.37 : Procédé de fabrication pour intégrer les marches interférométriques et les absorbeurs.

Les marches interférométriques de la face avant sont d'abord réalisées par lithographie en niveaux de gris à l'aide de l'équipement smart print UV présenté au Chapitre II.1.5.2. Ensuite, une résine est étalée en face arrière et exposée/développée afin de libérer les zones correspondant aux contremarches, et donc à la localisation des absorbeurs. L'équipement qui a été utilisé pour exposer la résine à travers un masque est le MA8 de SUSS MicroTec (cf. Figure IV.38).

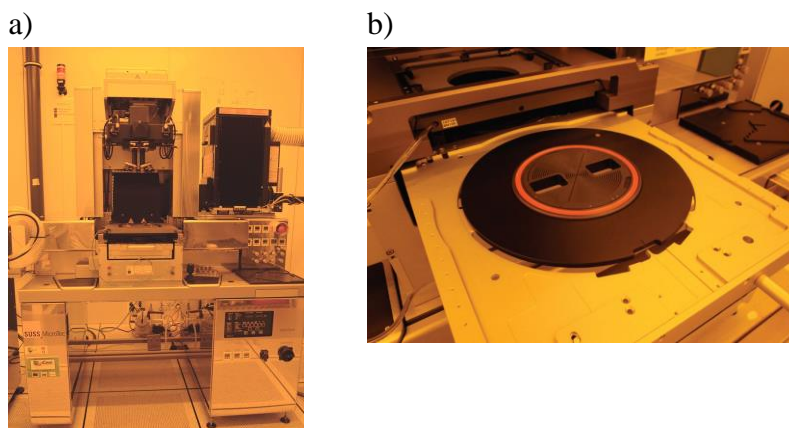


Figure IV.38 : a) Machine de lithographie optique MA8 compatible avec la lithographie double face et b) l'emplacement des trous dans lesquels on peut visualiser en vis-à-vis les faces avant et arrière.

Cet équipement fonctionne avec une lumière UV d'une longueur d'onde de 365-405 nm, produite par une lampe de mercure de 1000 W. L'exposition peut être réalisée avec une illumination uniforme sur des substrats de 2 à 8 pouces de diamètre et effectué en plusieurs modes, proximité ou contact. Il est équipé par des microscopes optiques sur la face supérieure et sur la face inférieure, ce qui permet un alignement des deux côtés du wafer. Ainsi, le wafer est mis en contact avec le masque, puis écarté à une distance souhaitée (par défaut, 50 μm) pour pouvoir procéder à l'alignement. Ce dernier est ensuite réalisé à l'aide d'un joystick, permettant de déplacer la platine sur laquelle se trouve le substrat et les microscopes situés au-dessus et en-dessous du substrat. La précision d'alignement de la face arrière est 1 μm .

Le masque (cf. Figure IV.39) comporte deux marques d'alignement à une position spécifique par rapport au microscope du MA8, et sont complémentaires à celles réalisées sur la face avant. Nous avons choisi d'intégrer à ce masque 4 configurations : deux configurations 1D de 10 marches avec une largeur de 50 μm ou 100 μm au niveau de l'absorbeur (4000*4000 μm) et deux configurations 2D avec un absorbeur de 100 μm de largeur; l'un est appelé « 2D mesurable » car il comprend 8 marches de 1600*1600 μm , ces dimensions étant compatibles avec une exposition en un seul champ par lithographie à niveaux de gris sur l'équipement Smart Print UV; l'autre est nommé « 2D NanoCarb » car il est compatible avec les réelles dimensions du composant NanoCarb (9600*7680 μm).

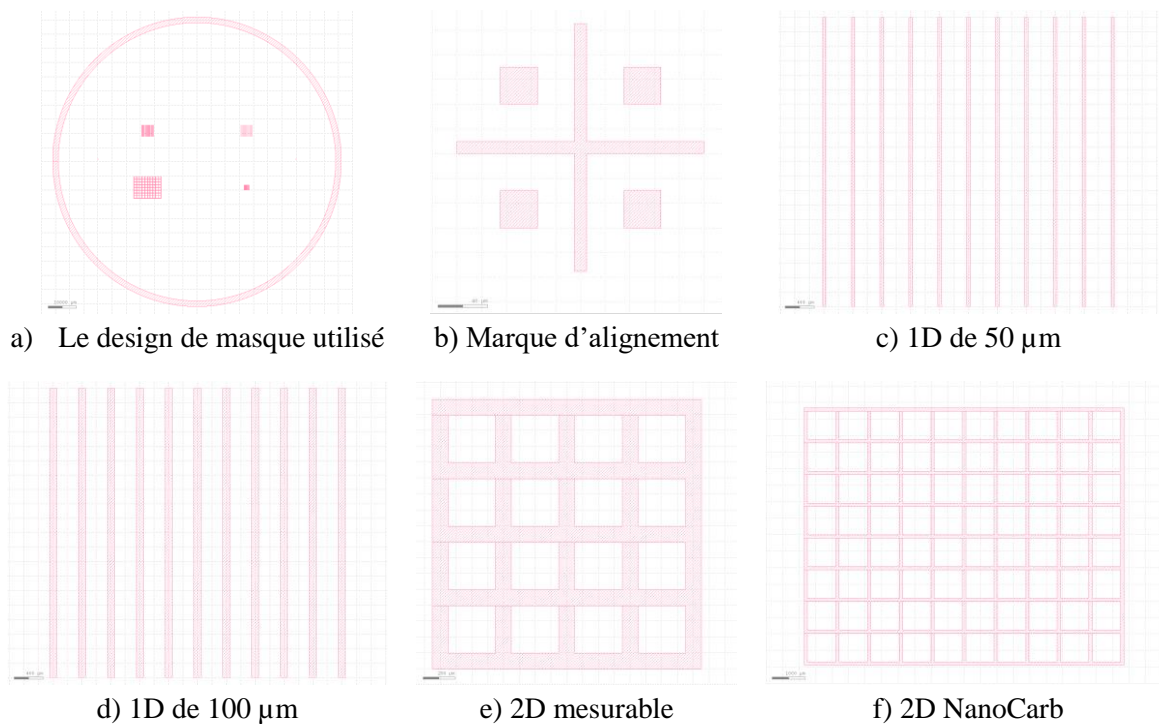


Figure IV.39 : Masque de lithographie utilisé pour l'alignement double face et vues agrandies des motifs élémentaires qu'il comporte.

Après exposition et développement pour définir les zones absorbantes (étape a) de la Figure IV.37), la plaque subit les étapes de fabrication de l'absorbeur, incluant le dépôt de germanium et la gravure par plasma pour obtenir le Black Ge/Si. Enfin, une étape de *lift-off* est effectuée, ce qui permet d'enlever la couche de résine restant après la gravure.

2. Intégration des marches et absorbeurs

Nous avons réalisé l'intégration présentée dans la partie précédente, et obtenu sur la face avant les marches présentées sur la Figure IV.40 (marche de $400 \times 4000 \mu\text{m}$ chacune), qui sont conformes aux résultats présentés dans le chapitre II. Les zones absorbantes de $50 \mu\text{m}$ de large sont présentées sur la Figure IV.40b. Le même procédé a été réalisé avec la configuration correspondant aux absorbeurs de $100 \mu\text{m}$ de large (cf. Figure IV.41).

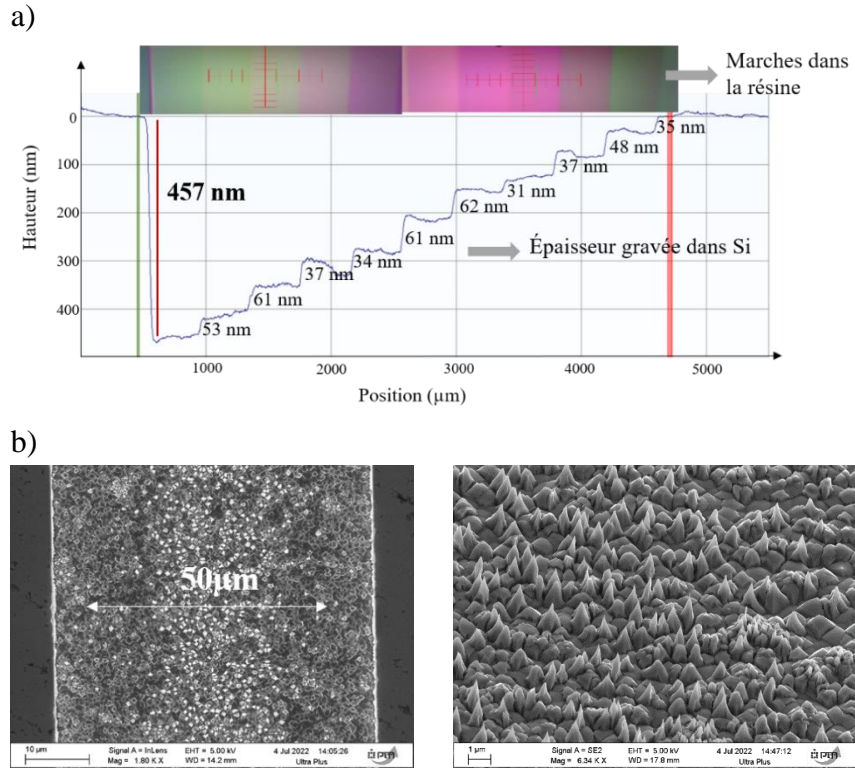


Figure IV.40 : a) Face avant : image de microscopie optique de bandes de $400 \mu\text{m}$ de large structurées dans la résine et le profil correspondant obtenu en gravant ces motifs de résine dans le silicium et b) la face arrière : images MEB des absorbeurs de $50 \mu\text{m}$ de large alignés par rapport aux motifs de la face avant avec vue de dessus et une vue inclinée de 40° .

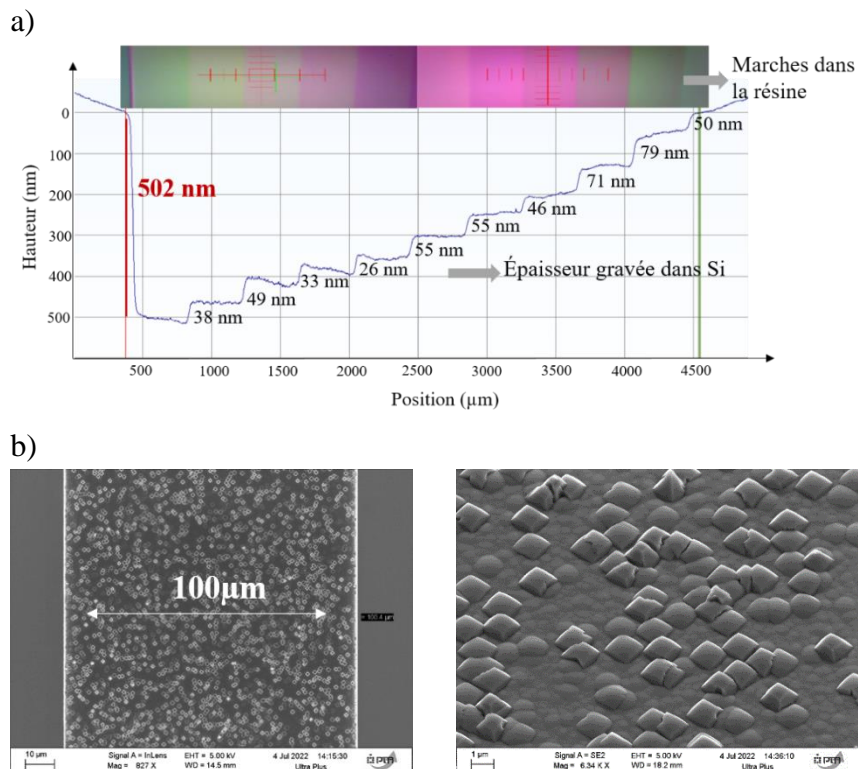


Figure IV.41 : a) Face avant : image de microscopie optique de bandes de 400 μm de large structurées dans la résine et le profil correspondant obtenu en gravant ces motifs de résine dans le silicium et b) la face arrière : images MEB des absorbeurs de 100 μm de large alignés par rapport aux motifs de la face avant avec une vue de dessus et une vue inclinée de 40°.

Nous constatons que les structures obtenues par plasma sur l'absorbeur de 50 μm de large sont plus denses et plus hautes. Ceci confirme le fait que le résultat du procédé plasma est impacté par l'environnement et par la nature globale et la configuration de la surface considérée.

Nous avons tenté de vérifier l'alignement entre les 2 faces par microscopie optique, mais n'avons pas eu accès à un équipement adéquat au sein de l'environnement salles blanches du site. Nous avons donc opté pour la mesure de l'alignement des échantillons en transmission en utilisant le banc optique OCT, développé à l'IPAG et présenté dans le chapitre II mais avec quelques modifications. Nous avons utilisé un des bras du banc OCT, car il permet d'avoir un faisceau collimaté. Une source SLED (diode superluminescente) a été adoptée, avec une longueur d'onde centrale de 1590 à 1600 nm et une largeur de bande d'environ 100 nm. La Figure IV.42 montre le trajet de la lumière pour atteindre l'échantillon qui est placé juste devant la caméra. Ainsi, la lumière traverse les absorbeurs puis les marches pour être détectée au niveau de la caméra (cf. Figure IV.42b).

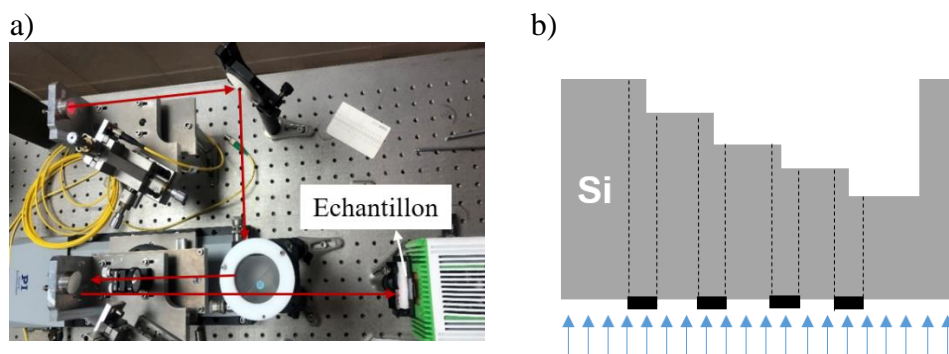


Figure IV.42 : Banc optique interférométrique modifié pour mesurer l'alignement de la face avant et la face arrière avec le passage de la lumière.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons affirmer que nous avons un bon alignement entre les deux faces car nous n'avons pas observé de traces de marches entre les absorbeurs représentés par des bandes noires sur la Figure IV.43. De plus, l'échelle des niveaux de gris de 0,1 à 0,9 présentée sur les figures indique le taux de transmission. Ainsi, nous avons vérifié au passage que la transmission du réseau de $50\ \mu\text{m}$ est de 5%, inférieure à celle du réseau de $100\ \mu\text{m}$ qui a une valeur de 10%, ce qui est lié à la plus forte densité de rugosités et confirme les résultats obtenus par l'observation MEB.

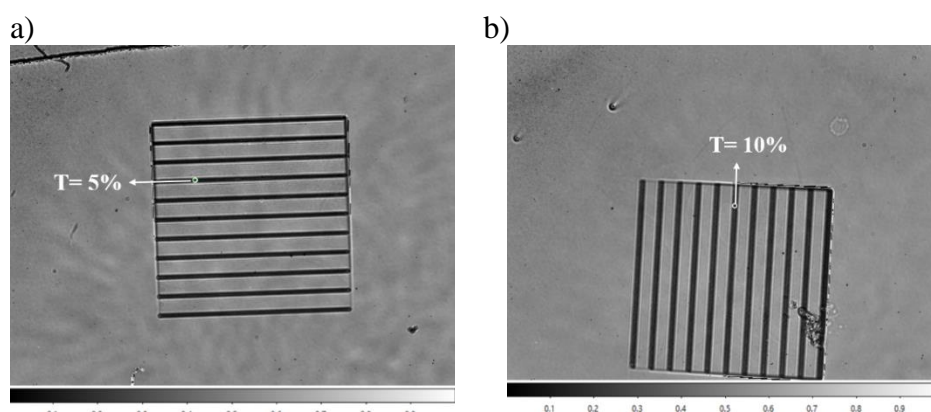


Figure IV.43 : Caractérisation de l'alignement des deux faces pour a) des absorbeurs de $50\ \mu\text{m}$ de large et b) des absorbeurs de $100\ \mu\text{m}$ de large.

Finalement, nous avons décidé de réaliser un échantillon avec une distribution 2D. Les niveaux de gris de 16 marches sont choisis à partir des résultats obtenus précédemment, et présentés dans la Figure IV.44a) avec une dimension de $400 \times 400\ \mu\text{m}$ chacun. La Figure IV.44b et c) présente une image de microscopie optique de 16 marches avec l'épaisseur développée dans la résine et gravée dans le silicium, respectivement. Ainsi, nous avons montré que nous sommes capables de faire des marches en réseau bidimensionnel. Ensuite, l'alignement de la face avant avec le motif « 2D mesurable » de la face arrière a été réalisé dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment. Les observations MEB montrent une rugosité dense et homogène au niveau des absorbeurs qui sont de $100\ \mu\text{m}$ de large (cf. Figure IV.44d), et nous pouvons donc conclure que la gravure est impactée par la configuration utilisée.

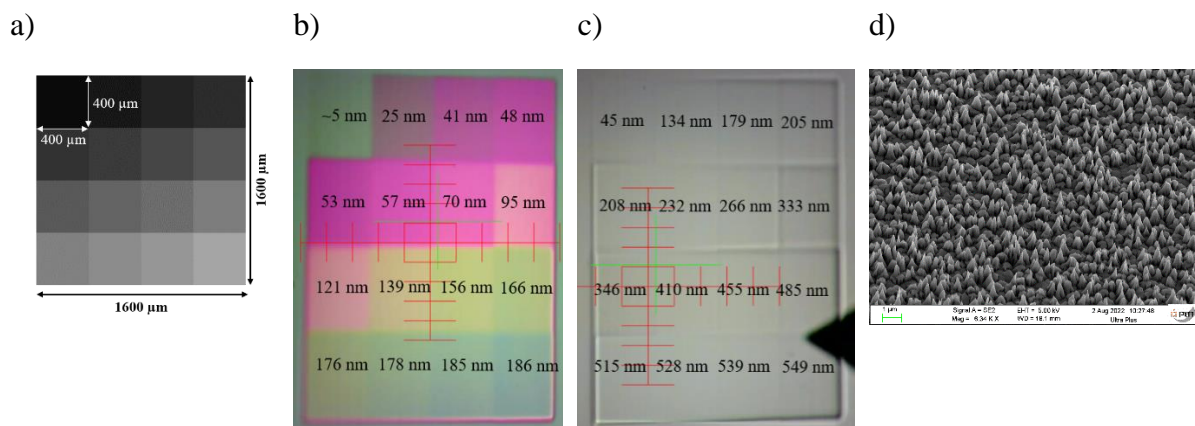


Figure IV.44 : a) Masque utilisé pour réaliser des marches avec une distribution 2D et l'image de microscopie optique des marches b) avec l'épaisseur de la résine développée correspondante, c) l'épaisseur gravée dans le silicium et d) Image MEB avec une vue inclinée de 40° d'une partie des absorbeurs de 100 μm de large de la face arrière.

IV.3. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la réalisation d'un matériau qui permette de bloquer la lumière afin d'éliminer les ondes parasites et l'effet de la contre-marche lors de l'intégration avec les marches de la face avant. Nous avons présenté plusieurs types et techniques de fabrication de ce type de matériau. Notre objectif était de développer un procédé de fabrication simplifié et intégrable. Nous avons exploité une méthode innovante, qui consiste à structurer par plasma un film de Germanium de façon à obtenir des microstructures pyramidales spontanées par combinaison du micromasquage avec la gravure préférentielle de plans cristallins. Ces microstructures sont transférées dans le silicium, avec des gravures supplémentaires sous forme de trous carrés verticaux. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres de gravure tels que la chimie de gravure, la puissance bias et le temps de gravure, en tenant compte de la morphologie et de la densité des structures. Les études optiques ont montré que ce black Ge/Si a un coefficient de transmission de 20% et un coefficient de réflexion de 30% à 1600 nm, en raison de la diffusion de la lumière liée aux microstructures non organisées. Ceci est insuffisant pour le composant NanoCarb, et des études plus approfondies, tant au niveau de la simulation que de l'expérimentation avec l'ajout d'un matériau fin plus adéquat en surface seraient nécessaires. Néanmoins, ce b-Si spécifique lié à la microstructuration du Ge a un comportement absorbant supérieur à ce qui est généralement obtenu avec le b-Si standard et ceci peut être prometteur pour d'autres applications nécessitant un procédé simple à mettre en œuvre. Ensuite, la deuxième partie de ce chapitre a été dédiée à l'intégration des deux fonctions sur la même plaque de silicium : les marches interférométriques sur la face avant et les absorbeurs sur la face arrière. Nous avons développé un procédé de fabrication basé sur l'utilisation de la lithographie double face pour aligner les structures et montré que nous sommes capables de réaliser cette intégration avec un bon alignement pour une distribution 1D ou 2D.

Conclusion générale

Les activités humaines ont contribué sans aucun doute au réchauffement de l'atmosphère, des océans et des continents, avec des conséquences considérables sur l'ensemble du globe. Ce phénomène est provoqué par l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère selon des modalités très rapides depuis la révolution industrielle et l'exploitation des combustibles fossiles. De ce fait, les mesures de la concentration de CO₂ à partir de mesures satellites infrarouges sont particulièrement importantes pour surveiller l'évolution du cycle du carbone par l'inversion du transport atmosphérique. De nombreux instruments d'observation de la concentration atmosphérique de CO₂ à partir de mesures du rayonnement proche infrarouge sont déjà opérationnels, programmés ou à l'étude. Parmi tous ces concepts, on peut particulièrement distinguer le composant NanoCarb issu du projet européen SCARBO, dont l'objectif était de rendre possibles des mesures locales journalières du CO₂ atmosphérique grâce à une constellation de petits satellites. Nous avons vu que NanoCarb est un spectromètre imageur à transformée de Fourier très compact (~7 kg) qui mesure des interférogrammes tronqués sensibles au CO₂. Au cours de ce manuscrit nous avons décrit le cœur interférométrique de NanoCarb, composé d'une lame interférométrique accolée à un réseau de micro-lentilles. La lame interférométrique se comporte comme un interféromètre de Fabry-Perot. Elle est constituée d'une plaque de Silicium dont la face avant est structurée en un réseau de terrasses ou marches dont la surface est millimétrique, mais dont l'épaisseur varie de 50 nm d'une marche à l'autre. Suite à une première version non optimisée de cette lame, cette thèse préparée dans le cadre d'une collaboration entre le LTM, l'ONERA et l'IPAG, a eu pour objectif de développer des procédés technologiques plus adaptés afin d'une part de réaliser le réseau de marches et d'autre part, intégrer sur cette même lame un filtre interférentiel et un matériau absorbant dans le proche infrarouge, masquant les transitions entre les marches. Ces trois parties principales ont constitué le squelette de ce travail de thèse.

Dans la version préliminaire de NanoCarb, le réseau de marches a été réalisé par une séquence de lithographie et gravure. Néanmoins, pour un grand nombre de marches, cette technique n'est pas envisageable car elle est longue, coûteuse et source de défauts en raison du grand nombre des étapes. C'est pour cette raison que nous avons abordé la problématique de la fabrication de la structure en une seule étape de lithographie à niveaux de gris et du transfert ultérieur dans le silicium par gravure plasma. La technique de lithographie à niveaux de gris repose sur la modulation spatiale de la dose d'insolation UV d'une résine photosensible à faible contraste, ce qui se traduit par une résine partiellement développée. Au cours de ce travail, nous avons pu étudier l'influence des différents paramètres du procédé et en particulier l'impact des recuits thermiques sur le contraste de la résine. Cette analyse nous a permis d'optimiser le comportement de la résine maP1225G et d'obtenir des motifs avec une résolution en épaisseur de l'ordre de 20 nm, voire 10 nm dans le cas de l'utilisation d'un équipement à base de micro-miroirs. Par ailleurs, nous avons développé plusieurs procédés de caractérisation qui permettent de mesurer la hauteur des marches dans la résine. Afin de transférer les motifs obtenus dans la résine sur le substrat de silicium, un procédé de gravure plasma a été développé. L'étude des différents paramètres sur le transfert des motifs et la sélectivité de gravure entre résine et silicium a pu aboutir à la réalisation de marches de 50 nm dans le silicium. Une telle résolution

verticale en lithographie à niveaux de gris UV n'avait jamais été présentée auparavant. Ce résultat a été publié dans une revue internationale et a suscité l'intérêt du fournisseur de résine MRT. Cependant, ce travail a montré que la reproductibilité et un contrôle très précis des marches à 1 ou 2 nm près n'est pas possible sur les équipements utilisés pendant cette thèse, et nécessiterait de transférer cette technologie hors du milieu académique afin de bénéficier d'outils de lithographie plus performants. Les principales limites rencontrées dans ce travail sont la taille des champs d'exposition et l'homogénéité/reproductibilité de la dose en énergie reçue localement par la résine.

Dans un deuxième temps, nous avons vu que les spécifications de NanoCarb requièrent de limiter la bande spectrale pour supprimer l'information inutile par rapport à la signature du CO₂ et ainsi filtrer le signal sur la bande [1606 ;1612] nm. Dans la version préliminaire de NanoCarb, cette fonction de filtrage a été assurée par la mise en place d'un filtre externe rapporté au système. Nous avons au cours de ce travail cherché à concevoir et réaliser un tel filtre directement en face arrière de la plaque de silicium constituant le cœur interférométrique. La réalisation d'un filtre aussi étroit pose plusieurs difficultés : notamment, la variation de la bande spectrale transmise avec l'angle d'incidence lorsqu'on utilise un filtre d'indice effectif insuffisant. Le point de départ de ce travail a été de choisir les matériaux et les techniques de dépôt à utiliser pour concevoir et réaliser un filtre optique à haut indice effectif. Dans un premier temps, le filtre a été simulé par le logiciel *OpenFilters* afin de définir le nombre et les épaisseurs de chaque couche en se basant sur les caractéristiques optiques des matériaux Si et SiO₂ que nous pouvions déposer par PECVD. Un tel filtre réalisé avec ces deux matériaux n'a jamais été conçu auparavant pour le domaine infrarouge. Cette étude a été achevée par des réalisations expérimentales suivies d'une caractérisation optique de filtres complets. Nous avons obtenu un filtre constitué de 12 couches de Si/SiO₂ centré autour de 1615 nm avec un pic de transmission de 43,7%. Nous avons pu montrer que la dépendance à la variation d'incidence de ce filtre a été améliorée par rapport au filtre utilisé jusqu'à présent. En revanche, ce filtre présente un décalage de 7 nanomètres par rapport à ce qui était attendu. Ceci montre les limites auxquelles le projet est confronté pour la réalisation de ce filtre. En effet, un contrôle très poussé de l'épaisseur des couches déposées est nécessaire pour obtenir la précision spectrale requise. Il sera donc indispensable à l'avenir d'utiliser un équipement de dépôt équipé d'un contrôle in situ afin de maîtriser parfaitement l'empilement.

Le travail de la troisième partie a été dédié à l'élaboration d'un matériau qui permette d'absorber la lumière dans le SWIR afin d'éliminer les ondes parasites et l'effet de la contre-marche en face arrière du réseau. Pour répondre aux besoins du projet, le procédé de fabrication à développer devait être simple et intégrable dans un processus complet de fabrication de l'ensemble du composant. Nous avons exploité une méthode innovante, qui consiste à utiliser une couche de germanium de 500 nm d'épaisseur qui est soumise à une gravure plasma. Nous avons ainsi pu modifier la morphologie du germanium, de façon à obtenir des microstructures pyramidales spontanées par combinaison du micromasquage avec la gravure préférentielle de plans cristallins. En procédant à des gravures supplémentaires, ces microstructures sont transférées dans le silicium sous forme de trous carrés verticaux. Nous avons démontré que c'est le passage par le germanium qui permet cette microstructuration particulière, très différente de celle obtenue communément pour le *black silicon*, qui permet d'améliorer les

performances optiques de ce matériau dans le domaine SWIR. Les performances optiques des structures, black Ge/Si, ont montré un coefficient de transmission de 20% et un coefficient de réflexion de 30% à 1600 nm estimé en dépolissant la face arrière des structures. Une diminution de la diffusion de la lumière pourrait être induite par l'utilisation de structures nanométriques ordonnées, mais cette solution n'est pas adaptée dans notre cas, car elle nécessite des étapes de lithographie complexes et n'est pas compatible avec l'intégration de procédés sur les deux faces de la plaque. Une autre approche envisageable pour NanoCarb, pourrait être d'associer un traitement anti-reflet à des couches absorbantes. Ceci nécessite des études plus approfondies, tant en simulation qu'en expérimentation. Cependant, même si le matériau que nous avons élaboré est insuffisant pour le composant NanoCarb, il peut être prometteur pour d'autres applications nécessitant un procédé simple à mettre en œuvre.

Nous pouvons conclure que ce travail a permis d'aller plus loin dans la maîtrise des procédés technologiques nécessaires à la réalisation d'un composant NanoCarb intégré. En perspective, nous avons vu que la phase suivante serait d'améliorer le contrôle de la lithographie à niveaux de gris par l'utilisation d'un équipement industriel. L'intégration du filtre nécessiterait également un meilleur contrôle de l'épaisseur des couches déposées avec un moyen de caractérisation in-situ lors du dépôt. Enfin, les matériaux absorbants à 1600 nm basés sur le b-Ge/Si pourraient être améliorés, mais nécessiteraient une étude complémentaire fondamentale basée sur cette microstructuration particulière qu'il serait possible de combiner avec d'autres matériaux.

Bibliographie

- [1] M. Dogniaux, Suivi de la concentration atmosphérique de CO₂ par satellite: performances et sensibilités des prochains concepts d'observation dans le proche infrarouge, Institut Polytechnique de Paris, 2021.
- [2] World Meteorological Organization (WMO), Provisional State of the Global Climate, (2022). https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=11359.
- [3] Météo France, Bilan climatique de l'année 2022, (2022). https://météofrance.com/sites/météofrance.com/files/files/editorial/comm_presse_bilan_2022_site_internet.pdf.
- [4] IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change., Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2013. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_all_final.pdf.
- [5] IPCC, 2022: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change., Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2022. https://report.ipcc.ch/ar6/wg2/IPCC_AR6_WGII_FullReport.pdf.
- [6] Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, Methane and Nitrous Oxide., National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). (2022). <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>.
- [7] World Meteorological Organization (WMO), WMO Greenhouse Gas Bulletin (GHG Bulletin) - No.18: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2021, (2022). https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=11419.
- [8] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), What is the United Nations Framework Convention on Climate Change?, (1992). <https://unfccc.int/process-and-meetings/what-is-the-united-nations-framework-convention-on-climate-change>.
- [9] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change., (1997). <https://unfccc.int/documents/2409>.
- [10] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), What is the Paris Agreement?, (2015). <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
- [11] IPCC, Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty, 1st ed., Cambridge University Press, 2022. <https://doi.org/10.1017/9781009157940>.
- [12] M. Roelfsema, H.L. van Soest, M. Harmsen, D.P. van Vuuren, C. Bertram, M. den Elzen, N. Höhne, G. Jacobuta, V. Krey, E. Kriegler, G. Luderer, K. Riahi, F. Ueckerdt, J. Després, L. Drouet, J. Emmerling, S. Frank, O. Fricko, M. Gidden, F. Humpenöder, D. Huppmann, S. Fujimori, K. Fragkiadakis, K. Gi, K. Keramidas, A.C. Köberle, L. Aleluia Reis, P. Rochedo, R. Schaeffer, K. Oshiro, Z. Vrontisi, W. Chen, G.C. Iyer, J. Edmonds, M. Kannavou, K. Jiang, R. Mathur, G. Safonov, S.S. Vishwanathan, Taking stock of national climate policies to evaluate implementation of the Paris Agreement, Nat Commun. 11 (2020) 2096. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15414-6>.

- [13] M. Stephen, THE NOAA ANNUAL GREENHOUSE GAS INDEX (AGGI), National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Earth System Research Laboratories Global Monitoring Laboratory. (2022). <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/aggi.html>.
- [14] C. Le Quéré, R.B. Jackson, M.W. Jones, A.J.P. Smith, S. Abernethy, R.M. Andrew, A.J. De-Gol, D.R. Willis, Y. Shan, J.G. Canadell, P. Friedlingstein, F. Creutzig, G.P. Peters, Temporary reduction in daily global CO₂ emissions during the COVID-19 forced confinement, *Nat. Clim. Chang.* 10 (2020) 647–653. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0797-x>.
- [15] IEA, International Energy Agency (IEA). Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021, (2022). <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>.
- [16] P. Friedlingstein, M.W. Jones, M. O’Sullivan, R.M. Andrew, D.C.E. Bakker, J. Hauck, C. Le Quéré, G.P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, S. Sitch, J.G. Canadell, P. Ciais, R.B. Jackson, S.R. Alin, P. Anthoni, N.R. Bates, M. Becker, N. Bellouin, L. Bopp, T.T.T. Chau, F. Chevallier, L.P. Chini, M. Cronin, K.I. Currie, B. Decharme, L.M. Djeutchouang, X. Dou, W. Evans, R.A. Feely, L. Feng, T. Gasser, D. Gilfillan, T. Gkritzalis, G. Grassi, L. Gregor, N. Gruber, Ö. Gürses, I. Harris, R.A. Houghton, G.C. Hurtt, Y. Iida, T. Ilyina, I.T. Lujkx, A. Jain, S.D. Jones, E. Kato, D. Kennedy, K. Klein Goldewijk, J. Knauer, J.I. Korsbakken, A. Körtzinger, P. Landschützer, S.K. Lauvset, N. Lefèvre, S. Lienert, J. Liu, G. Marland, P.C. McGuire, J.R. Melton, D.R. Munro, J.E.M.S. Nabel, S.-I. Nakaoka, Y. Niwa, T. Ono, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, L. Resplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, T.M. Rosan, J. Schwinger, C. Schwingshackl, R. Séférian, A.J. Sutton, C. Sweeney, T. Tanhua, P.P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, F. Tubiello, G.R. van der Werf, N. Vuichard, C. Wada, R. Wanninkhof, A.J. Watson, D. Willis, A.J. Wiltshire, W. Yuan, C. Yue, X. Yue, S. Zaehle, J. Zeng, Global Carbon Budget 2021, *Earth Syst. Sci. Data.* 14 (2022) 1917–2005. <https://doi.org/10.5194/essd-14-1917-2022>.
- [17] P. Ciais, C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, Carbon and other biogeochemical cycles., in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2013: pp. 95–123. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_Chapter06_FINAL.pdf.
- [18] P. Peylin, R.M. Law, K.R. Gurney, F. Chevallier, A.R. Jacobson, T. Maki, Y. Niwa, P.K. Patra, W. Peters, P.J. Rayner, C. Rödenbeck, I.T. van der Laan-Luijkx, X. Zhang, Global atmospheric carbon budget: results from an ensemble of atmospheric CO₂; inversions, *Biogeosciences.* 10 (2013) 6699–6720. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6699-2013>.
- [19] G. Monteil, G. Broquet, M. Scholze, M. Lang, U. Karstens, C. Gerbig, F.-T. Koch, N.E. Smith, R.L. Thompson, I.T. Lujkx, E. White, A. Meesters, P. Ciais, A.L. Ganesan, A. Manning, M. Mischurow, W. Peters, P. Peylin, J. Tarniewicz, M. Rigby, C. Rödenbeck, A. Vermeulen, E.M. Walton, The regional European atmospheric transport inversion comparison, EUROCOM: first results on European-wide terrestrial carbon fluxes for the period 2006–2015, *Atmos. Chem. Phys.* 20 (2020) 12063–12091. <https://doi.org/10.5194/acp-20-12063-2020>.
- [20] J.C. Turnbull, A. Karion, K.J. Davis, T. Lauvaux, N.L. Miles, S.J. Richardson, C. Sweeney, K. McKain, S.J. Lehman, K.R. Gurney, R. Patarasuk, J. Liang, P.B. Shepson, A. Heimbürger, R. Harvey, J. Whetstone, Synthesis of Urban CO₂ Emission Estimates from Multiple Methods from the Indianapolis Flux Project (INFLUX), *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 287–295. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05552>.

- [21] B.J. Connor, H. Boesch, G. Toon, B. Sen, C. Miller, D. Crisp, Orbiting Carbon Observatory: Inverse method and prospective error analysis: OCO INVERSE METHOD, *J. Geophys. Res.* 113 (2008) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006JD008336>.
- [22] C.W. O'Dell, B. Connor, H. Bösch, D. O'Brien, C. Frankenberg, R. Castano, M. Christi, D. Eldering, B. Fisher, M. Gunson, J. McDuffie, C.E. Miller, V. Natraj, F. Oyafuso, I. Polonsky, M. Smyth, T. Taylor, G.C. Toon, P.O. Wennberg, D. Wunch, The ACOS CO₂ retrieval algorithm – Part 1: Description and validation against synthetic observations, *Atmos. Meas. Tech.* 5 (2012) 99–121. <https://doi.org/10.5194/amt-5-99-2012>.
- [23] G. Liuzzi, G. Masiello, C. Serio, S. Venafrà, C. Camy-Peyret, Physical inversion of the full IASI spectra: Assessment of atmospheric parameters retrievals, consistency of spectroscopy and forward modelling, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 182 (2016) 128–157. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.05.022>.
- [24] C. Crevoisier, S. Heilliette, A. Chédin, S. Serrar, R. Armante, N.A. Scott, Midtropospheric CO₂ concentration retrieval from AIRS observations in the tropics: CO₂ RETRIEVAL FROM AIRS OBSERVATIONS, *Geophys. Res. Lett.* 31 (2004) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004GL020141>.
- [25] M. Chahine, C. Barnet, E.T. Olsen, L. Chen, E. Maddy, On the determination of atmospheric minor gases by the method of vanishing partial derivatives with application to CO₂, *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2005GL024165>.
- [26] C. Crevoisier, A. Chédin, H. Matsueda, T. Machida, R. Armante, N.A. Scott, First year of upper tropospheric integrated content of CO₂ from IASI hyperspectral infrared observations, *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009) 4797–4810. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4797-2009>.
- [27] S.S. Kulawik, D.B.A. Jones, R. Nassar, F.W. Irion, J.R. Worden, K.W. Bowman, T. Machida, H. Matsueda, Y. Sawa, S.C. Biraud, M.L. Fischer, A.R. Jacobson, Characterization of Tropospheric Emission Spectrometer (TES) CO₂ for carbon cycle science, *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) 5601–5623. <https://doi.org/10.5194/acp-10-5601-2010>.
- [28] H. Bovensmann, J.P. Burrows, M. Buchwitz, J. Frerick, S. Noël, V.V. Rozanov, K.V. Chance, A.P.H. Goede, SCIAMACHY: Mission Objectives and Measurement Modes, *J. Atmos. Sci.* 56 (1999) 127–150. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1999\)056<0127:SMOAMM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1999)056<0127:SMOAMM>2.0.CO;2).
- [29] M. Buchwitz, R. de Beek, J.P. Burrows, H. Bovensmann, T. Warneke, J. Notholt, J.F. Meirink, A.P.H. Goede, P. Bergamaschi, S. Körner, M. Heimann, A. Schulz, Atmospheric methane and carbon dioxide from SCIAMACHY satellite data: initial comparison with chemistry and transport models, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005) 941–962. <https://doi.org/10.5194/acp-5-941-2005>.
- [30] ESA Earth Observation Portal, EnviSat (Environmental Satellite), (2022).
- [31] N. Saitoh, S. Kimoto, R. Sugimura, R. Imasu, S. Kawakami, K. Shiomi, A. Kuze, T. Machida, Y. Sawa, H. Matsueda, Algorithm update of the GOSAT/TANSO-FTS thermal infrared CO₂ product (version 1) and validation of the UTLS CO₂ data using CONTRAIL measurements, *Atmos. Meas. Tech.* 9 (2016) 2119–2134. <https://doi.org/10.5194/amt-9-2119-2016>.
- [32] ESA Earth Observation Portal, GOSAT, (2022). [s://directory.eoportal.org/web/eoportal/satellite-missions/g/gosat](https://directory.eoportal.org/web/eoportal/satellite-missions/g/gosat).
- [33] H. Suto, F. Kataoka, N. Kikuchi, R.O. Knuteson, A. Butz, M. Haun, H. Buijs, K. Shiomi, H. Imai, A. Kuze, Thermal and near-infrared sensor for carbon observation Fourier transform spectrometer-2 (TANSO-FTS-2) on the Greenhouse gases Observing SATellite-2 (GOSAT-2) during its first year in orbit, *Atmos. Meas. Tech.* 14 (2021) 2013–2039. <https://doi.org/10.5194/amt-14-2013-2021>.

- [34] D. Crisp, H.R. Pollock, R. Rosenberg, L. Chapsky, R.A.M. Lee, F.A. Oyafuso, C. Frankenberg, C.W. O'Dell, C.J. Bruegge, G.B. Doran, A. Eldering, B.M. Fisher, D. Fu, M.R. Gunson, L. Mandrake, G.B. Osterman, F.M. Schwandner, K. Sun, T.E. Taylor, P.O. Wennberg, D. Wunch, The on-orbit performance of the Orbiting Carbon Observatory-2 (OCO-2) instrument and its radiometrically calibrated products, *Atmos. Meas. Tech.* 10 (2017) 59–81. <https://doi.org/10.5194/amt-10-59-2017>.
- [35] P.I. Palmer, P. Rayner, Failure to launch, *Nature Geosci.* 2 (2009) 247–247. <https://doi.org/10.1038/ngeo495>.
- [36] ESA Earth Observation Portal, OCO-2 et -3, (2022). <https://directory.eoportal.org/web/eoportal/satellite-missions/o/oco-2>.
- [37] ESA Earth Observation Portal, MicroCarb (Carbon Dioxide Monitoring Mission), (2022). <https://www.eoportal.org/satellite-missions/microcarb#eop-quick-facts-section>.
- [38] B. Sierk, V. Fernandez, J.-L. Bézy, Y. Meijer, Y. Durand, G. Bazalgette Courrèges-Lacoste, C. Pachot, A. Löscher, H. Nett, K. Minoglou, L. Boucher, R. Windpassinger, A. Pasquet, D. Serre, F. te Hennepe, The Copernicus CO2M mission for monitoring anthropogenic carbon dioxide emissions from space, in: Z. Sodnik, B. Cugny, N. Karafolas (Eds.), *International Conference on Space Optics — ICSO 2020*, SPIE, Online Only, France, 2021: p. 128. <https://doi.org/10.1117/12.2599613>.
- [39] Y. Meijer, Copernicus CO2 Monitoring Mission Requirement Document, European Space Agency (ESA), (2020). https://esamultimedia.esa.int/docs/EarthObservation/CO2M_MRD_v2.0_Issued20190927.pdf.
- [40] Y. Ferrec, F. de la Barrière, L. Croizé, S. Gousset, E. Le Coarer, J. Rodrigo, Overview of the NanoCarb GHG sensor project, in: 2022.
- [41] M. Dogniaux, C. Crevoisier, S. Gousset, É. Le Coarer, Y. Ferrec, L. Croizé, L. Wu, O. Hasekamp, B. Sic, L. Brooker, The Space Carbon Observatory (SCARBO) concept: assessment of X_{CO_2} and X_{CH_4} retrieval performance, *Atmos. Meas. Tech.* 15 (2022) 4835–4858. <https://doi.org/10.5194/amt-15-4835-2022>.
- [42] S. Gousset, L. Croizé, E. Le Coarer, Y. Ferrec, J. Rodrigo-Rodrigo, L. Brooker, The SCARBO consortium, NanoCarb hyperspectral sensor: on performance optimization and analysis for greenhouse gas monitoring from a constellation of small satellites, *CEAS Space J.* 11 (2019) 507–524. <https://doi.org/10.1007/s12567-019-00273-9>.
- [43] O.P. Hasekamp, G. Fu, S.P. Rusli, L. Wu, A. Di Noia, J. aan de Brugh, J. Landgraf, J. Martijn Smit, J. Rietjens, A. van Amerongen, Aerosol measurements by SPEXone on the NASA PACE mission: expected retrieval capabilities, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 227 (2019) 170–184. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.02.006>.
- [44] N. Guerineau, E. Le Coarer, Y. Ferrec, F. De La Barriere, Spectro-imageur multivoies à transformée de Fourier, WO2018/002558A1, 2018.
- [45] N. Guérineau, G. Druart, F. Gillard, Y. Ferrec, M. Chambon, S. Rommeluère, G. Vincent, R. Haïdar, J. Taboury, M. Fendler, Compact designs of hyper- or multispectral imagers compatible with the detector dewar, in: B.F. Andresen, G.F. Fulop, P.R. Norton (Eds.), Orlando, Florida, United States, 2011: p. 801229. <https://doi.org/10.1117/12.883904>.
- [46] M. Buchwitz, M. Reuter, H. Bovensmann, D. Pillai, J. Heymann, O. Schneising, V. Rozanov, T. Krings, J.P. Burrows, H. Boesch, C. Gerbig, Y. Meijer, A. Löscher, Carbon Monitoring Satellite (CarbonSat): assessment of atmospheric CO2 and CH4 retrieval errors by error parameterization, *Atmos. Meas. Tech.* 6 (2013) 3477–3500. <https://doi.org/10.5194/amt-6-3477-2013>.
- [47] S. Gousset, J.M. Rodrigo, E. Le Coarer, H. Ehrhardt, E. Stadler, Z. Hubert, Y. Magnard, L. Croizé, Y. Ferrec, F. de la Barrière, R. Domel, C. Coudrain, R. Gouyon, M. Chambon,

- P. Perrault, J. Boussey, C. Gourgon, M. Panabière, N. Gerges, NanoCarb spaceborne miniaturized GHG sensor: first experimental results, in: Z. Sodnik, B. Cugny, N. Karafolas (Eds.), International Conference on Space Optics — ICSO 2020, SPIE, Online Only, France, 2021: p. 91. <https://doi.org/10.1117/12.2599429>.
- [48] B.J. Frey, D.B. Leviton, T.J. Madison, Temperature-dependent refractive index of silicon and germanium, in: E. Atad-Ettdgui, J. Antebi, D. Lemke (Eds.), Orlando, Florida , USA, 2006: p. 62732J. <https://doi.org/10.1117/12.672850>.
- [49] W.J. Smith, Modern optical engineering: the design of optical systems, McGraw-Hill Education, 2008.
- [50] L. Shon-Roy, A. Wiesnoski, R. Zorich, W. Phillips, Advanced semiconductor fabrication handbook, ICE, Integrated circuit engineering, 1998.
- [51] C. Koch, T. Rinke, Photolithography: Theory and Application of Photoresists, Etchants and Solvents by MicroChemicals, 2012.
- [52] N. Zeggaoui, La lithographie par double impression pour les noeuds technologiques avancés, Grenoble, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00637169>.
- [53] M. Rothschild, Projection optical lithography, Materials Today. 8 (2005) 18–24. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)00698-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)00698-X).
- [54] M.J. May, Etude des résines à amplification chimique 193 nm de tonalité positive ou négative pour une application microélectronique sub65 nm, Strasbourg, 2008.
- [55] S. Landis, Technologies de base en lithographie, Hermes Sci. Publications. (2010).
- [56] H.J. Levinson, Principles of lithography, SPIE press, 2005.
- [57] J. Kim, D.C. Joy, S.-Y. Lee, Controlling resist thickness and etch depth for fabrication of 3D structures in electron-beam grayscale lithography, Microelectronic Engineering. 84 (2007) 2859–2864. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.02.015>.
- [58] A. Schleunitz, H. Schiff, Fabrication of 3D patterns with vertical and sloped sidewalls by grayscale electron-beam lithography and thermal annealing, Microelectronic Engineering. 88 (2011) 2736–2739. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.12.046>.
- [59] S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3114–3116. <https://doi.org/10.1063/1.114851>.
- [60] P. Voisin, Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV: étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00180907/>.
- [61] B. Wagner, H.J. Quenzer, W. Henke, W. Hoppe, W. Pilz, Microfabrication of complex surface topographies using grey-tone lithography, Sensors and Actuators A: Physical. 46 (1995) 89–94. [https://doi.org/10.1016/0924-4247\(94\)00868-I](https://doi.org/10.1016/0924-4247(94)00868-I).
- [62] M. LeCompte, X. Gao, D.W. Prather, Photoresist characterization and linearization procedure for the gray-scale fabrication of diffractive optical elements, Appl. Opt. 40 (2001) 5921. <https://doi.org/10.1364/AO.40.005921>.
- [63] S. Dellrup, M. Åstrand, Studying the Contrast and Sensitivity of a Chemically Semi-Amplified Resist in Electron Beam Lithography for Direct Writing, (2021).
- [64] C. Schuster, M. Heinrich, M. Herder, S. Grützner, A. Voigt, A. Schleunitz, G. Grützner, Advancing greyscale lithography and pattern transfer of 2.5D structures using ma-P 1200G resist series, (2022) 9.
- [65] E.-B. Kley, Continuous profile writing by electron and optical lithography, Microelectronic Engineering. 34 (1997) 261–298. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(97\)00186-X](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(97)00186-X).
- [66] R.R. Benoit, D.M. Jordan, G.L. Smith, R.G. Polcawich, S.S. Bedair, D.M. Potrepka, Direct-Write Laser Grayscale Lithography for Multilayer Lead Zirconate Titanate Thin

- Films, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.* 65 (2018) 889–894. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2018.2814349>.
- [67] I. Khazi, U. Muthiah, U. Mescheder, 3D free forms in c-Si via grayscale lithography and RIE, *Microelectronic Engineering*. 193 (2018) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.02.006>.
- [68] A. Rammohan, P.K. Dwivedi, R. Martinez-Duarte, H. Katepalli, M.J. Madou, A. Sharma, One-step maskless grayscale lithography for the fabrication of 3-dimensional structures in SU-8, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 153 (2011) 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.021>.
- [69] S. Xie, J. Erjawetz, C. Schuster, H. Schiff, Hybrid structures by direct write lithography—Tuning the contrast and surface topography of grayscale photoresist with nanoimprint, *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 39 (2021) 052603. <https://doi.org/10.1116/6.0001206>.
- [70] Canyon material website, (2022). <http://www.canyonmaterials.com/>.
- [71] B.W. Smith, K. Suzuki, eds., *Microlithography: Science and Technology*, Second Edition, 0 ed., CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.1201/9781420051537>.
- [72] S.M. Stavis, E.A. Strychalski, M. Gaitan, Nanofluidic structures with complex three-dimensional surfaces, *Nanotechnology*. 20 (2009) 165302. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/16/165302>.
- [73] Y. Oppliger, P. Sixt, J.M. Stauffer, J.M. Mayor, P. Regnault, G. Voirin, One-step 3D shaping using a gray-tone mask for optical and microelectronic applications, *Microelectronic Engineering*. 23 (1994) 449–454. [https://doi.org/10.1016/0167-9317\(94\)90193-7](https://doi.org/10.1016/0167-9317(94)90193-7).
- [74] J. Yao, J. Su, J. Du, Y. Zhang, F. Gao, F. Gao, Y. Guo, Z. Cui, Coding gray-tone mask for refractive microlens fabrication, *Microelectronic Engineering*. 53 (2000) 531–534. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(00\)00371-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(00)00371-3).
- [75] C.M. Waits, A. Modafe, R. Ghodssi, Investigation of gray-scale technology for large area 3D silicon MEMS structures, *J. Micromech. Microeng.* 13 (2003) 170–177. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/13/2/302>.
- [76] B. Morgan, C.M. Waits, J. Krizmanic, R. Ghodssi, Development of a Deep Silicon Phase Fresnel Lens Using Gray-Scale Lithography and Deep Reactive Ion Etching, *J. Microelectromech. Syst.* 13 (2004) 113–120. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2003.823220>.
- [77] L. Mosher, C.M. Waits, B. Morgan, R. Ghodssi, Double-Exposure Grayscale Photolithography, *J. Microelectromech. Syst.* 18 (2009) 308–315. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2008.2011703>.
- [78] P. Chevalier, Etude d'une méthode de micro-fabrication 3D pour des applications microlentilles d'imageurs, Thèse, Université de Grenoble Alpes, 2021. www.theses.fr/2021GRALY004.
- [79] M.T. Gale, K. Knop, The Fabrication Of Fine Lens Arrays By Laser Beam Writing, in: W.F. Fagan (Ed.), Geneva, Switzerland, 1983: pp. 347–353. <https://doi.org/10.1117/12.935397>.
- [80] A. Grushina, Direct-write grayscale lithography, *Advanced Optical Technologies*. 8 (2019) 163–169. <https://doi.org/10.1515/aot-2019-0024>.
- [81] M.T. Gale, G.K. Lang, J.M. Raynor, H. Schütz, D. Prongué, Fabrication of kinoform structures for optical computing, *Appl. Opt.* 31 (1992) 5712. <https://doi.org/10.1364/AO.31.005712>.
- [82] F. Lima, I. Khazi, U. Mescheder, A.C. Tungal, U. Muthiah, Fabrication of 3D microstructures using grayscale lithography, *Advanced Optical Technologies*. 8 (2019) 181–193. <https://doi.org/10.1515/aot-2019-0023>.

- [83] J. Loomis, D. Ratnayake, C. McKenna, K.M. Walsh, Grayscale lithography—automated mask generation for complex three-dimensional topography, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS*. 15 (2016) 013511. <https://doi.org/10.1117/1.JMM.15.1.013511>.
- [84] A. Naillon, Écoulements liquide-gaz, évaporation, cristallisation dans les milieux micro et nanoporeux. Études à partir de systèmes modèles micro et nanofluidiques, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2016.
- [85] C. Stilson, R. Pal, R.A. Coutu, Fabrication of 3D surface structures using grayscale lithography, in: M.A. Maher, P.J. Resnick (Eds.), San Francisco, California, United States, 2014: p. 89730E. <https://doi.org/10.1117/12.2037361>.
- [86] C. Stilson, T. Laurvick, R. Coutu, Contact resistance evaluation of micro-contacts with upper hemisphere and lower planar or engineered surfaces, in: 2014 IEEE 60th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm), IEEE, New Orleans, LA, USA, 2014: pp. 1–8. <https://doi.org/10.1109/HOLM.2014.7031033>.
- [87] T. Laurvick, R.A. Coutu, Improved grayscale lithography, in: 2016 IEEE National Aerospace and Electronics Conference (NAECON) and Ohio Innovation Summit (OIS), IEEE, Dayton, OH, USA, 2016: pp. 328–332. <https://doi.org/10.1109/NAECON.2016.7856824>.
- [88] J.B. Sampsell, Digital micromirror device and its application to projection displays, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 12 (1994) 3242. <https://doi.org/10.1116/1.587506>.
- [89] D. Dudley, W.M. Duncan, J. Slaughter, Emerging digital micromirror device (DMD) applications, in: H. Urey (Ed.), San Jose, CA, 2003: p. 14. <https://doi.org/10.1117/12.480761>.
- [90] K. Totsu, K. Fujishiro, S. Tanaka, M. Esashi, Fabrication of three-dimensional microstructure using maskless gray-scale lithography, *Sensors and Actuators A: Physical*. 130–131 (2006) 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.12.008>.
- [91] X. Ma, Y. Kato, F. van Kempen, Y. Hirai, T. Tsuchiya, F. van Keulen, O. Tabata, Experimental Study of Numerical Optimization for 3-D Microstructuring Using DMD-Based Grayscale Lithography, *J. Microelectromech. Syst.* 24 (2015) 1856–1867. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2015.2447548>.
- [92] Q. Deng, Y. Yang, H. Gao, Y. Zhou, Y. He, S. Hu, Fabrication of Micro-Optics Elements with Arbitrary Surface Profiles Based on One-Step Maskless Grayscale Lithography, *Micromachines*. 8 (2017) 314. <https://doi.org/10.3390/mi8100314>.
- [93] K. Zhong, Y. Gao, F. Li, Z. Zhang, N. Luo, Fabrication of PDMS microlens array by digital maskless grayscale lithography and replica molding technique, *Optik*. 125 (2014) 2413–2416. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.10.082>.
- [94] F. Rochau, I. Sánchez Arribas, A. Brioussel, S. Stapfner, D. Hunger, E.M. Weig, Dynamical Backaction in an Ultrahigh-Finesse Fiber-Based Microcavity, *Phys. Rev. Applied*. 16 (2021) 014013. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.16.014013>.
- [95] T. Kim, S. Kim, C. Noh, H. Hwang, J. Shin, N. Won, D. Kim, Y. Jang, S.-J. Hong, J. Park, S.J. Kim, K.-I. Lim, S. Jang, K. Jo, Counting DNA Molecules on a Microchannel Surface for Quantitative Analysis, *SSRN Journal*. (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4103373>.
- [96] H. Mishra, M. Hehn, S. Hage-Ali, S. Petit-Watelot, P.W. Mengue, H. M’Jahed, D. Lacour, O. Elmazria, S. Zghoon, Multifunctional sensor (Magnetic field and temperature) based on Micro-structured and multilayered SAW device, in: 2020 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), IEEE, Las Vegas, NV, USA, 2020: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/IUS46767.2020.9251657>.
- [97] H. Ehrhardt, S. Gousset, J. Boussey, M. Panabière, E. Le Coarer, L. Croizé, Y. Ferrec, L. Brooker, Characterization by OCT of a new kind of micro-interferometric components for the NanoCarb miniature imaging spectrometer, in: N. Karafolas, Z. Sodnik, B. Cugny

- (Eds.), International Conference on Space Optics — ICSO 2018, SPIE, Chania, Greece, 2019: p. 221. <https://doi.org/10.1117/12.2536141>.
- [98] H. Jotaki, Grayscale Laser Lithography with Heidelberg Instruments DWL Series, (2021). https://www.tia-kyoyo.jp/npf/seminar/2020-1/profile/doc/AIST_SEMINER_20210224_GS_compressed.pdf.
- [99] H. Mekar, Removal of drawing traces of grayscale laser lithography by reflow process, *Microelectronic Engineering*. 143 (2015) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.02.048>.
- [100] A. Naillon, H. Massadi, R. Courson, J. Bekhit, L. Seveno, P.F. Calmon, M. Prat, P. Joseph, Quasi-static drainage in a network of nanoslits of non-uniform depth designed by grayscale laser lithography, *Microfluid Nanofluid*. 21 (2017) 131. <https://doi.org/10.1007/s10404-017-1970-z>.
- [101] T. Mortelmans, D. Kazazis, V.A. Guzenko, C. Padeste, T. Braun, H. Stahlberg, X. Li, Y. Ekinci, Grayscale e-beam lithography: Effects of a delayed development for well-controlled 3D patterning, *Microelectronic Engineering*. 225 (2020) 111272. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111272>.
- [102] N. Unno, J. Taniguchi, M. Shizuno, K. Ishikawa, Fabrication of the nanoimprint mold using inorganic electron beam resist with post exposure bake, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 26 (2008) 2390–2393. <https://doi.org/10.1116/1.3010735>.
- [103] Smart Print UV - Microlight3D, (2022). <https://www.microlight3d.com/>.
- [104] D.L. Flamm, V.M. Donnelly, J.A. Mucha, The reaction of fluorine atoms with silicon, *Journal of Applied Physics*. 52 (1981) 3633–3639. <https://doi.org/10.1063/1.329098>.
- [105] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 31 (1984) 1–80. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(84\)90016-0](https://doi.org/10.1016/0092-640X(84)90016-0).
- [106] C. Steinbrüchel, Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy, *Appl. Phys. Lett*. 55 (1989) 1960–1962. <https://doi.org/10.1063/1.102336>.
- [107] J.W. Coburn, H.F. Winters, Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching, *Journal of Applied Physics*. 50 (1979) 3189–3196. <https://doi.org/10.1063/1.326355>.
- [108] T.E.F.M. Standaert, C. Hedlund, E.A. Joseph, G.S. Oehrlein, T.J. Dalton, Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 22 (2004) 53–60. <https://doi.org/10.1116/1.1626642>.
- [109] G.S. Oehrlein, Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicon trenches, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 8 (1990) 1199. <https://doi.org/10.1116/1.584896>.
- [110] K.V. Guinn, Quantitative chemical topography of polycrystalline Si anisotropically etched in Cl₂/O₂ high density plasmas, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 13 (1995) 214. <https://doi.org/10.1116/1.588355>.
- [111] F.H. Bell, Polysilicon gate etching in high density plasmas. V. Comparison between quantitative chemical analysis of photoresist and oxide masked polysilicon gates etched in HBr/Cl₂/O₂ plasmas, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 15 (1997) 88. <https://doi.org/10.1116/1.589259>.
- [112] E. Pargon, O. Joubert, T. Chevolleau, G. Cunge, S. Xu, T. Lill, Mass spectrometry studies of resist trimming processes in HBr/O₂ and Cl₂/O₂ chemistries, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 23 (2005) 103. <https://doi.org/10.1116/1.1839915>.

- [113] G. Cunge, R.L. Inglebert, O. Joubert, L. Vallier, N. Sadeghi, Ion flux composition in HBr/Cl₂/O₂ and HBr/Cl₂/O₂/CF₄ chemistries during silicon etching in industrial high-density plasmas, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 20 (2002) 2137. <https://doi.org/10.1116/1.1511219>.
- [114] T.W. Leung, R.W. Li, C. Kee, Blue-Light Filtering Spectacle Lenses: Optical and Clinical Performances, *PLoS ONE.* 12 (2017) e0169114. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0169114>.
- [115] J. Hu, M. Torregiani, F. Morichetti, N. Carlie, A. Agarwal, K. Richardson, L.C. Kimerling, A. Melloni, Resonant cavity-enhanced photosensitivity in As₂S₃ chalcogenide glass at 1550 nm telecommunication wavelength, *Opt. Lett.* 35 (2010) 874. <https://doi.org/10.1364/OL.35.000874>.
- [116] P. Louda, Applications of thin coatings in automotive industry, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* 24 (2007) 50–56.
- [117] H.A. MacLeod, *Thin-Film Optical Filters*, 0 ed., CRC Press, 2010. <https://doi.org/10.1201/9781420073034>.
- [118] B. Fan, M. Suzuki, K. Tang, Ion-assisted deposition of TiO₂/SiO₂ multilayers for mass production, *Appl. Opt.* 45 (2006) 1461. <https://doi.org/10.1364/AO.45.001461>.
- [119] C. Palade, I. Dascalescu, A. Slav, A.M. Lepadatu, S. Lazanu, T. Stoica, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, F. Comanescu, R. Muller, A. Dinescu, A. Enuica, Photosensitive GeSi/TiO₂ multilayers in VIS-NIR, in: 2017 International Semiconductor Conference (CAS), IEEE, Sinaia, 2017: pp. 67–70. <https://doi.org/10.1109/SMICND.2017.8101155>.
- [120] J. Poortmans, V. Arkhipov, *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*, John Wiley & Sons, 2006.
- [121] M. Duris, Conception et réalisation de filtre optique multicouche à grand nombre de couches minces dans le domaine spectral de 0,3 à 15 μm, Université de Rennes 1, 2020.
- [122] M. Duris, M. Guendouz, N. Lorrain, P. Pirasteh, L. Bodiou, W. Raiah, Y. Coffinier, V. Thomy, J. Charrier, Vertical multilayer structures based on porous silicon layers for mid-infrared applications, *Opt. Mater. Express.* 10 (2020) 1921. <https://doi.org/10.1364/OME.396343>.
- [123] S. Tutashkonko, Élaboration du Ge mésoporeux et étude de ses propriétés physico-chimiques en vue d'applications photovoltaïques, (2014). <https://doi.org/10.48550/ARXIV.1402.2355>.
- [124] S. Cobo Santamaria, Dépôt en couches minces et nano-structuration de complexes bistables à transition de spin et à transfert de charge: élaboration et propriétés physiques, Université de Toulouse3, 2007.
- [125] F. Lazzarino, Etude et caractérisation des films minces lors du procédé de lithographie par nanoimpression, Université de Grenoble Alpes, 2005.
- [126] A. Bourgade, Composants multicouches spatialement structurés pour les domaines du visible et de l'infrarouge, Aix Marseille université, 2019.
- [127] K. Narasimha Rao, S. Mohan, Influence of substrate temperature and post-deposition heat treatment on the optical properties of SiO₂ films, *Thin Solid Films.* 170 (1989) 179–184. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90722-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90722-0).
- [128] N. Tajik, M.H. Ehsani, R.Z. Moghadam, H.R. Dizaji, Effect of GLAD technique on optical properties of ZnS multilayer antireflection coatings, *Materials Research Bulletin.* 100 (2018) 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.037>.
- [129] C.-C. Lee, S.-L. Ku, Infrared interference coating by use of Si₃N₄ and SiO₂ films with ion-assisted deposition, *Appl. Opt.* 49 (2010) 437. <https://doi.org/10.1364/AO.49.000437>.
- [130] L. Gallais, H. Krol, J.Y. Natoli, M. Commandré, M. Cathelinaud, L. Roussel, M. Lequime, C. Amra, Laser damage resistance of silica thin films deposited by Electron

- Beam Deposition, Ion Assisted Deposition, Reactive Low Voltage Ion Plating and Dual Ion Beam Sputtering, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3830–3836. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.011>.
- [131] S. Pimenta, S. Cardoso, A. Miranda, P. De Beule, E.M.S. Castanheira, G. Minas, Design and fabrication of SiO₂/TiO₂ and MgO/TiO₂ based high selective optical filters for diffuse reflectance and fluorescence signals extraction, *Biomed. Opt. Express*. 6 (2015) 3084. <https://doi.org/10.1364/BOE.6.003084>.
- [132] M. Bischoff, T. Nowitzki, O. Voß, S. Wilbrandt, O. Stenzel, Postdeposition treatment of IBS coatings for UV applications with optimized thin-film stress properties, *Appl. Opt.* 53 (2014) A212. <https://doi.org/10.1364/AO.53.00A212>.
- [133] A. Joerg, Couches minces photosensibles pour la réalisation d'éléments optiques diffractifs et de filtres optiques interférentiels spatialement structurés, Université Aix Marseille, 2015.
- [134] A. Bourgade, F. Lemarquis, A. Moreau, T. Begou, J. Lumeau, Chalcogenide-based Ultra-uniform Narrow Bandpass Filters, *SVC Bulletin*. (2020).
- [135] A. Bendavid, P. Martin, Review of thin film materials deposition by the filtered cathodic vacuum arc process at CSIRO, *J. Aust. Ceram. Soc.* 50 (2014) 86–101.
- [136] M. Lequime, Matériaux en couches minces: des corps purs composés aux méta-matériaux, *Photoniques*. (2014) 35–39. <https://doi.org/10.1051/photon/20146935>.
- [137] L. Baldassarre, E. Calandrini, A. Samarelli, K. Gallacher, D.J. Paul, J. Frigerio, G. Isella, E. Sakat, M. Finazzi, P. Biagioni, M. Ortolani, Mid-infrared plasmonic platform based on heavily doped epitaxial Ge-on-Si: Retrieving the optical constants of thin Ge epilayers, in: 2014 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), IEEE, Tucson, AZ, 2014: pp. 1–3. <https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2014.6956438>.
- [138] F. Oliveira, Photonic integrated circuit (PIC) devices for inter- and intra-chip optical communication using GeSn alloy layers grown on Silicon substrates, (2011). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1483.5286>.
- [139] N. Neumann, Tunable infrared detector with integrated micromachined Fabry-Perot filter, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS*. 7 (2008) 021004. <https://doi.org/10.1117/1.2909206>.
- [140] A.J. Keating, J. Antoszewski, K.K.M.B.D. Silva, K.J. Winchester, T. Nguyen, J.M. Dell, C.A. Musca, L. Faraone, P. Mitra, J.D. Beck, M.R. Skokan, J.E. Robinson, Design and Characterization of Fabry-Pérot MEMS-Based Short-Wave Infrared Microspectrometers, *Journal of Elec Materi.* 37 (2008) 1811–1820. <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0526-0>.
- [141] H. Mao, D.K. Tripathi, Y. Ren, K.K.M.B.D. Silva, M. Martyniuk, J. Antoszewski, J. Bumgarner, J.M. Dell, L. Faraone, Large-Area MEMS Tunable Fabry-Perot Filters for Multi/Hyperspectral Infrared Imaging, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* 23 (2017) 45–52. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2016.2643782>.
- [142] D.K. Tripathi, H. Kala, K.K.M.B.D. Silva, M. Martyniuk, G. Putrino, B. Nener, L. Faraone, Modelling and Characterization of the MEMS based filters for the spectroscopic imaging applications, in: 2018 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices (COMMAD), IEEE, Perth, Australia, 2018: pp. 43–46. <https://doi.org/10.1109/COMMAD.2018.8715253>.
- [143] J. Silva, H. Kala, D.K. Tripathi, K.K.M.B.D. Silva, M. Martyniuk, A. Keating, G. Putrino, L. Faraone, MEMS-based Low SWaP Solutions for Multi/Hyperspectral Infrared Sensing and Imaging, in: 2018 IEEE Research and Applications of Photonics In Defense Conference (RAPID), IEEE, Miramar Beach, FL, 2018: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/RAPID.2018.8508961>.

- [144] Y.-J. Yan, I.-P. Chien, P.-H. Chen, S.-H. Chen, Y.-C. Tsai, M. Ou-Yang, Multi-band filter design with less total film thickness for short-wave infrared, in: R.B. Johnson, V.N. Mahajan, S. Thibault (Eds.), *Current Developments in Lens Design and Optical Engineering XVIII*, SPIE, San Diego, United States, 2017: p. 5. <https://doi.org/10.1117/12.2272560>.
- [145] S. Larouche, L. Martinu, OpenFilters: open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters, *Appl. Opt.* 47 (2008) C219. <https://doi.org/10.1364/AO.47.00C219>.
- [146] M.-M. de Denus-Baillargeon, Rapport M/L de disques de galaxies issus de modeles CSPE et contrôle des contraintes mécaniques dans la conception de revêtements optiques, (2014).
- [147] A.K. Mishra, U.S. Kamath, Filters for NIR astronomical photometry: comparison of commercial IRWG filters and designs using OpenFilters, *J Astrophys Astron.* 43 (2022) 13. <https://doi.org/10.1007/s12036-021-09788-2>.
- [148] Z. Liu, G. Liu, Z. Huang, X. Liu, G. Fu, Ultra-broadband perfect solar absorber by an ultra-thin refractory titanium nitride meta-surface, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 179 (2018) 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.033>.
- [149] X. Wang, X. Wu, L. Yuan, C. Zhou, Y. Wang, K. Huang, S. Feng, Solar selective absorbers with foamed nanostructure prepared by hydrothermal method on stainless steel, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 146 (2016) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.040>.
- [150] H. Wang, L. Wang, Tailoring thermal radiative properties with film-coupled concave grating metamaterials, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 158 (2015) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.11.015>.
- [151] W. Wang, Y. Qu, K. Du, S. Bai, J. Tian, M. Pan, H. Ye, M. Qiu, Q. Li, Broadband optical absorption based on single-sized metal-dielectric-metal plasmonic nanostructures with high- ϵ'' metals, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 101101. <https://doi.org/10.1063/1.4977860>.
- [152] J. Lei, B. Ji, J. Lin, High-Performance Tunable Plasmonic Absorber Based on the Metal-Insulator-Metal Grating Nanostructure, *Plasmonics.* 12 (2017) 151–156. <https://doi.org/10.1007/s11468-016-0242-1>.
- [153] J. Hao, J. Wang, X. Liu, W.J. Padilla, L. Zhou, M. Qiu, High performance optical absorber based on a plasmonic metamaterial, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 251104. <https://doi.org/10.1063/1.3442904>.
- [154] X. Ming, Q. Tan, Design Method of a Broadband Wide-Angle Plasmonic Absorber in the Visible Range, *Plasmonics.* 12 (2017) 117–124. <https://doi.org/10.1007/s11468-016-0236-z>.
- [155] F. Ding, J. Dai, Y. Chen, J. Zhu, Y. Jin, S.I. Bozhevolnyi, Broadband near-infrared metamaterial absorbers utilizing highly lossy metals, *Sci Rep.* 6 (2016) 39445. <https://doi.org/10.1038/srep39445>.
- [156] M. Chen, Y. He, Plasmonic nanostructures for broadband solar absorption based on the intrinsic absorption of metals, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 188 (2018) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.09.003>.
- [157] F. Chen, S.-W. Wang, X. Liu, R. Ji, L. Yu, X. Chen, W. Lu, High performance colored selective absorbers for architecturally integrated solar applications, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 7353–7360. <https://doi.org/10.1039/C5TA00694E>.
- [158] C. Wang, W. Cheng, P. Ma, R. Xia, X. Ling, High performance Al–AlN solar spectrally selective coatings with a self-assembled nanostructure AlN anti-reflective layer, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 2852–2860. <https://doi.org/10.1039/C6TA09460K>.

- [159] M. Chirumamilla, A.S. Roberts, F. Ding, D. Wang, P.K. Kristensen, S.I. Bozhevolnyi, K. Pedersen, Multilayer tungsten-alumina-based broadband light absorbers for high-temperature applications, *Opt. Mater. Express.* 6 (2016) 2704. <https://doi.org/10.1364/OME.6.002704>.
- [160] H. Wang, H. Alshehri, H. Su, L. Wang, Design, fabrication and optical characterizations of large-area lithography-free ultrathin multilayer selective solar coatings with excellent thermal stability in air, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 174 (2018) 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.025>.
- [161] X. Jiang, T. Wang, Q. Zhong, R. Yan, X. Huang, Ultrabroadband light absorption based on photonic topological transitions in hyperbolic metamaterials, *Opt. Express.* 28 (2020) 705. <https://doi.org/10.1364/OE.382139>.
- [162] X. Jiang, T. Wang, Q. Zhong, R. Yan, X. Huang, A near-ideal solar selective absorber with strong broadband optical absorption from UV to NIR, *Nanotechnology.* 31 (2020) 315202. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab88ee>.
- [163] Y. Li, C. Lin, D. Zhou, Y. An, D. Li, C. Chi, H. Huang, S. Yang, C.Y. Tso, C.Y.H. Chao, B. Huang, Scalable all-ceramic nanofilms as highly efficient and thermally stable selective solar absorbers, *Nano Energy.* 64 (2019) 103947. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103947>.
- [164] V.M. More, Y. Kim, J. Jeon, J.C. Shin, S.J. Lee, Dual-band unipolar barrier infrared photodetector based on InGaAsSb bulk and type-II InAs/GaSb superlattice absorbers, *Journal of Alloys and Compounds.* 868 (2021) 159195. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159195>.
- [165] H. Toyota, K. Takahara, M. Okano, T. Yotsuya, H. Kikuta, Fabrication of Microcone Array for Antireflection Structured Surface Using Metal Dotted Pattern, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L747–L749. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L747>.
- [166] L. Escoubas, J.J. Simon, M. Loli, G. Berginc, F. Flory, H. Giovannini, An antireflective silicon grating working in the resonance domain for the near infrared spectral region, *Optics Communications.* 226 (2003) 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2003.08.034>.
- [167] K.C. Sahoo, Y. Li, E.Y. Chang, Numerical calculation of the reflectance of sub-wavelength structures on silicon nitride for solar cell application, *Computer Physics Communications.* 180 (2009) 1721–1729. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.04.013>.
- [168] H.-P. Wang, K.-T. Tsai, K.-Y. Lai, T.-C. Wei, Y.-L. Wang, J.-H. He, Periodic Si nanopillar arrays by anodic aluminum oxide template and catalytic etching for broadband and omnidirectional light harvesting, *Opt. Express.* 20 (2012) A94. <https://doi.org/10.1364/OE.20.000A94>.
- [169] R. Bouffaron, L. Escoubas, V. Brissonneau, J.J. Simon, G. Berginc, Ph. Torchio, F. Flory, Ph. Mascret, Spherically shaped micro-structured antireflective surfaces, *Opt. Express.* 17 (2009) 21590. <https://doi.org/10.1364/OE.17.021590>.
- [170] J.-B. Brückner, J. Le Rouzo, L. Escoubas, G. Berginc, C. Gourgon, O. Desplats, J.-J. Simon, Flat-top and patterned-topped cone gratings for visible and mid-infrared antireflective properties, *Opt. Express.* 21 (2013) 16043. <https://doi.org/10.1364/OE.21.016043>.
- [171] S. Zaman, M. Hossain, Broadband light absorption by metal nanoparticle or quantum dot-coated silicon nanostructures for solar cell applications, *OSA Continuum.* 3 (2020) 3082. <https://doi.org/10.1364/OSAC.400829>.
- [172] E. Rephaeli, S. Fan, Tungsten black absorber for solar light with wide angular operation range, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 211107. <https://doi.org/10.1063/1.2936997>.

- [173] Q. Han, Y. Fu, L. Jin, J. Zhao, Z. Xu, F. Fang, J. Gao, W. Yu, Germanium nanopyramid arrays showing near-100% absorption in the visible regime, *Nano Res.* 8 (2015) 2216–2222. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0731-0>.
- [174] Y. Lin, Y. Cui, F. Ding, K.H. Fung, T. Ji, D. Li, Y. Hao, Tungsten based anisotropic metamaterial as an ultra-broadband absorber, *Opt. Mater. Express.* 7 (2017) 606. <https://doi.org/10.1364/OME.7.000606>.
- [175] C. Yeo, J.B. Kim, Y.M. Song, Y.T. Lee, Antireflective silicon nanostructures with hydrophobicity by metal-assisted chemical etching for solar cell applications, *Nanoscale Res Lett.* 8 (2013) 159. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-159>.
- [176] H.-H. Lin, W.-H. Chen, C.-J. Wang, F.C.-N. Hong, Fabrication of antireflective nanostructures for crystalline silicon solar cells by reactive ion etching, *Thin Solid Films.* 529 (2013) 138–142. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.09.047>.
- [177] T.-H. Her, R.J. Finlay, C. Wu, E. Mazur, Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon, *Applied Physics A: Materials Science & Processing.* 70 (2000) 383–385. <https://doi.org/10.1007/s003390051052>.
- [178] J. Lv, T. Zhang, P. Zhang, Y. Zhao, S. Li, Review Application of Nanostructured Black Silicon, *Nanoscale Res Lett.* 13 (2018) 110. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2523-4>.
- [179] Z. Fan, D. Cui, Z. Zhang, Z. Zhao, H. Chen, Y. Fan, P. Li, Z. Zhang, C. Xue, S. Yan, Recent Progress of Black Silicon: From Fabrications to Applications, *Nanomaterials.* 11 (2020) 41. <https://doi.org/10.3390/nano11010041>.
- [180] H. Jansen, M. de Boer, J. Burger, R. Legtenberg, M. Elwenspoek, The black silicon method II: The effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches, *Microelectronic Engineering.* 27 (1995) 475–480. [https://doi.org/10.1016/0167-9317\(94\)00149-0](https://doi.org/10.1016/0167-9317(94)00149-0).
- [181] M. Schnell, R. Ludemann, S. Schaefer, Plasma surface texturization for multicrystalline silicon solar cells, in: *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, IEEE, Anchorage, AK, USA, 2000: pp. 367–370. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2000.915841>.
- [182] H. Mei, C. Wang, J. Yao, Y.-C. Chang, J. Cheng, Y. Zhu, S. Yin, C. Luo, Development of novel flexible black silicon, *Optics Communications.* 284 (2011) 1072–1075. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.10.024>.
- [183] H. Zhong, A. Guo, G. Guo, W. Li, Y. Jiang, The Enhanced Light Absorptance and Device Application of Nanostructured Black Silicon Fabricated by Metal-assisted Chemical Etching, *Nanoscale Res Lett.* 11 (2016) 322. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1528-0>.
- [184] M.-L. Zhang, K.-Q. Peng, X. Fan, J.-S. Jie, R.-Q. Zhang, S.-T. Lee, N.-B. Wong, Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 4444–4450. <https://doi.org/10.1021/jp077053o>.
- [185] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, U. Gösele, Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review: In memory of Prof. Ulrich Gösele, *Adv. Mater.* 23 (2011) 285–308. <https://doi.org/10.1002/adma.201001784>.
- [186] P.K. Agnihotri, V. Ghai, H. Singh, Optically Graded Ultra Dark Absorber for Visible and Near-infrared Wavelength Range, *Sci Rep.* 8 (2018) 12312. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30844-5>.
- [187] K. Isakov, A.P. Perros, A. Shah, H. Lipsanen, Wide-band ‘black silicon’ with atomic layer deposited NbN, *Nanotechnology.* 29 (2018) 335303. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac738>.
- [188] F. Atteia, J. Le Rouzo, L. Denaix, D. Duché, G. Berginc, J.J. Simon, L. Escoubas, Morphologies and optical properties of black silicon by room temperature reactive ion

- etching, *Materials Research Bulletin*. 131 (2020) 110973. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110973>.
- [189] M. Steglich, M. Oehme, T. Käsebier, M. Zilk, K. KostECKI, E.-B. Kley, J. Schulze, A. Tünnermann, Ge-on-Si photodiode with black silicon boosted responsivity, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 051103. <https://doi.org/10.1063/1.4927836>.
- [190] L. Luo, D. Wang, C. Xie, J. Hu, X. Zhao, F. Liang, PdSe₂ Multilayer on Germanium Nanocones Array with Light Trapping Effect for Sensitive Infrared Photodetector and Image Sensing Application, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1900849. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900849>.
- [191] D. Schmelz, M. Steglich, K. Dietrich, T. Käsebier, U.D. Zeitner, Black-silicon-structured back-illuminated Ge-on-Si photodiode arrays, in: P. Cheben, J. Čtyroký, I. Molina-Fernández (Eds.), *Integrated Optics: Design, Devices, Systems, and Applications V*, SPIE, Prague, Czech Republic, 2019: p. 7. <https://doi.org/10.1117/12.2520432>.
- [192] J. Stiens, W. Ranson, R. Cottam, C. De Tandt, R. Vounckx, V. Kotov, G. Shkerdin, B. Dhoedt, R. Baets, Experimental characterization of reactive ion etched germanium diffraction gratings at 10.6 μm, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3453–3455. <https://doi.org/10.1063/1.117249>.
- [193] M. Steglich, T. Käsebier, E.-B. Kley, A. Tünnermann, Black Germanium fabricated by reactive ion etching, *Appl. Phys. A*. 122 (2016) 836. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0318-y>.
- [194] T.P. Pasanen, J. Isometsä, M. Garin, K. Chen, V. Vähänissi, H. Savin, Nanostructured Germanium with >99% Absorption at 300–1600 nm Wavelengths, *Adv. Optical Mater.* 8 (2020) 2000047. <https://doi.org/10.1002/adom.202000047>.
- [195] Y. Chen, C. Zhang, Z. Yi, J. Wu, Y. Zhang, L. Bian, L. Liu, X. Ye, H. Yang, H. Li, One step reactive ion etching of black germanium conical nanostructures: Ultra-wide solar spectral absorption, finite element simulation, super hydrophilicity, photothermal conversion, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 248 (2022) 112005. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112005>.
- [196] S. Potin, O. Brissaud, P. Beck, B. Schmitt, Y. Magnard, J.-J. Correia, P. Rabou, L. Jocu, SHADOWS: a spectro-gonio radiometer for bidirectional reflectance studies of dark meteorites and terrestrial analogs: design, calibrations, and performances on challenging surfaces, *Appl. Opt.* 57 (2018) 8279. <https://doi.org/10.1364/AO.57.008279>.
- [197] S. Potin, P. Beck, B. Schmitt, O. Brissaud, SHADOWS: spectrogonio radiometer for bidirectional reflectance studies of dark meteorites and terrestrial analogues, in: 2017: pp. EPSC2017-243.
- [198] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley & Sons, 2005.
- [199] D. Lu, Q. Jiang, X. Ma, Q. Zhang, X. Fu, L. Fan, Defect-Related Etch Pits on Crystals and Their Utilization, *Crystals*. 12 (2022) 1549. <https://doi.org/10.3390/cryst12111549>.
- [200] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>.
- [201] J.-B. Bruckner, *Réseaux de diffraction et métamatériaux photoniques pour le contrôle de la lumière dans le visible et l'infrarouge*, Aix-Marseille, 2014.
- [202] J. Sullivan, Z. Yu, J. Lee, Nanometer-Thick Nickel Coatings on Silicon Micropyramids for Infrared Absorption, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 4615–4622. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00541>.