



HAL
open science

Gravure par plasma de matériaux à base de boîtes quantiques

Nicolas Le Brun

► **To cite this version:**

Nicolas Le Brun. Gravure par plasma de matériaux à base de boîtes quantiques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALT056 . tel-04870328

HAL Id: tel-04870328

<https://theses.hal.science/tel-04870328v1>

Submitted on 7 Jan 2025

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

Gravure par plasma de matériaux à base de boîtes quantiques

Plasma etching of quantum dots materials

Présentée par :

Nicolas LE BRUN

Direction de thèse :

Gilles CUNGE

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS

Directeur de thèse

Pascal GOURAUD

STMicroelectronics

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Claudia LAZZARONI

MAITRESSE DE CONFERENCES HDR, Université Sorbonne Paris Nord

Thomas TILLOCHER

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université d'Orléans

Thèse soutenue publiquement le **20 septembre 2024**, devant le jury composé de :

Gilles CARTRY,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Aix-Marseille Université

Président

Gilles CUNGE,

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES

Directeur de thèse

Claudia LAZZARONI,

MAITRESSE DE CONFERENCES HDR, Université Sorbonne Paris Nord

Rapporteuse

Thomas TILLOCHER,

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université d'Orléans

Rapporteur

Martin KOGELSCHATZ,

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Grenoble Alpes

Examineur

Pascal CHABERT,

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

Examineur

Invités :

Pascal Gouraud

INGENIEUR, STMicroelectronics SAS



Remerciements

S'il existe une section d'un manuscrit de thèse qui est lue par toutes les personnes qui l'ont un jour en main, il s'agit bien des remerciements ! Difficile alors d'être à la fois concis et exhaustif pour remercier toutes celles et ceux qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de cette thèse. Merci donc à l'ensemble des personnes qui m'ont accompagné lors de ces 3 années de thèse. Que ce soit par vos échanges ou par le partage de moments sympathiques ou enrichissants, vous avez participé à mon évolution et je vous en suis reconnaissant.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde gratitude envers Pascal et Gilles pour leurs conseils et disponibilité pendant toute ma thèse. Vos remarques bienveillantes m'ont permis de progresser et de beaucoup apprendre. Pascal, l'équipe R&D de gravure de ST Crolles a beaucoup de chance de t'avoir, que ce soit pour ton expertise unanimement reconnue ou pour ta capacité à réunir l'équipe autour d'un gâteau (R&D bien-sûr !) ou d'une bière, ça aura été un réel plaisir d'être ton dernier (ou presque ?) thésard. Gilles, merci à toi pour ton éternelle bonne humeur, ton franc parler et pour toutes les discussions informelles et rafraichissantes autour de l'analyse de résultats. Tu m'as beaucoup appris sur le monde de la recherche, et c'était un vrai plaisir de travailler avec toi, tant pour ton excellence scientifique que pour tes qualités humaines.

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury de thèse, en particulier Claudia Lazzaroni et Thomas Tillocher pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, pour le temps qu'ils ont passé à lire mon manuscrit et me faire des retours constructifs sur mon travail.

Je voudrais également remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler pendant ces années de thèse, dont Camille Petit-Etienne, qui m'a formé sur plusieurs équipements du LTM. Merci Camille pour ton temps et ta gentillesse. J'adresse ensuite mes chaleureux remerciements à l'équipe R&D de gravure de ST Crolles. Merci en particulier à Linda pour le temps passé à me former notamment sur les équipements de ST et pour le travail que tu effectuais en parallèle sur le QF. J'adresse également mes remerciements à Céline et Arnaud pour m'avoir bien intégré dans l'équipe « gravure conducteurs », et plus généralement à tous les membres de l'équipe R&D gravure, équipe très soudée et bienveillante. J'ai été ravi de pouvoir échanger avec chacun d'entre vous lorsque je venais à ST, et j'espère vous recroiser nombreux lors de prochains monthly, ekiden, ou autres événements auxquels je pourrais être convié.

Je tiens ensuite à remercier Stéphane Allegret-Maret, en charge de l'intégration du QF en dispositif à ST. Merci pour les échanges, pour ton écoute et pour tout le travail que tu as fait pour moi. Merci également aux équipes de caractérisation de ST, pour leur aide dans les caractérisations TEM, TEM-EDX et ToF-SIMS. Je pense notamment à Denis Guiheux, qui m'a éclairé de son expertise ToF-SIMS et avec qui j'ai pu partager de bons moments de coupe d'Europe à supporter notre équipe favorite (Allez Rennes !).

En plus d'être une aventure intellectuelle, une thèse est aussi une aventure humaine et je souhaite remercier tous mes collègues et amis pour les nombreux échanges et moments partagés sur et en dehors des lieux de travail, sur des sujets plus ou moins professionnels, que ce soit à ST ou au LTM, je savais pouvoir compter sur vous et c'est incroyablement précieux ! Trop de prénoms me viennent alors en tête pour pouvoir tous être cités, je m'excuse donc auprès des personnes que je ne citerai pas mais qui

l'auraient tout à fait mérité... Je commencerai par remercier mes voisins de bureaux, à savoir Ambra à ST et Nicolas, Salma puis Pierre et Jonathan au LTM, merci pour vos nombreuses discussions très appréciables. Benji baby, Max la menace, vous serez reconnus et pourrez tenter de justifier ces surnoms, je n'ai rien inventé mais ça vous va si bien, ne changez surtout pas les gars. Dédicace aussi aux copains du LTM, à ceux partis trop tôt du labo (Jon, Pierre, Cédric, Oleh...) et à ceux qui y sont encore : Jenny, Rémy, Idjab (ou Hidjab, Issa... En fait on faisait un pot de départ à chaque fois qu'on te donnait un nouveau prénom ?), Léa, Justine, Paul, Thomas, Khouloud, Laurent et tous les autres doctorants, stagiaires et CDD avec qui j'ai pu échanger pendant ma thèse. Merci à vous pour la bonne humeur, les pauses café, photomontages, bars, week-ends... Bref merci d'avoir rendu le LTM un endroit si vivant et si plaisant à travailler, je me réjouis déjà à savoir qu'il nous reste plein de raclettes, balades, grenades au JV et autres moments à partager à l'avenir ! Je tiens aussi à remercier Malou, véritable pilier sur lequel se repose le LTM : merci pour ton travail incroyablement précieux et merci pour ta gentillesse.

Mes pensées vont maintenant à toutes les personnes qui m'ont entouré dans ma vie personnelle au cours de cette thèse, vous m'avez permis de souffler et de garder l'équilibre propice au bon déroulement de ma thèse. Et quoi de mieux que de retrouver ses amis au beau milieu de la semaine pour s'aérer l'esprit ? Merci à Lolo, Bobby, Ori, Marty, Yann, Yoann, Emil, Guillaume et les autres copains du mercredi, vous voir toutes les semaines était une véritable bouffée d'oxygène. Je tiens aussi à remercier Alexis (Marchal, pour que tu puisses te reconnaître) pour m'avoir permis de connaître tant de personnes lorsque je suis arrivé à Grenoble, tu as facilité mon intégration dans cette ville et je t'en suis éternellement reconnaissant. Merci à toi et aux copains de rando (bien trop affûtés pour moi) pour les nombreuses aventures que l'on a vécues. Mes pensées se tournent ensuite vers mes chers amis Rennais : Raph, Estelle, Ronan, Lolo, Jacques, Antoine, Ryan, Toto, Julien et Juliette, merci à vous pour tous les moments partagés pendant cette thèse, je suis infiniment reconnaissant de vous avoir gardé à mes côtés malgré la distance. Je tiens aussi à lever mon pouce aux SGMoustaches, un 2^{ème} docteur dans la team c'est top les gars : merci à vous de m'avoir aidé à arriver jusque-là.

Enfin, ceux qui me connaissent savent aussi que le golf m'aide beaucoup dans ma vie personnelle, et je tiens à remercier les personnes avec qui j'ai partagé de nombreux moments sur les terrains pendant cette thèse. Je pense notamment à Valentin avec qui j'ai eu le plaisir de m'entraîner autour de Grenoble, mais aussi à toute l'équipe de la Freslo, qui me pousse tous les ans à me dépasser et avec qui j'ai passé des moments inoubliables depuis de nombreuses années. Cette équipe me tient d'autant plus à cœur que mes deux frères en font partie. L'un détient le record du parcours de notre club, l'autre est double champion de Bretagne : Alex, Tim, ça fait un moment que je n'ai pas été meilleur joueur de Vezin-le-Coquet mais c'est une immense fierté de faire partie de cette fratrie : merci de me pousser à devenir meilleur et merci pour tous les moments partagés sur et en dehors des terrains de golf. Je concluais alors cette section en remerciant mes parents, pour leur soutien inconditionnel et l'amour qu'ils me portent malgré la distance. Je ne saurais jamais vous rendre tout ce que vous m'avez donné mais je tiens juste à vous remercier du fond du cœur. Merci.

Sommaire

Chapitre 1. Introduction	9
1. Fabrication d'un capteur Infrarouge	10
1.1 Qu'est-ce que le domaine Infrarouge ?	10
1.1.1 Découverte de l'Infrarouge	10
1.1.2 Décomposition du spectre Infrarouge	11
1.2 Pourquoi détecter l'Infrarouge ?	11
1.2.1 Absorption atmosphérique	11
1.2.2 Détection thermique ou imagerie complémentaire au visible	12
1.2.3 Œil humain et infrarouge	13
1.3 Comment détecter l'Infrarouge ?	14
2. Matériaux à base de boîtes quantiques	16
2.1 Propriétés des matériaux à base de boîtes quantiques	16
2.1.1 Définition et découverte	16
2.1.2 Effets de confinement quantique et largeur de bande	17
2.2 Fabrication de matériaux contenant des boîtes quantiques	18
2.2.1 Méthodes Top-down	18
2.2.2 Méthodes Bottom-up	19
2.3 Applications visées par les matériaux à base de boîtes quantiques	26
2.3.1 Diodes électroluminescentes (DEL ou LED)	26
2.3.2 Cellules photovoltaïques	26
2.3.3 Bio-imagerie	28
2.3.4 Photodétecteurs	29
2.4 Contexte de la thèse : matériau étudié	30
3. Gravure plasma	32
3.1 Nature du plasma	32
3.1.1 Description et histoire du plasma	32
3.1.2 Les plasmas en microélectronique	33
3.2 Utilisation du plasma dans la microélectronique	36
3.2.1 Gravure plasma et structuration	37
3.2.2 Autres utilisations du plasma dans l'industrie de la microélectronique	39
3.3 Cadre et objectifs de thèse	41
Chapitre 2. Dispositif expérimental	42
1. Outils de gravure	43
1.1 Réacteurs de gravure utilisés	43
1.2 Effets des paramètres de contrôle du réacteur sur la gravure	44

1.2.1	Paramètres utilisés pour quantifier la qualité d'une gravure	44
1.2.2	Paramètres modulables de l'équipement	46
2.	Structure d'étude	49
2.1	Structure de la photodiode de QF	49
2.2	Types de QF	50
2.3	Types de gravure	51
3.	Méthodes de caractérisation	53
3.1	Analyses physiques	53
3.1.1	Microscopie électronique	53
3.1.2	Microscopie à force atomique (AFM)	55
3.2	Analyses chimiques des surfaces	57
3.2.1	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS)	57
3.2.2	Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	58
3.2.3	Spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS)	59
Chapitre 3.	Etude de chimies de gravure pertinentes pour la structuration du QF	64
1.	Analyses morphologiques des profils de gravure dans diverses chimies de plasma	65
1.1	Chimies de gravure utilisées	65
1.1.1	Gaz rares	65
1.1.2	Gaz réactifs	66
1.2	Vitesses de gravure	67
1.2.1	Méthode de calcul	67
1.2.2	Incertitudes	68
1.2.3	Résultats	72
1.3	Profils de gravure	72
2.	Analyses complémentaires de la gravure du QF dans les plasmas à base d'hydrogène	75
2.1	Etude de la diffusion de l'hydrogène dans le QF	75
2.2	Réduction de la diffusion de l'hydrogène	79
2.2.1	Influence de paramètres de contrôle du réacteur de gravure	80
2.2.2	Ajout de gaz additionnels dans le mélange Ar/H ₂	83
2.3	Etude approfondie de la gravure H ₂ /N ₂	86
2.3.1	Analyses morphologiques des profils de gravure générés par des plasmas H ₂ /N ₂	87
2.3.2	Analyses de surface	88
Chapitre 4.	Intégration des résultats obtenus vers l'industrialisation du procédé	94
1.	Gravure du QF1.4	95
1.1	Impact de la taille des QD sur les propriétés de gravure	95
1.1.1	Gravure partielle des QF par des plasmas de H ₂ /N ₂	95
1.1.2	Proposition de procédés de gravure du QF optimisée : plasma H ₂ /N ₂ à basse pression	101
1.2	Gravure complète du QF	103

1.2.1	Optimisation des paramètres du réacteur de gravure	104
1.2.2	Etude de diverses dilutions de N ₂ dans les plasmas Ar/H ₂ /N ₂	107
1.2.3	Proposition de procédés de gravure pour l'étude d'impact des propriétés électro-optiques	110
2.	Impacts de la gravure sur les propriétés électro-optiques	114
2.1	Paramètres étudiés	114
2.1.1	Paramètres permettant de caractériser des capteurs optiques	114
2.1.2	Paramètres étudiés dans le cadre de notre étude	116
2.2	Résultats obtenus	117
	Conclusion et perspectives	120
	Tables	124
	Table des figures	124
	Index des tableaux	126
	Bibliographie	127

Glossaire

Abréviation	Signification
AFM	Atomic Force Microscopy : microscope à force atomique
CCP	Capacitively Coupled Plasma : Plasma à couplage capacitif
CD	Critical Dimensions : dimensions critiques
CVD	Chemical Vapour Deposition : dépôt chimique en phase vapeur
DC	Direct Current : Tension Continue
DEL	Diodes électroluminescentes, aussi appelées LED pour Light-Emitting Diode
D-RAM	Dynamic Random Access Memories : mémoire à accès aléatoire dynamique
DSNU	Dark Signal Non-Uniformity : non-uniformité de réponse de courant d'obscurité
EDX, EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
EJM	Epitaxie par Jets Moléculaires, aussi appelée MBE pour Molecular Beam Epitaxy
eV	electron Volt : unité d'énergie, $1 \text{ eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
FIB	Focused ion-beam : sonde ionique focalisée
ICP	Inductively Coupled Plasma : Plasma à couplage inductif
IR	Infrared : rayonnement électromagnétique infrarouge
LWIR	Long-Wave Infrared : région lointaine du rayonnement infrarouge
MCT	Mercury Cadmium Telluride : Alliage HgCdTe
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEG	Multi-Exciton Generation : phénomène à l'origine de la génération de plusieurs excitons
MET	Microscope Electronique en Transmission, aussi appelée TEM pour Transmission Electron Microscopy
MOS	Metal Oxide Semiconductor : Double jonction métal-oxyde-semiconducteur utilisée pour former un transistor à effet de champ à grille isolée MOSFET
mTorr	Unité de pression utilisée pour paramétrer les réacteurs à plasma, $1 \text{ mTorr} \approx 0,1329 \text{ Pa}$
MWIR	Mid-Wave Infrared : région de l'infrarouge moyen
NIL	Nanoimprint lithography : nanoimpression lithographique
NIR	Near Infrared : région de l'infrarouge proche du visible
OES	Optical Emission Spectroscopy : spectroscopie d'émission optique
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma
PRNU	Photo Response Non-Uniformity : non-uniformité de réponse sous éclairage
PVD	Physical Vapour Deposition : dépôt physique en phase vapeur
QD	Quantum Dot : boîte quantique
QF	Quantum Film : couche mince étudiée dans cette thèse composée de boîtes quantiques
QF940/QF1.4	Différents type de QF développés par STMicroelectronics, possédant des pics d'absorption situés à 940 nm et 1,4 μm de longueur d'onde respectivement
QLED	Diodes électroluminescentes composées de boîtes quantiques
RF	Radio-Fréquence
RMS	Root Mean Square : moyenne quadratique
ROIC	Readout Integrated Circuit : circuit intégré de lecture
SNR	Signal to Noise Ratio : rapport signal sur bruit
SWIR	Short-Wave Infrared : région de l'infrarouge court
ToF-SIMS	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry : spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

u.a.	unité arbitraire
uHAST	unbiased Highly Accelerated Stress Test : test sous contrainte fortement accéléré et sans application de tension
UV	Ultraviolet : rayonnement électromagnétique ultraviolet
VG	Vitesse de Gravure
VLWIR	Very-Long Wave Infrared : Région très lointaine du rayonnement infrarouge
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy : spectroscopie photoélectronique à rayons X

Chapitre 1. Introduction

L'industrie microélectronique a longtemps suivi la loi de Moore, qui postule le doublement du nombre de transistors dans un circuit intégré tous les deux ans. Pour cela, les fabricants de semiconducteurs se sont livrés une course à la miniaturisation, car c'est en réduisant la taille des dispositifs actifs que le nombre de transistors par unité de surface dans un circuit intégré pouvait être augmenté. De nos jours, la miniaturisation des dispositifs fait face à de nombreuses difficultés (physiques, techniques...), et il n'est plus clair que l'unique réduction de la taille des dispositifs soit la voie à suivre pour les fabricants de semiconducteurs.

L'industrie microélectronique se diversifie, les applications visées se multiplient, et pouvoir proposer des dispositifs adaptés à ces nouvelles applications est devenu crucial. Dans ce sens, on cherche à améliorer les propriétés des dispositifs existants, sans nécessairement en réduire les dimensions, par le développement de nouvelles structures, l'introduction de nouveaux matériaux, de nouvelles fonctionnalités etc... On parle alors du développement d'applications « more than Moore » pour désigner ces nombreuses applications qui ne dépendent pas de la réduction des dimensions de leurs dispositifs.

C'est dans le cadre du développement d'une application « more than Moore » que vient s'inscrire ce travail de thèse. Nous cherchons en effet à développer des capteurs optiques à des longueurs d'onde variées, qui diffèrent du domaine visible habituellement utilisé pour de nombreuses applications (photographie, caméras...). Plus précisément, nous cherchons à développer des détecteurs optiques dans le domaine Infrarouge, qui possède des propriétés de détection intéressantes et complémentaires au domaine visible. Il est alors nécessaire d'utiliser un matériau ayant de bonnes propriétés de détection dans le domaine de l'Infrarouge, tout en étant intégrable dans une usine de fabrication de semiconducteurs pour pouvoir le fabriquer à un volume important. Ce dernier point implique de nombreuses contraintes industrielles, dont certaines peuvent être critiques. Il est ainsi nécessaire de structurer le matériau par un procédé de gravure sèche, exposant le matériau à un plasma. Le matériau étudié dans cette thèse est composé de nanoparticules de sulfure de plomb, appelées boîtes quantiques. Ce matériau étant relativement nouveau, son interaction avec un plasma lors du procédé de gravure sèche est loin d'être comprise. Ce travail vise à améliorer notre compréhension de l'interaction d'un plasma avec ce matériau dans le but de faciliter son industrialisation. Pour mieux comprendre les problématiques associées à ce travail, il convient de clarifier l'application visée, la nature du matériau utilisé, ainsi que l'étape de gravure plasma, étape clé de la fabrication de ce capteur infrarouge.

1. Fabrication d'un capteur Infrarouge

Cette thèse rentre dans le cadre du développement d'un détecteur infrarouge. Nous allons dans un premier temps expliquer l'intérêt d'un tel produit, en précisant ce qu'est le domaine infrarouge, les raisons poussant à son utilisation, ainsi que les problématiques actuelles liées à celle-ci.

1.1 Qu'est-ce que le domaine Infrarouge ?

Le domaine infrarouge fait référence aux rayonnements de longueur d'onde comprise entre environ 0.76 μm et 1000 μm . Nous allons commencer par préciser comment ce rayonnement invisible à l'œil nu a été découvert puis fortement étudié, et nous décrivons comment il est habituellement décomposé.

1.1.1 Découverte de l'Infrarouge

La découverte du rayonnement infrarouge date de 1800, lorsque Herschel met en évidence l'existence d'un rayonnement invisible à l'œil humain¹. Lors de son expérience, il fait passer de la lumière blanche à travers un prisme et mesure les températures des différentes couleurs créées par diffraction. La zone située juste après la couleur rouge, dans laquelle aucune lumière visible n'apparaît, enregistre la température la plus élevée. Cette expérience prouve alors pour la première fois qu'il existe des formes de lumières que l'œil humain ne peut pas voir.

Ce n'est ensuite qu'un siècle plus tard, notamment grâce à la loi de Planck, que la compréhension de ce rayonnement infrarouge s'est développée. Tout corps émet spontanément des radiations dans une large gamme de longueurs d'onde. La longueur d'onde émise avec la plus forte intensité est modifiée avec la température de ce corps. En l'occurrence, les corps à température ambiante sur Terre possèdent un pic d'émission dans le domaine infrarouge (aux alentours de 10 μm).

Ce résultat a alors mené à une des premières applications utilisant la détection de l'infrarouge, par le développement de bolomètres, permettant de mesurer l'énergie moyenne des radiations captées². Ces bolomètres détectant l'infrarouge permettaient alors de mesurer la température d'un objet.

Un autre type de capteur infrarouge, basé sur l'effet photoélectrique et appelé détecteur de photons, s'est ensuite développé massivement dans les années 1940, notamment pour des applications militaires autour de la 2nde guerre mondiale. Le secteur militaire est par ailleurs celui qui a massivement financé la recherche autour de la détection de l'infrarouge, car permettant la création de multitudes de nouveaux outils militaires³. Parmi les applications apportées, on retrouve la détection de nuit, à travers des conditions difficiles, et de corps chauds (tels que des humains).

L'astronomie est également un secteur qui a largement profité de l'essor de cette technologie⁴. L'infrarouge a notamment permis de mieux comprendre l'univers en apportant une grande quantité d'informations précieuses, complémentaires à celles que pouvaient fournir les télescopes à lumière visible.

Ces deux secteurs sont ceux qui ont permis le développement rapide des technologies utilisant la détection de l'infrarouge. Cependant, les propriétés pouvant être utilisées par cette large gamme de

rayonnement sont très vastes. Il est possible de décomposer ce spectre infrarouge en plusieurs régions distinctes, possédant chacune des propriétés spécifiques. Il convient alors de décrire comment peut être décomposé ce spectre, pour appréhender la diversité d'applications pouvant utiliser ces propriétés.

1.1.2 Décomposition du spectre Infrarouge

Le rayonnement infrarouge est compris entre le domaine visible (dont la frontière se situe vers les 0.76 μm de longueur d'onde) et le domaine micro-onde (dont la frontière se situe vers les 1000 μm de longueur d'onde). Selon le secteur étudiant ce rayonnement, il existe plusieurs conventions pour le décomposer. Bien qu'il n'existe pas de consensus pour définir les frontières de ces différentes gammes infrarouges, celles proposées par les différents secteurs sont souvent proches, car elles sont basées sur les propriétés de détection associées. La Figure 1 illustre le découpage utilisé dans cette thèse, correspondant à la convention basée sur la réponse de divers capteurs⁵. On définit ainsi les différentes gammes :

- Infrarouge très lointain (Very-Long Wave Infrared : VLWIR) : De 14 μm à environ 30 μm .
- Infrarouge lointain (Long-Wave Infrared : LWIR) : De 7 μm à 14 μm , correspondant à la fenêtre atmosphérique infrarouge.
- Infrarouge moyen (Mid-Wave Infrared : MWIR) : De 3 μm à 5 μm .
- Infrarouge court (Short-Wave Infrared : SWIR) : De 1 μm à 3 μm , allant de la limite de détection du silicium jusqu'au MWIR.
- Proche infrarouge (Near Infrared : NIR) : De 0.78 μm à environ 1 μm , région délimitée par les limites de détection de l'œil humain et du silicium.



Figure 1: Schématisation des différentes gammes infrarouges. Schéma non à l'échelle.

On utilisera par la suite cette convention pour décrire les gammes de rayonnement, associées à des propriétés distinctes.

1.2 Pourquoi détecter l'Infrarouge ?

Chaque longueur d'onde de la lumière se comporte différemment (absorption, transmission ou réflexion) lorsqu'exposée à certains matériaux ou fluides. Il est ainsi difficile de généraliser un comportement spécifique à chacune des régions précédemment évoquées. Il est en revanche pertinent d'évoquer certaines propriétés pouvant exercer une influence significative sur les applications visées.

1.2.1 Absorption atmosphérique

Les rayonnements infrarouges émis par le soleil sont partiellement absorbés par des gaz présents dans l'atmosphère. Les molécules d'eau, de CO_2 , et d'ozone (O_3) sont les principales molécules responsables de ce phénomène. On parle alors de fenêtre infrarouge pour décrire les radiations qui ne sont pas absorbées par l'atmosphère et qui arrivent donc sur Terre (Figure 2). Le LWIR est ainsi défini comme étant cette fenêtre atmosphérique infrarouge, laissant passer une grande partie des rayonnements

incidents de cette gamme. Au contraire, le MWIR regroupe les longueurs d'onde étant fortement absorbées par l'atmosphère.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'absorption de rayonnements infrarouges par l'atmosphère est responsable du fameux effet de serre, sans lequel la température terrestre serait environ 18°C inférieur en moyenne⁶.

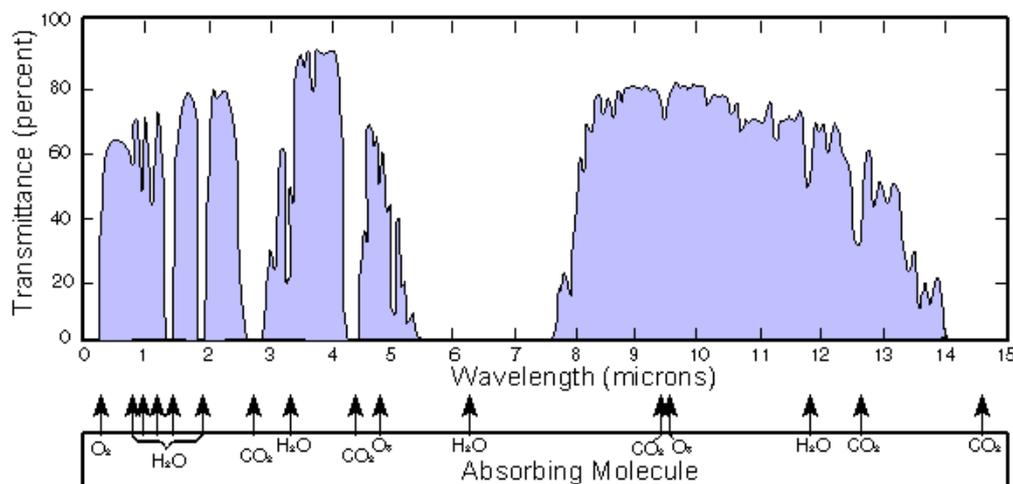


Figure 2: Spectre de longueurs d'onde transmises par l'atmosphère. Le MWIR est fortement absorbé par l'atmosphère alors que le LWIR, appelé fenêtre atmosphérique infrarouge, laisse passer une grande partie des rayonnements incidents.

Lorsque l'on fabrique un capteur infrarouge, on peut ainsi sélectionner une longueur d'onde spécifique à laquelle très peu de radiations proviennent du soleil. Dans ce cas, le bruit généré par l'environnement est très faible, et le capteur n'est que très peu perturbé par les rayonnements provenant du soleil.

De plus, comme évoqué précédemment, le maximum de luminance spectrale des corps à température ambiante se situe dans la gamme du LWIR. On peut ainsi utiliser cette gamme pour fabriquer des détecteurs thermiques, car ceux-ci ne seront pas ou très peu pollués par les rayonnements solaires, tout en étant sensibles aux rayonnements émis par les corps terrestres. Ces détecteurs fonctionnent alors de jour comme de nuit, et possèdent une grande sensibilité de détection, à travers l'air comme à travers la fumée ou des aérosols.

Le LWIR et le MWIR sont ainsi particulièrement pertinents pour réaliser des détecteurs thermiques.

1.2.2 Détection thermique ou imagerie complémentaire au visible

La détection de l'infrarouge permet deux grandes catégories d'applications : la détection thermique à distance et l'imagerie complémentaire au visible.

La détection thermique utilise principalement les longueurs d'onde les plus élevées du spectre infrarouge. On détecte alors les radiations thermiques émises par des objets, qui se situent dans les gammes de l'infrarouge moyen et de l'infrarouge lointain. Le VLWIR est notamment utilisé pour des applications spatiales⁷, le LWIR et le MWIR dans le militaire, la surveillance, le médical, l'industrie et autres secteurs pour leurs propriétés de détection thermique de jour comme de nuit dans des conditions difficiles. Ces

longueurs d'onde permettent notamment la détection de corps chauds, de gaz invisibles à l'œil humain, de fuites de chaleur, etc...

L'imagerie complémentaire au visible est principalement utilisée avec les longueurs d'onde proches du visible (NIR et SWIR). Les rayonnements détectés proviennent alors principalement de la lumière réfléchie par des objets plutôt que de l'émission thermique des objets⁸. Par contraste avec l'imagerie visible, les longueurs d'onde plus élevées de l'infrarouge proche permettent à ces rayonnements d'être moins dispersés dans des conditions difficiles telles que du brouillard et de parcourir de plus grandes distances. Lorsque la lumière interagit avec des atomes et molécules bien plus petites que sa longueur d'onde, les rayons lumineux se retrouvent fortement dispersés (de l'ordre de $\frac{1}{\lambda^4}$) par le phénomène de diffusion de Rayleigh. Ces phénomènes de diffusion peuvent ainsi apparaître fortement pour des rayonnements visibles lorsqu'ils traversent du brouillard, mais aussi des tissus biologiques, des revêtements industriels, des semiconducteurs ou autres. Dans ce cas les longueurs d'onde plus élevées peuvent pénétrer plus profondément, ce qui confère un avantage à l'imagerie infrarouge, et particulièrement au SWIR.

De plus, de nombreuses vibrations moléculaires présentent des harmoniques dans le SWIR, ce qui permet d'identifier les signatures spectrales de l'humidité, de protéines, de lipides, d'esters et d'autres produits chimiques présentant des liaisons moléculaires O-H, C-H ou N-H. Il existe donc de multiples applications à la détection du SWIR pour cette propriété, telles que le tri de plastiques recyclés, le contrôle d'intrants agricoles, ou le tri par niveau d'humidité ou teneur en matière grasse.

De manière générale, les gammes du proche infrarouge NIR et SWIR peuvent être utilisées pour compléter l'imagerie visible en apportant beaucoup de nouvelles informations complémentaires. Les applications pouvant utiliser ces propriétés sont nombreuses, et peuvent concerner la défense (vision de nuit, dans des conditions difficiles...), le médical, l'industrie (contrôle qualité, automation, analyse chimique...) ou des produits du quotidien (assistance à la conduite, reconnaissance faciale...).

Le SWIR est également la gamme faisant la jonction entre les détecteurs thermiques et l'imagerie complémentaire au visible, et peut même être utilisée comme détecteur thermique pour les objets possédant une température supérieure à 150°C.

1.2.3 Œil humain et infrarouge

Une propriété intrinsèque à l'infrarouge qui vient immédiatement à l'esprit est sa transparence à l'œil humain. Par définition, l'infrarouge correspond aux longueurs d'onde invisibles supérieures aux longueurs d'onde visibles rouges.

Cependant, bien qu'ils soient invisibles, certains rayonnements infrarouges peuvent avoir un impact sur l'œil humain. Il a en effet été montré qu'une exposition prolongée ou à des rayonnements intenses de rayonnements de longueur d'onde inférieure à 1.4 μm peuvent endommager le cristallin ou la rétine de l'œil⁹, tel qu'illustré sur la Figure 3.

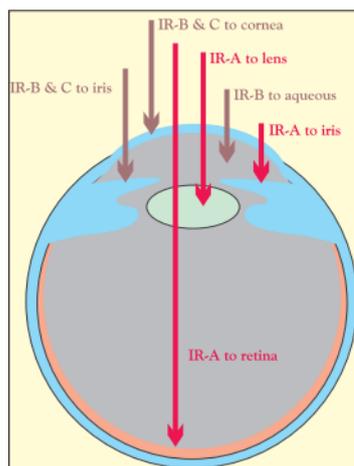


Figure 3: Absorption de rayonnements infrarouges par l'œil. Les rayons IR-A (780 nm - 1400 nm) peuvent endommager la rétine et le cristallin.

Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que la frontière entre le NIR et le SWIR varie selon les auteurs. Dans le cadre de cette thèse nous proposons de définir cette frontière aux alentours de $1 \mu\text{m}$, longueur d'onde au-delà de laquelle le silicium devient transparent. Certains auteurs définissent en revanche le NIR allant jusqu'à $1.4 \mu\text{m}$, longueur d'onde au-delà de laquelle l'absorption par l'eau augmente considérablement, et longueur d'onde au-delà de laquelle les rayonnements infrarouges ne sont plus dangereux pour l'œil. Dans ce cas les applications développées dans le SWIR présentent l'avantage de ne pas être dangereuses pour l'œil.

Cet aspect doit ainsi être pris en compte lors du développement d'une application utilisant le proche infrarouge, pour ne pas mettre à risque les utilisateurs de celle-ci.

Les découvertes de ces propriétés n'ont été rendues possibles que par le développement de matériaux sensibles à ces longueurs d'onde. Le silicium est le matériau le plus utilisé pour réaliser des détecteurs de lumière visible, par son abondance et la forte connaissance autour de celui-ci. Cependant, le silicium cristallin est totalement transparent à des longueurs d'onde supérieures à $1,1 \mu\text{m}$, il n'est donc pas possible d'utiliser ce matériau pour détecter des rayonnements au-delà de cette longueur d'onde. Le choix du matériau de détection des rayonnements infrarouges est ainsi un enjeu important depuis la découverte de ceux-ci, et cette thèse intervient dans ce cadre.

1.3 Comment détecter l'Infrarouge ?

Les premiers détecteurs utilisant l'infrarouge étaient des bolomètres et thermocouples, sensibles à toutes les longueurs d'onde infrarouges mais possédant de faibles sensibilités et temps de réponse. Les photons infrarouges ont ensuite été utilisés pour développer des capteurs à partir de la première moitié du 20^{ème} siècle. Ces détecteurs étaient constitués en majeure partie d'alliages de plomb (principalement le PbS), sensibles jusqu'à environ $3 \mu\text{m}$ de longueur d'onde et fortement utilisés dans le secteur militaire¹⁰.

Une avancée majeure a été la découverte des matériaux à gap direct basés sur des composés semi-conducteurs ternaires (HgCdTe et PbSnTe)¹¹, au début des années 1960. Ces matériaux ont été fortement étudiés et développés et sont actuellement toujours utilisés.

L'alliage HgCdTe, aussi appelé MCT (Mercury Cadmium Telluride), est notamment largement utilisé pour la détection des gammes infrarouges lointaines (du MWIR jusqu'au VLWIR)^{7,12}. Il possède un coefficient d'absorption optique très élevé dans des gammes de longueurs d'onde allant de 0.7 μm à 25 μm , et un taux de génération thermique relativement faible, ce qui rend remarquables ses propriétés de détection. Cependant, il existe de nombreux problèmes liés à sa production de masse, notamment à cause de la faible liaison Hg-Te qui rend difficile la croissance reproductible de cristaux uniformes en composition. Un autre problème majeur de cet alliage est la forte toxicité de ses composants, liée à l'utilisation de mercure. Pour les applications de haute performance, les alliages MCT demeurent les matériaux les plus compétitifs, même s'ils sont généralement plus coûteux que leurs concurrents. Ils sont ainsi préférés pour des applications militaires plutôt que pour des applications civiles.

Les matériaux couramment nommés III-V, correspondant aux alliages de matériaux issus de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique, sont aussi largement utilisés pour produire des détecteurs infrarouges. Il existe une multitude de possibilités d'alliages différents de cette famille, avec également une grande diversité de propriétés et d'applications disponibles grâce à celle-ci¹³. L'alliage InSb est par exemple largement utilisé pour la détection du MWIR, bien qu'il soit nécessaire de le refroidir à température cryogénique pendant son utilisation. Pour la détection dans le NIR et le SWIR, l'InGaAs est un alliage adapté. L'énergie de gap du GaAs étant de 1.43 eV (0.87 μm) et celui de l'InAs étant de 0.35 eV (3.5 μm), il est possible d'utiliser un alliage d'InGaAs pour détecter des longueurs d'onde allant de 0.87 μm à 3.5 μm . L'alliage $\text{In}^{0.53}\text{Ga}^{0.47}\text{As}$ possède de plus un bon accord de maille avec un substrat d'InP, ce qui constitue un fort avantage pour son industrialisation. Ce matériau possède également un fort coefficient d'absorption et un bon niveau de maturité, mais il reste assez cher, ce qui freine son industrialisation à grande échelle¹⁴.

Plus récemment, des matériaux ont attiré l'attention des chercheurs pour leurs caractéristiques de détection de l'infrarouge à des longueurs d'onde modulables, avec une bonne sensibilité et des températures d'opération assez élevées en comparaison avec les autres détecteurs infrarouges. Il s'agit des photodétecteurs à base de boîtes quantiques, appelés QDIP (Quantum-dot infrared photodetectors), étant constitués de boîtes quantiques de forme, taille et composition modulables¹⁵. C'est ce type de matériau qui a été étudié dans cette thèse, et la section suivante consiste à expliciter la nature, le fonctionnement, ainsi que les avantages et inconvénients de ce matériau.

2. Matériaux à base de boîtes quantiques

Les matériaux contenant des boîtes quantiques peuvent être utilisés dans un contexte plus large que le développement de photodétecteurs. Pour mieux comprendre pourquoi et comment ces matériaux peuvent être utilisés, nous allons dans un premier temps préciser à quoi fait référence ce concept de boîte quantique, parfois source de confusion. Le premier objectif de cette section sera alors de clarifier ce concept, en décrivant ses propriétés physiques, ses moyens de fabrication et ses possibilités d'utilisation. Nous pourrions ensuite nous concentrer sur le matériau étudié dans le cadre de cette thèse : la couche mince comprenant des boîtes quantiques de sulfure de plomb pour réaliser des photodiodes infrarouges industrialisables à grande échelle.

2.1 Propriétés des matériaux à base de boîtes quantiques

2.1.1 Définition et découverte

Les boîtes quantiques, aussi appelées points quantiques ou quantum dots en anglais font référence à des nanoparticules d'un matériau semiconducteur (ou métallique dans certains cas), qui agissent comme un puits de potentiel de zéro dimension¹⁶. Par leur taille, forme et nature, ces boîtes quantiques possèdent la propriété de confiner les porteurs de charge (électrons et trous) selon les trois dimensions de l'espace. On distingue alors les boîtes quantiques (confinement 3D des porteurs) des fils quantiques (confinement 2D des porteurs) et des puits quantiques (confinement 1D des porteurs).

La synthèse de boîtes quantiques de PbS était déjà utilisée il y a plus de 2000 ans pour la réalisation de produits cosmétiques tels que de la teinture pour cheveux¹⁷. Ce n'est que depuis la fin des années 1970, dans un contexte de guerre froide, que des chercheurs ont pris conscience des propriétés remarquables de ces boîtes quantiques. En fonction de leur taille, forme et nature, elles peuvent absorber ou émettre de la lumière à une longueur d'onde précise. De part et d'autre du rideau de fer, les chercheurs russes A. Ekimov et A. Efros ont mené des recherches sur des verres de semiconducteurs dopés, et l'américain L. Brus sur des particules de semiconducteur en liquide colloïdal¹⁸. Ce n'est qu'à la fin de la guerre froide et une fois le rideau de fer levé que ces chercheurs ont pu intensifier leur communication et repérer les similitudes dans leurs travaux qui avaient été menés de manière indépendante. Bien qu'étudiant un matériau très différent, ils arrivaient à maîtriser la croissance des nanoparticules et ainsi la taille des nanoparticules créées. C'est de cette manière qu'ils ont mis en évidence le lien entre la taille de la nanoparticule et les propriétés optiques d'absorption et photoluminescence de leur matériau respectif. Il a ensuite été montré que cette propriété est liée au confinement quantique des porteurs de charge, que nous allons à présent tâcher d'expliquer.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les chercheurs L. Brus, A. Ekimov et M. Bawendi, ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 2023, grâce à leur travail sur la découverte et la synthèse des boîtes quantiques.

2.1.2 Effets de confinement quantique et largeur de bande

La largeur de bande interdite d'un matériau (ou band gap) correspond à l'énergie requise pour créer un électron et un trou au repos (c'est-à-dire sans énergie cinétique initiale) à une distance suffisante pour que leur attraction coulombienne soit négligeable. Si un des porteurs créés s'approche de l'autre (c'est-à-dire si l'attraction coulombienne rentre en jeu), cela peut former une paire électron-trou liée que l'on appelle exciton, dont l'énergie est inférieure de quelques meV à la largeur de bande¹⁹. Cet exciton se comporte alors comme un atome d'hydrogène, composé d'un trou plutôt que d'un proton pour former le noyau. La distance entre l'électron et le trou est appelée rayon de Bohr d'exciton (r_B). Il s'exprime de la manière suivante :

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)$$

Où m_e et m_h représentent respectivement les masses effectives des électrons et trous, et ϵ , \hbar et e sont la constante diélectrique (permittivité), la constante de Planck réduite et la charge d'un électron, respectivement. Le rayon de Bohr r_B est donc dépendant du matériau d'étude, et il existe des tables recensant les rayons de Bohr de différents matériaux semi-conducteurs²⁰. Par exemple, le rayon de Bohr du PbS est situé autour de 18 nm.

Si le rayon (R) d'une boîte quantique se rapproche de r_B , c'est-à-dire $R \approx r_B$, ou $R < r_B$, le mouvement des électrons et des trous est confiné spatialement à la dimension de la boîte quantique et on dit que l'on observe un effet de confinement quantique. L'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou augmente alors, ce qui se traduit par un « blue shift » de la largeur de bande interdite de la boîte quantique (augmentation du gap par rapport au matériau brut). En d'autres termes, pour que l'attraction coulombienne qui lie un électron à son trou devienne négligeable, l'énergie nécessaire à apporter augmente si le mouvement de l'électron est confiné spatialement.

Pour quantifier la variation de la largeur de bande interdite lorsque l'effet de confinement quantique devient important, il faut prendre en compte plusieurs contributions rentrant en jeu¹⁹. En premier lieu, le confinement spatial des porteurs de charge permet d'utiliser les approximations du modèle de la particule dans une boîte²¹. En résolvant l'équation de Schrödinger, on peut d'abord comprendre que les niveaux d'énergie possibles des particules dans une boîte quantique sont quantifiés, ce qui est imposé par les conditions aux limites du système. On peut ensuite exprimer la largeur de bande interdite d'une boîte quantique en fonction de son rayon.

$$E_{g(dot)} = E_{g(bulk)} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)$$

$E_{g(dot)}$ étant la largeur de gap d'une boîte quantique, $E_{g(bulk)}$ celle du matériau brut, h étant la constante de Planck, R le rayon de la boîte quantique et m_e et m_h étant les masses effectives de l'électron et du trou respectivement. On retrouve alors la forte corrélation entre le rayon de la boîte quantique et sa largeur de bande interdite.

Dans un second temps, on peut aussi évoquer l'influence de l'interaction Coulombienne. La réduction de la distance entre les particules lors du confinement quantique augmente l'attraction coulombienne entre les particules, ce qui réduit la largeur de bande de la boîte quantique²². Cette contribution vient alors

rajouter une composante négative à l'équation ci-dessus, proportionnelle à $1/R$ donc ayant un plus faible impact sur la variation de la largeur de bande que le confinement spatial évoqué précédemment (ayant une contribution proportionnelle à $1/R^2$).

$$E_{g(dot)} = E_{g(bulk)} + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^*$$

E_{Ry}^* correspondant à la constante de Rydberg, indépendante du rayon du dot et négligeable sauf lorsque la constante diélectrique du semi-conducteur est faible.

Ainsi, la variation du gap est majoritairement dictée par le premier terme de cette expression, et la largeur de bande interdite augmente lorsque la dimension de la boîte quantique diminue.

Bien que proche de la réalité, ce modèle diverge de la réalité lorsque la boîte quantique est très petite. Un autre modèle est alors évoqué¹⁹ pour compléter ce premier modèle.

En maîtrisant la fabrication des nano-cristaux on peut contrôler leur taille. Par conséquent, le gap du matériau et donc sa longueur d'onde d'absorption ou de photoémission dominante peuvent être maîtrisés. Nous allons donc maintenant aborder les différentes manières de fabriquer des boîtes quantiques, et ainsi comprendre comment leur taille peut-elle être contrôlée.

2.2 Fabrication de matériaux contenant des boîtes quantiques

L'objectif de cette section est de décrire les techniques permettant de fabriquer des nanostructures. Les dimensions visées dépendent notamment de l'application ciblée et du matériau mis en forme, mais les techniques utilisées doivent permettre de maîtriser la formation de structures allant de quelques nanomètres à plus d'une centaine de nanomètres.

On classe généralement les technologies de fabrication de boîtes quantiques en deux grandes catégories. La première catégorie est appelée approche « Top-down ». Elle part du matériau semiconducteur brut qui est mis en forme pour former des boîtes quantiques. A l'inverse, la seconde catégorie, appelée approche « Bottom-up », travaille sur la synthèse des boîtes quantiques par un procédé de croissance. Nous allons donc clarifier ces différentes méthodes, puis mettre en avant leurs avantages et limitations.

2.2.1 Méthodes Top-down

Cette approche regroupe différentes techniques avancées de mise en forme de couches minces. La modification de la surface est faite de manière ciblée en exposant le matériau par exemple à un faisceau d'électrons, d'ions, ou un plasma. Une représentation simplifiée de cette approche est illustrée en Figure 4 ci-dessous.

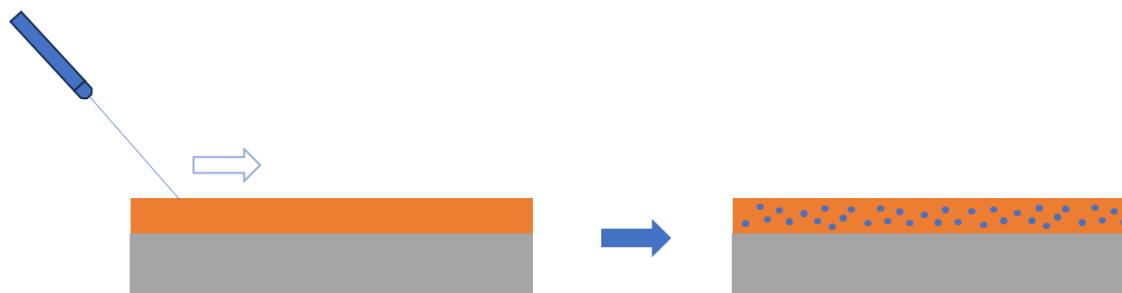


Figure 4 : Représentation de l'approche Top-Down : le matériau brut est façonné de manière à former des nanostructures.

Les techniques avancées de lithographie telle que la lithographie à faisceau d'électron (e-beam lithography) permettent de créer des structures de très petites dimensions. Cette technique peut alors permettre de fabriquer des boîtes quantiques de manière indirecte par l'utilisation d'une technique complémentaire de mise en forme (gravure sèche ou humide)²³. Il est ainsi possible de former des trous de petites dimensions dans une couche d'un matériau (III-V par exemple) pour que des boîtes quantiques puissent croître dans ceux-ci. On contrôle donc la position et la taille de ces boîtes quantiques.

Un procédé de lithographie plus conventionnel peut également être utilisé suivi d'une étape de gravure plasma (procédés décrits dans la section 3.2.1) pour fabriquer des nanostructures²⁴. Cependant, ces techniques génèrent d'importants défauts de structure dans la mise en forme, ainsi que l'incorporation d'impuretés dans les boîtes quantiques.

On peut également utiliser une sonde ionique focalisée, ou FIB (Focused ion-beam) pour fabriquer des boîtes quantiques dans un matériau. Cette technique était initialement utilisée pour faire de l'imagerie, de manière comparable au microscope électronique à balayage MEB, mais elle utilise un faisceau d'ion plutôt qu'un faisceau d'électron. Cette technique d'imagerie est dite destructrice car elle modifie la surface sondée, mais cela peut également être un atout pour fabriquer des structures grâce à la bonne résolution qu'elle propose²⁵. Il est alors possible de modifier la surface ou de déposer un matériau sur la surface pour former des structures de dimensions inférieures à 100 nm. Cependant, il s'agit d'un procédé long, pouvant laisser des dégâts résiduels à la surface et demandant un équipement cher.

Ces techniques d'approche Top-Down génèrent ainsi de relativement grosses nanostructures, pouvant être à l'origine d'impuretés structurales ou résiduelles. Elles sont donc généralement peu adaptées à la production de haut volume de nanostructures.

2.2.2 Méthodes Bottom-up

Cette seconde approche se base sur l'arrangement d'atomes ou molécules pour former des nanostructures par croissance. On sépare ces méthodes en deux grandes familles de déposition : la croissance par épitaxie en phase vapeur et la méthode chimique par voie humide.

2.2.2.1 Croissance en phase vapeur

Initialement, les matériaux nanostructurés auto-assemblés in-situ étaient produits par la croissance hétéro-épitaxiale de matériaux sous fortes contraintes. Ces méthodes en phase vapeur pour produire des QD se font par croissance de couches atome par atome. Les QD s'auto-assemblent lors du procédé de croissance, selon divers modes de formation.

Il existe trois principaux modes de croissance épitaxiale²⁶. Le premier mode décrit la formation d'une couche de manière uniforme et ne peut apparaître que lorsque le matériau en formation est peu contraint. Il s'agit du mode de croissance Frank-van der Merwe (FvdM). Le second mode de croissance décrit la formation d'îlots à la surface. La croissance ne se fait qu'autour de cet îlot, produisant une surface rugueuse. Il s'agit du mode Volmer-Weber. Enfin, le mode Stranski-Krastanow (SK) décrit la croissance d'une couche accompagnée de la formation d'îlots. Il s'agit donc d'un intermédiaire entre les deux modes précédents, apparaissant généralement lorsque le matériau est sous contrainte, à cause d'un désaccord de maille entre le substrat et le matériau déposé, ou de la présence d'énergies de surface ou d'interface. Pour former des couches comportant des QD, on cherche généralement à utiliser le mode de croissance SK de manière contrôlée. On peut alors utiliser différentes techniques de déposition en phase vapeur ainsi que différents matériaux pour former des QD selon l'application et les propriétés voulues.

Une technique très utilisée pour la croissance épitaxiale en phase vapeur est l'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM, ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy)²⁷. Le principe de cette technique est illustré en Figure 5. Le substrat de dépôt est chauffé dans un environnement sous ultra vide. On utilise alors des chambres de fusion rattachées à la chambre du substrat, dans lesquelles sont incorporés les espèces à déposer sur le substrat. L'ouverture et la fermeture de ces chambres de fusion est contrôlable pendant le procédé, et les espèces présentes dans la chambre de fusion sont dirigées vers le substrat de dépôt, pour former la couche voulue.

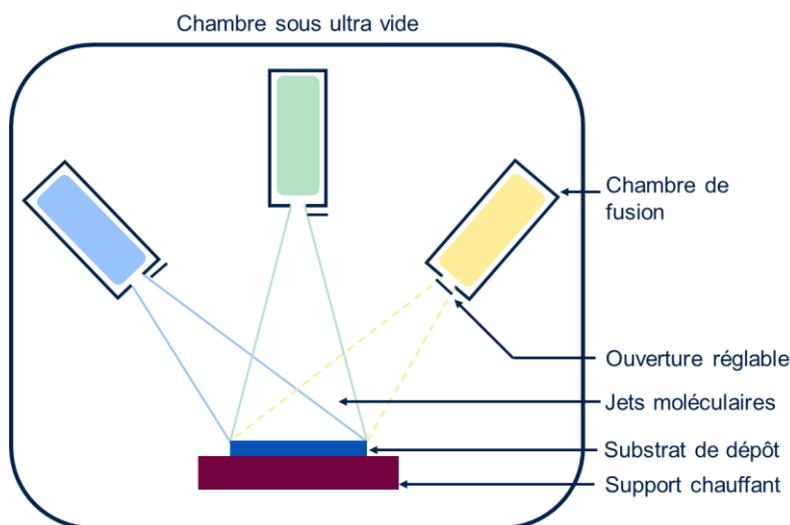


Figure 5: Schéma représentatif de l'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM, ou MBE)

De nombreux matériaux contenant des boîtes quantiques ont été fabriqués par cette technique MBE^{28,29}.

En dehors du MBE, d'autres techniques comme les dépôts chimique ou physique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapour Deposition ou PVD pour Physical Vapour Deposition) sont également utilisées pour former des couches avec des QD^{30,31}.

De manière générale, les méthodes de dépôt en phase-vapeur sont efficaces pour produire des couches incorporant des boîtes quantiques auto-assemblées. Cependant, les fluctuations de taille des boîtes quantiques qu'elles génèrent peuvent créer des propriétés optoélectroniques inhomogènes.

2.2.2.2 Méthodes chimiques – voies humides

Les méthodes de fabrication de dispositifs à base de boîtes quantiques utilisant la voie humide nécessitent généralement plusieurs étapes pour devenir fonctionnel. On sépare ainsi les étapes de croissance des boîtes quantiques de leur dépôt et parfois de leur mise en forme. Ces différentes étapes sont décrites ci-dessous.

A. Synthèse de solution colloïdale de boîtes quantiques

Il s'agit des méthodes de précipitation conventionnelles à partir d'une solution unique ou d'un mélange de solutions. La taille et la forme des boîtes quantiques peuvent être maîtrisées par le contrôle minutieux de plusieurs paramètres. On peut ainsi ajuster la température du milieu réactionnel, les rapports d'espèces anioniques et cationiques, les concentrations de précurseurs dans différents solvants, et l'addition de stabilisateurs ou de solutions micellaires. Le processus de précipitation implique alors la nucléation et la croissance limitée des nanoparticules. La nucléation peut être homogène, hétérogène ou secondaire, où la nucléation homogène se produit lorsque les atomes ou les molécules du soluté se combinent et atteignent une taille critique sans l'assistance d'une interface solide préexistante.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour synthétiser des boîtes quantiques en solution. Parmi celles-ci le procédé Sol-Gel est utilisé depuis de nombreuses années³². Dans ce procédé, une solution colloïdale (des nanoparticules dispersées dans un solvant par mouvement brownien) est préparée en utilisant un précurseur métallique (généralement des alcoxydes, des acétates ou des nitrates) dans un milieu acide ou basique. La synthèse se fait alors en 3 étapes : hydrolyse, condensation (formation de la solution) et croissance (formation du gel). Pour résumer, le précurseur métallique s'hydrolyse dans le milieu et se condense pour former une solution (sol), suivie d'une polymérisation pour former un réseau (gel). Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des boîtes quantiques de matériaux II-VI et IV-VI, tels que le CdS³³, le ZnO³², et le PbS³⁴. Le processus est simple, peu cher et adapté à une mise à l'échelle. Les principaux inconvénients du processus sol-gel comprennent une large distribution de tailles et une concentration élevée de défauts³⁴. Par conséquent, cette technique de synthèse est utilisée avec parcimonie.

Un autre procédé de synthèse de QD par voie chimique est appelé microémulsion, permettant d'opérer la synthèse à température ambiante³⁵. On classe deux types de microémulsions : la microémulsion normale (de type huile dans l'eau) et la microémulsion inverse (de type eau dans l'huile). Cette dernière est très utilisée pour synthétiser des boîtes quantiques, par un procédé dans lequel deux liquides immiscibles (de l'eau polaire et un alcane à chaîne longue apolaire) sont mélangés et agités pour former une émulsion. Il est alors possible d'obtenir des gouttelettes d'eau de l'ordre du nanomètre dispersées dans une solution de n-alcane en utilisant des agents tensioactifs. Étant donné que les agents tensioactifs sont terminés par des groupes hydrophiles et hydrophobes aux extrémités opposées, de nombreuses petites gouttelettes appelées micelles se forment dans le milieu huileux. Ces micelles sont thermodynamiquement stables et peuvent agir en tant que « nanoréacteurs ». Le mélange de solutions micellaires vigoureusement agitées conduit à un échange continu de réactifs en raison des collisions dynamiques. La croissance des boîtes quantiques produites est limitée par la taille de la micelle, elle-même contrôlée par le rapport molaire de l'eau sur le tensioactif³⁶. En sélectionnant des agents tensioactifs et un milieu de réaction adaptés, il est alors possible de préparer des boîtes quantiques de matériaux IV-VI³⁷ ou des boîtes quantiques de matériaux II-VI avec et sans coque entourant celles-ci³⁶.

Parmi les avantages de ce procédé, on trouve le contrôle facile de la taille des boîtes quantiques en modifiant le ratio molaire eau sur tensioactif, une plus faible distribution en taille que le procédé sol-gel et une facilité de dispersion des boîtes quantiques. Parmi ses inconvénients apparaissent le faible rendement et l'incorporation d'impuretés et de défauts.

Enfin, on peut également utiliser un procédé de décomposition en solution chaude. La pyrolyse à haute température ($\sim 300^\circ\text{C}$) de composés organométalliques est une méthode bien établie pour la production de boîtes quantiques et a été discutée en détail pour la première fois en 1993 par Bawendi et al.³⁸. Cette technique fait intervenir un solvant, utilisé comme milieu interactif entre différents précurseurs et agents tensio-actifs. L'injection simultanée des précurseurs et tensio-actifs dans le solvant sous forte température déclenche la croissance de boîtes quantiques à travers le phénomène de murissement d'Oswald³⁹. Ce mode de croissance est lent et la synthèse possède suffisamment d'énergie thermique pour recuire les défauts, ce qui permet une très faible dispersion de taille des boîtes quantiques. La taille finale de celles-ci dépend alors majoritairement du temps de la réaction ainsi que de la température de réaction. Un autre avantage de cette technique est que de grandes quantités de boîtes quantiques de même taille peuvent être synthétisées en même temps et en utilisant un même bain de précurseurs, ce qui le rend pertinent pour une industrialisation. On peut néanmoins relever quelques inconvénients de cette méthode, comme son coût élevé lié à l'utilisation d'une forte température, la toxicité de certains précurseurs organométalliques, et généralement une faible dispersion dans l'eau.

Il existe par ailleurs d'autres méthodes de synthèse de boîtes quantiques par voie chimique, telles que l'utilisation d'ondes sonores⁴⁰ ou micro-ondes⁴¹ pour déclencher la croissance de boîtes quantiques dans de l'eau, ou d'autres méthodes de synthèse hydrothermiques⁴², mais ces méthodes ne sont pas encore implémentées à la même échelle.

Enfin, de multiples recherches voient le jour pour essayer de substituer l'utilisation de métaux lourds dans les boîtes quantiques, pour faire face aux restrictions émergentes sur leur utilisation liées à leur impact environnemental ou toxicité^{43,44}.

B. Echange de ligands

Lors de la synthèse des boîtes quantiques, on utilise un ou plusieurs types de tensioactifs (aussi appelés ligands) pour contrôler la stabilité des boîtes quantiques pendant et après la croissance. Ces ligands sont souvent des longues chaînes carbonées, et confèrent à la solution de QD la stabilité nécessaire pour pouvoir être déposée ou utilisée comme encre sans dégrader l'uniformité de taille des boîtes quantiques et leur dispersion. Cependant, ces longs ligands agissent comme isolants entre les boîtes quantiques. Pour pouvoir utiliser les propriétés optoélectroniques des matériaux composés de boîtes quantiques, il est souvent nécessaire que celui-ci soit conducteur, pour que les charges puissent circuler à travers les QD et être évacuées vers les électrodes.

On essaye ainsi de modifier les ligands utilisés pour former le film composé de QD pour le rendre conducteur. L'idée est alors d'utiliser des ligands plus courts pour que l'espace inter-QD soit suffisamment faible pour permettre une conduction par effet tunnel entre les QD. Pour cela, plusieurs possibilités existent⁴⁵. On peut utiliser des ligands plus courts lors de la synthèse des QD pour déposer une solution de QD ayant directement des ligands courts permettant de rendre ce matériau conducteur. Une limitation de cette technique est que l'utilisation de ligands courts pendant la synthèse dégrade la stabilité de la solution colloïdale, et les boîtes quantiques peuvent s'agréger pendant ou après l'étape de dépôt. Cette

observation sera d'une importance non négligeable pour expliquer nos observations expérimentales au Chapitre 3 : la gravure plasma du film composé de boîtes quantiques doit préserver l'intégrité des ligands pour éviter la coalescence des QD.

Une autre méthode consiste à réaliser cet échange de ligands à l'état solide, après une étape de dépôt. On applique alors une solution concentrée en ligands courts à la couche préalablement déposée possédant des ligands longs, ce qui va entraîner cet échange de ligands sous état solide. Le principal inconvénient de cette méthode est que la réduction de la distance entre les particules sous l'état solide peut causer la réduction du volume du film et ainsi former des fissures dans celui-ci⁴⁶. Il est tout de même possible d'optimiser cette méthode pour prévenir la formation de ces fissures, même si cela requiert des efforts de développement supplémentaires.

Par ailleurs, des études ont montré qu'il est possible d'utiliser une combinaison de ces deux méthodes, en réalisant un premier échange de ligands en solution, puis un second échange de ligands sous état solide⁴⁷. Cette structure peut permettre d'utiliser deux couches possédant des ligands différents, ce qui peut être utilisé dans le cadre de la fabrication de cellules solaires notamment.

Cette étape d'échange de ligands est actuellement intensivement étudiée, et son optimisation est un enjeu clé dans l'industrialisation de composants à base de boîtes quantiques.

C. Dépôt de la synthèse sous forme d'une couche solide

Pour de multiples applications il est nécessaire de disposer les boîtes quantiques sous forme d'une couche mince solide pour pouvoir l'exploiter. Il existe alors plusieurs méthodes pour déposer des solutions colloïdales de boîtes quantiques en couche mince⁴⁸. La Figure 6 illustre ainsi les 6 méthodes les plus couramment utilisées pour réaliser ces dépôts.

La méthode la plus simple pour déposer une solution colloïdale de QD en couche mince est de la faire s'écouler sur le substrat cible, puis la stabiliser par séchage. Deux techniques distinctes utilisent cette méthode pour déposer des solutions colloïdales de QD. La première technique, appelée « drop-casting », ne nécessite aucun équipement particulier pour réaliser ce dépôt (voir Figure 6 a)). Il suffit de déposer la solution sur le substrat et la laisser sécher pour former un film solide. Bien que simple et peu chère, cette technique ne permet qu'un très faible contrôle de l'uniformité de dépôt ainsi que de l'épaisseur déposée. En revanche, la technique appelée « spin-coating » permet d'obtenir une bien meilleure uniformité de dépôt tout en restant simple et reproductible (voir Figure 6 b)). Cette technique utilise un équipement appelé « spin-coater », qui permet d'imposer une rotation contrôlée du substrat pendant le dépôt. En faisant s'écouler la solution colloïdale de boîtes quantiques sur le substrat en rotation, le solvant s'évapore au contact du substrat ou est éjecté de celui-ci par force centrifuge. La morphologie finale du film déposé est principalement dictée par la rapide rotation du substrat plutôt que par évaporation, ce qui permet d'obtenir un film plus uniforme que par drop-casting. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle est liée à beaucoup de pertes de matière, car près de 90% de la solution initiale est perdue lors de ce procédé. De plus, cette technique ne permet pas le dépôt selon un motif prédéfini, il est donc nécessaire de mettre la couche en forme par une étape supplémentaire pour l'intégrer dans un composant actif.

Une autre méthode largement utilisée pour la formation de couche mince à partir de solution colloïdale de QD est le revêtement par immersion (« dip-coating » en anglais, voir Figure 6 d)). Cette méthode

consiste à plonger le substrat de dépôt dans la solution colloïdale, puis à le retirer à vitesse contrôlée. La couche composée de QD se solidifie au contact de l'air, par évaporation, lorsque le substrat est retiré de la solution. Cette technique génère peu de perte de matériaux, produit une déposition couche par couche, est adaptable à une production de grande échelle, et permet de déposer des couches sur des surfaces non planes. Cependant, l'uniformité de déposition qu'elle génère est moyenne.

Le spin et le dip coating sont actuellement les techniques de déposition les plus utilisées pour déposer des solutions de QD. On peut toutefois citer d'autres méthodes, en développement ou permettant une meilleure qualité de dépôt.

Parmi celles-ci, on trouve le spray coating, récemment développé et permettant des propriétés de dépôt comparables avec le spin-coating⁴⁹. Cette technique consiste à pulvériser une solution de boîtes quantiques sur le substrat chauffé, ce qui rend le dépôt possible sur un substrat flexible ou avec des motifs (voir Figure 6 c)). Cette technique est compatible avec une production à grand volume et permet des dépôts de bonne qualité, mais est encore assez peu mature.

La méthode de dépôt Langmuir-Blodgett est illustrée Figure 6 e). Lors de ce procédé de dépôt, le substrat est également plongé en solution. A la différence du dip coating, la solution dans laquelle est plongée le substrat n'est pas uniquement la solution colloïdale, mais un solvant (eau) sur lequel est déposé une monocouche de solution colloïdale de QD. L'extraction du substrat hors de la solution est synchronisée avec des barrières de compression, utilisées pour conserver une bonne uniformité de déposition de la monocouche. Cette technique possède le même avantage que le dip coating de ne générer que très peu de perte de matière lors du procédé, et permet une très bonne uniformité de déposition. Cependant, cette technique ne peut pas être utilisée pour la déposition de couches épaisses car le substrat est exposé à l'eau pendant le procédé (potentiels risques de contamination), et son utilisation est difficilement envisageable à grande échelle.

Une autre technique de déposition de couches composées de QD est appelée « doctor blading » (Figure 6 f)). Dans ce procédé, une lame vient étaler la solution colloïdale sur le substrat (comme on étale du beurre !). En conservant un écart constant entre la lame et le substrat, l'épaisseur déposée est alors uniforme, mais celle-ci ne peut pas être fine (difficilement contrôlable sous l'échelle du micron). De plus, l'évaporation lente du solvant provoque un risque d'agrégation ou de cristallisation des nanoparticules après l'étalage.

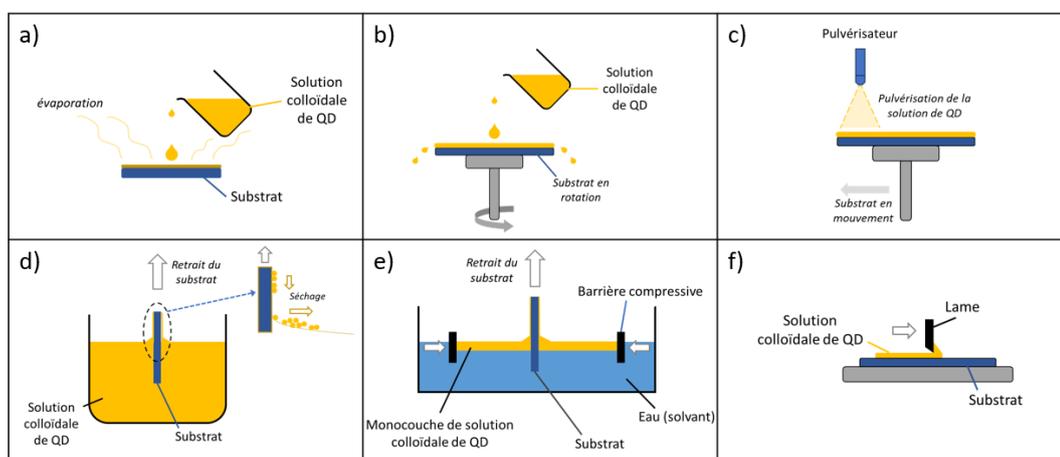


Figure 6: Techniques principales de déposition de solutions colloïdales de boîtes quantiques en couche mince. a) Drop Casting; b) Spin-coating; c) Spray Coating; d) Dip Coating e) Déposition Langmuir-Blodgett; f) Doctor Blading.

D. Structuration de couches contenant des boîtes quantiques

Après déposition en couche mince solide, la fonctionnalisation des matériaux à base de boîtes quantiques nécessite également une étape de structuration, appelée communément « patterning ». Cette étape de mise en forme varie selon l'application choisie, selon les propriétés voulues pour le dispositif final, selon le coût attribué au procédé et aux équipements, selon le temps que celui-ci prend, etc... Dans le secteur de la microélectronique, les différentes contraintes imposées sur le dispositif final (cahier des charges strict) ainsi que sur le procédé (fort volume) rendent le procédé lithographique suivi d'une gravure plasma particulièrement intéressant pour réaliser cette structuration. La section 3.2.1 explique en détail ce procédé.

Il est également possible d'utiliser des méthodes de structuration à base de lithographie sans que celle-ci soit suivie par une gravure plasma. On peut notamment utiliser la lithographie à faisceau d'électron après dépôt d'une couche contenant des boîtes quantiques pour réticuler les ligands autour de petites structures. Après développement lithographique (voir section 3.2.1), il ne restera alors que les structures ayant des ligands réticulés, permettant de construire des structures de petites dimensions composées de boîtes quantiques⁵⁰.

Par ailleurs, il existe de nombreuses autres méthodes de mise en forme de couches minces contenant des boîtes quantiques en dispositifs fonctionnels. Plusieurs méthodes d'impression peuvent permettre la mise en forme de couches minces à l'échelle micrométrique voire nanométrique. Ces méthodes⁴⁸ sont largement utilisées de nos jours dans de multiples applications, et ne nécessitent pas systématiquement d'étape de déposition de couche mince de QD au préalable. Ces méthodes sont connues et utilisées dans le cadre d'impressions de structures de plus grandes dimensions, des développements ont cependant dû se faire pour les adapter aux échelles micro et nanométriques.

On peut ainsi utiliser la sérigraphie pour imprimer des motifs composants des QD, en développant des pochoirs présentant de petites structures, puis en appliquant une méthode de déposition similaire au doctor blading. On peut également utiliser l'impression à jet d'encre (telles qu'utilisent la plupart des imprimantes de bureau) pour dessiner un motif par un jet contrôlé de gouttelettes.

Il existe également des techniques d'impression utilisant des tampons. La nanoimpression lithographique (NIL pour nanoimprint lithography) consiste à appliquer un tampon mis en forme par lithographie/gravure à une couche mince pour lui transférer le motif du tampon.

De manière comparable, l'impression par microcontact utilise un tampon structuré sur lequel a été déposé une couche de QD pour la transférer sur un substrat par simple contact. Cette technique fonctionne également à l'inverse, en appliquant un tampon structuré à une couche déposée pour enlever de manière ciblée les parties en contact avec les structures du tampon.

Enfin, l'impression 3D est une technique d'impression additive émergente dans les dernières années, pouvant créer des microstructures.

Il existe ainsi une multitude de manières de fabriquer des dispositifs à partir de boîtes quantiques, chacune ayant ses avantages et inconvénients selon les propriétés voulues et les applications ciblées. Il convient maintenant de décrire quelles applications peuvent être ciblées par de tels matériaux.

2.3 Applications visées par les matériaux à base de boîtes quantiques

Ces matériaux complexes sont majoritairement utilisés pour leurs propriétés opto-électroniques, obtenues par l'effet de confinement quantique décrit précédemment. Les applications principales de ces matériaux sont ainsi centrées autour de la détection et l'émission de photons allant du domaine Ultraviolet (UV) jusqu'au domaine Infrarouge en passant par le visible.

2.3.1 Diodes électroluminescentes (DEL ou LED)

La fabrication de diodes électroluminescentes composées de boîtes quantiques (appelées QLED) fait partie d'une des applications phares des matériaux à base de des boîtes quantiques.

Les LED sont des dispositifs électroniques massivement utilisés dans de multitudes produits du quotidien et industriels depuis le début des années 1960⁵¹, pour des applications très variées liées à de l'éclairage, formation d'images à travers des écrans, etc...

Les LED présentent de nombreux avantages par rapport aux sources de lumière incandescentes, notamment une consommation d'énergie plus faible, une durée de vie plus longue, une robustesse physique améliorée, une taille plus petite et une commutation plus rapide. Cependant, les LED présentent des contraintes électriques liées à l'utilisation obligatoire d'une basse tension et d'un courant continu, de même que des conditions de température de fonctionnement et de stockage limitées.

Ces dispositifs se basent sur la propriété d'électroluminescence de certains matériaux semi-conducteurs, c'est-à-dire la recombinaison radiative de paires électron-trou. Lorsqu'un matériau semi-conducteur se trouve dans un état excité, il peut retourner à un état stable par plusieurs phénomènes. Lorsqu'un matériau retourne à son état stable par recombinaison radiative, l'énergie délivrée par celui-ci est fournie sous forme de photons, d'énergie proportionnelle à la largeur de bande du matériau. Les matériaux à base de boîtes quantiques ayant une largeur de bande aisément modifiable, les QLED peuvent ainsi émettre des longueurs d'onde précises depuis l'UV jusqu'à l'IR en passant par le visible. De plus, les QLED ont de nombreux avantages qui permettent de surpasser les autres types de LED sur plusieurs points. Parmi ceux-ci, on peut citer la pureté de la couleur émise (faible largeur à mi-hauteur de l'intensité émise), une forte luminosité avec une faible tension d'activation, et une relative facilité de production. Pour ces raisons, les dispositifs QLED ont été fortement étudiés et commercialisés depuis le début des années 2000.

2.3.2 Cellules photovoltaïques

La production d'énergie à faible impact environnemental est un enjeu important du 21^{ème} siècle en raison de l'accroissement en besoins énergétiques dans le monde, de la nécessité de réduire les impacts environnementaux de la production d'énergie, ainsi que de l'appauvrissement des ressources permettant de produire de l'énergie. Dans ce contexte, la production à grande échelle de panneaux solaires à fort rendement énergétique est un enjeu particulièrement important.

Dans l'histoire du développement des cellules solaires, on sépare 3 générations de cellules photovoltaïques⁵². La première génération désigne des cellules photovoltaïques composées de silicium et a été la première à avoir été industrialisée. Dans l'espoir de réduire les coûts liés à la quantité relativement élevée de matériau nécessaire pour produire ces cellules, des efforts de développement ont été réalisés autour d'une seconde génération de cellules photovoltaïques. Cette seconde génération fait référence aux cellules à base de couches minces d'autres matériaux semi-conducteurs. Cependant, la réduction des coûts liés à la production de ces cellules n'a pas été accompagnée de rendements de conversion énergétiques (énergie lumineuse incidente sur énergie électrique fournie) suffisants pour que cette génération remplace les cellules à base de silicium sur le marché du photovoltaïque.

C'est dans ce contexte que depuis le début des années 2000, beaucoup de recherches ont vu le jour autour d'une troisième génération de cellules photovoltaïques, basées sur des technologies avancées de couches minces, dans le but de produire des cellules à fort rendement. La limite thermodynamique de rendement d'une cellule solaire à simple jonction est proche de 33% (limite de Shockley-Queisser), mais cette limite peut être repoussée par la conception de nouvelles structures d'absorption telles que les structures à multi-jonctions⁵³. Cette troisième génération s'est alors tournée autour de l'intégration de ces nouvelles structures (multi-jonctions) et de nouveaux matériaux (matériaux organiques, pérovskites, puits et boîtes quantiques...).

Le procédé de transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique par une cellule photovoltaïque intervient en quatre étapes :

- Absorption de la lumière et formation d'un exciton
- Diffusion de l'exciton
- Séparation des charges
- Transport des charges

L'utilisation d'une cellule multi-jonction permet d'utiliser plusieurs énergies de gap de sous-cellules pour diviser le large spectre solaire en segments plus petits, et ainsi augmenter le nombre de photons absorbés par la cellule (amélioration de la première étape). Cependant, des pertes peuvent apparaître dans les étapes suivantes et réduire l'efficacité de conversion finale de la cellule. Ces pertes peuvent notamment être liées aux défauts d'interfaces entre deux jonctions, mais aussi à des recombinaisons si la mobilité des porteurs est trop faible pour permettre leur extraction. Un autre phénomène générant des pertes d'efficacité est appelé relaxation des porteurs chauds, lorsque des photons d'énergie supérieure au gap du matériau sont absorbés, générant un exciton « chaud ». Lorsqu'un porteur chaud est créé, l'excès d'énergie peut alors être perdu s'il est relâché sous forme de chaleur par relaxation, ou conservé dans le système s'il favorise ou permet la création d'un exciton supplémentaire.

Pour réduire les pertes liées à ce phénomène, les matériaux constitués de boîtes quantiques apparaissent prometteurs grâce à leur propriété de confinement quantique⁵⁴. En effet, les matériaux utilisant des boîtes quantiques permettent en général un refroidissement lent, ce qui défavorise le phénomène de relaxation, synonyme de pertes. De plus, la quantification des états d'énergie des boîtes quantiques favorise également la création de plusieurs excitons par l'absorption d'un seul photon, phénomène appelé MEG (Multi-Exciton Generation), ce qui permet également de réduire les pertes liées aux porteurs chauds.

En plus de ces avantages, les cellules solaires comportant des boîtes quantiques présentent de multiples avantages :

- Il est possible d'utiliser des boîtes quantiques du même matériau mais de tailles différentes pour absorber plusieurs longueurs d'ondes.
- Les niveaux d'énergie peuvent être alignés avec les autres couches par traitement de surface.
- Ces matériaux rendent possible la détection des longueurs d'onde infrarouges.
- Toutes les couches du dispositif peuvent utiliser des matériaux inorganiques stables à l'air.
- Les étapes de déposition de ces couches ne nécessitent pas d'étapes coûteuses (contrairement à la plupart des autres matériaux émergents), ce qui facilite son industrialisation.
- Le substrat peut être flexible.

Cependant, plusieurs points sensibles restent à traiter avant de voir une commercialisation de ces dispositifs à grande échelle. Le premier point concerne la stabilité de ces dispositifs sous illumination. Leur durée de vie d'opération doit être améliorée pour devenir compétitifs avec les cellules solaires à base de silicium cristallin, actuellement le dispositif le plus largement commercialisé⁵⁵. Un second point concerne la toxicité environnementale des matériaux inclus dans ces boîtes quantiques (Pb, Hg, Cd...). Actuellement, l'absence de ces éléments dans les boîtes quantiques dégrade fortement les performances des dispositifs produits, mais des recherches intensives sont menées pour améliorer les performances de ces dispositifs contenant des éléments moins toxiques pour l'environnement (In, As, Sb...).

A ce jour, les matériaux à base de boîtes quantiques ne sont pas utilisés en tant qu'uniques constituants de cellules solaires commercialisées, en raison de leur coût. Cependant, l'intégration de ces matériaux pour compléter les performances photovoltaïques d'autres matériaux est prometteur et pourrait permettre d'améliorer les rendements de conversion énergétique des futurs dispositifs photovoltaïques⁵⁶.

2.3.3 Bio-imagerie

Dans le domaine de la bio-imagerie, les matériaux à base de boîtes quantiques sont utilisés pour améliorer la qualité des images permettant ainsi des analyses plus précises.

Les boîtes quantiques présentent plusieurs avantages pour la bio-imagerie. Leur taille est inférieure à celle des molécules organiques utilisées dans la bio-imagerie traditionnelle, ce qui leur permet de pénétrer plus facilement dans les cellules et les tissus biologiques. De plus, leur spectre d'émission lumineuse est plus large (émission notamment possible dans l'UV et le NIR) et plus intense que celui des molécules organiques, ce qui permet de détecter des signaux plus faibles et de réaliser des images plus précises⁵⁷. Enfin, leur durée de vie est plus grande que celle des molécules organiques, ce qui permet des analyses plus longues et plus précises.

Les boîtes quantiques peuvent être utilisées pour une variété d'applications en bio-imagerie. Par exemple, elles peuvent être utilisées pour suivre la progression de maladies telles que le cancer ou pour étudier la dynamique des protéines dans les cellules vivantes⁵⁸. Les boîtes quantiques peuvent également être utilisées pour l'imagerie de fluorescence multi-photonique, qui permet des analyses plus profondes et plus précises des tissus biologiques⁵⁹.

Cependant, l'utilisation de boîtes quantiques en bio-imagerie présente également des inconvénients. Leur fabrication est plus complexe que celle des molécules organiques, ce qui peut rendre leur production plus coûteuse. De plus, leur toxicité potentielle est un sujet de préoccupation, bien que des études aient montré que les boîtes quantiques peuvent être utilisées en toute sécurité dans les cellules vivantes⁶⁰. Il

reste malgré tout beaucoup de recherches à faire pour montrer qu'elles ne sont pas toxiques pour l'homme, d'autant plus que le domaine médical impose des régulations strictes quant à l'utilisation de nouveaux outils potentiellement toxiques.

L'utilisation de boîtes quantiques pour la bio-imagerie est ainsi prometteur pour compléter les techniques actuelles comme l'imagerie par résonance magnétique (IRM), l'imagerie optique ou nucléaire pour la médecine. Ces matériaux pourraient améliorer la qualité des images et permettre des analyses biomédicales plus précises. Leur fabrication et surtout leur toxicité restent des freins à leur utilisation à grande échelle, mais ils pourraient devenir un outil précieux de ce domaine dans le siècle à venir.

2.3.4 Photodétecteurs

Le principe d'un dispositif photodétecteur est la conversion de photons incidents en signal électrique, qui est généralement lu directement par un circuit intégré de lecture (Readout Integrated Circuit, ROIC en anglais) relié à la partie photosensible. Il existe plusieurs types de photodétecteurs, selon la manière de générer le signal électrique⁶¹.

Un premier type de photodétecteur est appelé photoconducteur. Son principe est de mesurer un changement temporaire de la résistivité (ou de la conductivité) d'un semiconducteur sous irradiation lumineuse. L'absorption de photons dans le semiconducteur engendre la création de paires électron-trou, ce qui augmente la densité de porteurs de charge dans la bande de conduction. L'application d'une tension de part et d'autre du matériau semiconducteur crée un champ électrique qui évacue les charges photoexcitées du dispositif, générant un photocourant dans le circuit intégré de lecture. La modification de la résistivité ou de la conductivité indique alors l'absorption ou non de photons par le matériau.

Par contraste avec le photoconducteur qui utilise deux contacts électriques pour générer du signal, le phototransistor en utilise trois. Cet ajout permet de mieux contrôler la conductivité du semiconducteur par l'application d'une tension de grille en plus de celles appliquées entre la source et le drain. La grille peut alors être utilisée comme un commutateur ou comme un amplificateur, et peut aussi contrôler la position du niveau de Fermi, ce qui permet de peupler ou dépeupler le semiconducteur de charges piégées.

Enfin, la photodiode est également un dispositif photodétecteur. Son principe de fonctionnement consiste à séparer et collecter les électrons et trous photogénérés par l'utilisation d'un champ électrique intégré. Les électrons et trous sont alors évacués vers une électrode distincte. Les porteurs de charge photogénérés doivent traverser le matériau semiconducteur pour atteindre les électrodes, l'épaisseur de la couche absorbante est donc critique et il est nécessaire que la durée de vie des porteurs soit supérieure à leur temps de traversée dans le matériau. Il existe plusieurs types de photodiodes selon la manière dont est encapsulé le matériau photoactif et donc selon la manière dont est généré le champ électrique intégré. Il existe ainsi la photodiode de type Schottky (générant le champ électrique par une jonction métal-semiconducteur), la photodiode de type hétérojonction (jonction semiconducteur-semiconducteur de différente nature), ou de type p-n ou p-i-n⁶¹.

Pour tous ces types de photodétecteurs, il a été montré l'intérêt d'utiliser des matériaux à base de boîtes quantiques. Ils permettent la détection de photons des gammes UV jusqu'au SWIR avec une longueur d'onde d'absorption optimale aisément modulable, ils sont généralement industrialisables à bas coût, à température ambiante et montrent de bonnes efficacités de détection.

Il reste cependant plusieurs points à étudier pour les implémenter à grande échelle, notamment autour de la synthèse des boîtes quantiques, de leur stabilité, et de l'optimisation du choix des ligands.

En dehors de ces applications utilisant majoritairement les propriétés d'absorptions et d'émissions de photons, les matériaux à base de boîtes quantiques peuvent également servir pour d'autres applications. On peut ainsi les utiliser dans un cadre d'applications électroniques, en tant que couches conductrices, électrodes, ou canaux semiconducteurs⁴⁸.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étape de structuration par gravure plasma d'une photodiode à base de QD de PbS. Nous allons maintenant clarifier la nature du matériau étudié, ainsi que ses méthodes de fabrication.

2.4 Contexte de la thèse : matériau étudié

Le matériau étudié durant cette thèse est composé de boîtes quantiques de sulfure de plomb (PbS). L'énergie de gap du PbS massif est d'environ 0.41 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'absorption d'environ 3 μm . En utilisant des boîtes quantiques de PbS, le gap du matériau augmente selon la taille de la boîte quantique, lorsque celle-ci est inférieure au rayon de Bohr du matériau, par le phénomène de confinement quantique. Un des avantages de ce matériau est qu'il possède un large rayon de Bohr (environ 18 nm), ce qui permet d'obtenir aisément le phénomène de confinement quantique, et offre la possibilité de modifier la largeur de bande sur une large gamme (de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet). De plus, les boîtes quantiques de PbS possèdent un gap direct, ce qui rend leur coefficient d'absorption molaire assez élevé⁶¹.

La croissance des boîtes quantiques de PbS est réalisée par voie humide, en utilisant un procédé de décomposition en solution chaude. A la suite de la croissance et de la stabilisation des boîtes quantiques en solution, celle-ci est déposée sur le substrat en couche mince par spin-coating, puis une étape d'échange de ligands est réalisée pour rendre la couche conductrice. Ces étapes sont alors répétées pour que la couche possède l'épaisseur voulue. On forme ainsi une couche mince d'environ 500 nm d'épaisseur, comportant des boîtes quantiques de PbS incorporés dans une matrice organique.

Cette couche mince composée de boîtes quantiques est alors appelée QF pour Quantum Film (abréviation de Quantum dot thin Film). Le QF est ainsi déposé sur une plaque de 300mm de diamètre pour être intégrable dans l'usine de fabrication de STMicroelectronics à Crolles. On applique ensuite une étape de gravure plasma au QF pour le mettre en forme selon des motifs prédéfinis par photolithographie, afin que l'architecture du dispositif suive le format d'une photodiode à base de QF.

Le but du développement de cette photodiode est de réaliser un photodétecteur dans le domaine infrarouge, en utilisant des boîtes quantiques de taille adéquate pour que l'absorption optimale du matériau se situe dans le NIR et dans le SWIR. Deux types de QF ont été étudiés durant cette thèse, possédant des boîtes quantiques de taille différentes et ayant des pics d'absorption dans le NIR (aux alentours de 940 nm) et dans le SWIR (aux alentours de 1,4 μm). Ces deux types de QF sont appelés QF940 et QF1.4, en référence à leur longueur d'onde d'absorption optimale.

Les applications visées sont larges, et peuvent concerner les marchés grand public, l'automobile ou encore l'industrie. Des applications typiques pourraient alors être la fabrication de caméras dans le SWIR,

la reconnaissance faciale pour le déverrouillage de smartphone, l'assistance à la conduite, la vision de machines, ou autres.

L'étape de fabrication étudiée pendant cette thèse est la gravure plasma du QF. Ce procédé de gravure plasma est une méthode très utilisée dans la microélectronique, nous allons maintenant le décrire pour préciser pourquoi il est critique dans la fabrication d'une photodiode à base de QF.

3. Gravure plasma

La gravure plasma est une technologie largement utilisée de nos jours dans l'industrie du semi-conducteur. Cette section vise à décrire cette technique, pour rendre compréhensibles les problématiques qui lui sont attachées. Nous expliquerons ainsi ce qu'est un plasma avant de montrer pourquoi on en utilise dans le cadre de gravures. Pour cela, nous commencerons par décrire la nature du plasma de manière générale puis plus spécifiquement dans l'industrie microélectronique. Ensuite, nous expliquerons les raisons de son utilisation, en détaillant diverses applications dans cette industrie.

3.1 Nature du plasma

3.1.1 Description et histoire du plasma

Le plasma est souvent décrit comme étant le 4^{ème} état de la matière, et représente plus de 99% de la matière visible au sein de l'univers. Contrairement aux gaz qui sont constitués de molécules ou d'atomes neutres, les plasmas contiennent également des particules chargées électriquement (électrons et ions). Un plasma est donc un gaz ionisé mais il est électriquement neutre à l'échelle macroscopique (les densités de charges positives et négatives sont égales) et cette quasi-neutralité électrique détermine de nombreuses propriétés de ces plasmas.

La matière change d'état lorsqu'on lui apporte ou retire de l'énergie. Lorsque suffisamment d'énergie est apportée à un solide (le premier état de la matière), les particules le composant perdent leur structure et le solide fond pour atteindre l'état liquide (2^{ème} état de la matière). Si ce liquide continue à être chauffé, les particules le composant vont atteindre l'état gazeux (3^{ème} état de la matière) par évaporation. De la même manière, lorsque suffisamment d'énergie est apportée à un gaz, ses particules commencent à s'ioniser. Les électrons résultant de l'ionisation vont entraîner des réactions en chaîne et la densité des particules chargées (ions positifs et électrons voire ions négatifs) va augmenter dans le milieu jusqu'à atteindre un état stationnaire désormais appelé plasma. Notons que dans les gaz moléculaires, les électrons énergétiques du plasma vont également dissocier des molécules menant à la formation de radicaux réactifs qui jouent un rôle clé dans les procédés.

Les plasmas peuvent être créés dans diverses conditions, comme lorsqu'un gaz est chauffé à des températures très élevées, soumis à des champs électromagnétiques intenses, ou encore lorsqu'il est exposé à des rayonnements ionisants. C'est à partir du 16^{ème} et du 17^{ème} siècle que les mécanismes de formation du plasma ont commencé à être appréhendés par l'homme, et dans la deuxième moitié du 19^{ème} siècle que la notion de décharge électrique à travers un gaz a été fortement étudiée, ce qui mènera à la recherche moderne autour du plasma. Un peu plus tard dans les années 1920, Langmuir proposa le terme de « plasma », et créa la sonde « Langmuir » permettant de déterminer la température électronique, la densité électronique et le potentiel électrostatique d'un plasma⁶².

Lors du 20^{ème} siècle, les applications liées au plasma se sont multipliées, notamment pour le dépôt et la gravure de matériaux dans l'industrie du semi-conducteur. Ces applications demandent toutefois des équipements de pompes et de mise sous vide coûteux, ce qui est acceptable pour la fabrication de circuits intégrés à haute valeur ajoutée. Pour de nombreuses autres applications⁶³, il est intéressant

d'utiliser des plasmas à plus haute pression, voir à pression atmosphérique : cette approche moins couteuse a ouvert la voie à de nombreuses applications environnementales, pour de la modification de surface de certains matériaux, pour le biomédical, etc...

On caractérise généralement les plasmas par leur densité électronique n_e ainsi que par leur température électronique T_e . Les plasmas sont alors considérés comme chauds s'ils sont fortement ionisés, avec des températures ionique T_i et électronique T_e proches, ou froids si faiblement ionisés avec $T_e \gg T_i$. Les plasmas chauds sont présents dans la nature (le soleil par exemple) et tentent d'être maîtrisés sur terre dans des réacteurs pour la fusion thermonucléaire. Les plasmas froids sont ceux utilisés dans l'industrie pour déposer, retirer ou fonctionnaliser de la matière. Les plasmas utilisés en microélectronique sont ainsi généralement des plasmas froids, mais la densité de ceux-ci et donc les types de réacteurs utilisés varient. Nous allons maintenant approfondir la nature des plasmas utilisés dans l'industrie microélectronique.

3.1.2 Les plasmas en microélectronique

3.1.2.1 Formation de plasmas en réacteurs

Les plasmas utilisés en microélectronique sont obtenus à partir de gaz ou de mélanges de gaz confinés dans un réacteur. L'apport d'énergie nécessaire à la création et au maintien du plasma est souvent fourni par un champ électrique oscillant (en général radiofréquence) généré de manière capacitive ou inductive. Alternativement, le champ électrique qui permet d'accélérer les électrons et de maintenir le plasma peut aussi être celui de microondes se propageant dans le gaz (plasma ECR par exemple). Dans tous les cas, les électrons énergétiques chauffés par le champ électrique RF ou microonde permettent de maintenir le plasma en générant de nouvelles paires électron/ion lors de collisions avec les atomes et molécules du plasma. A l'état stationnaire, le taux de création des paires électrons/ions doit être égale à leur taux de perte sur les parois du réacteur. Etant donné que $T_e \gg T_i$, le flux thermique des électrons perdu sur les parois du réacteur est très supérieur à celui des ions et le plasma a donc tendance à perdre ses électrons à un taux plus élevé que celui des ions positifs, ce qui est impossible à l'état stationnaire car le plasma doit rester électriquement neutre. En pratique, un état transitoire intervient à l'amorçage du plasma, dans lequel une légère perte d'électrons au niveau des parois provoque une charge positive du plasma par rapport aux parois du réacteur. Cette chute de potentiel (de l'ordre de $5 \cdot T_e$) a majoritairement lieu dans une petite région de charge d'espace positive à proximité des parois. Cette région appelée *gaine* de charge d'espace permet de maintenir la stabilité du plasma et joue un rôle fondamental dans les procédés plasma : le champ électrique de la gaine permet non seulement de confiner la plupart des électrons dans le plasma (et ainsi de maintenir sa quasi-neutralité électrique), mais il accélère également les ions positifs en direction des parois. Ce bombardement ionique énergétique et directionnel est la base des traitements de surface par plasma. Les électrons présents dans le plasma participent alors à la dissociation des molécules neutres par impact électronique, produisant ainsi des radicaux réactifs, tandis que les ions sont utilisés pour bombarder la surface de manière directionnelle.

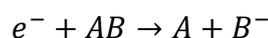
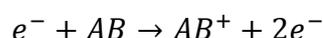
De manière comparable, l'application d'un champ électrique RF à une électrode en contact avec un plasma va modifier la répartition du potentiel entre le plasma et la surface, de manière à écranter cette perturbation de potentiel et à empêcher la perte d'électrons par le plasma. En appliquant cette tension RF à une surface en contact avec le plasma, une tension DC d'une amplitude comparable à celle de la

RF va apparaître dans la gaine faisant face à la surface. C'est ce que l'on appelle le phénomène d'auto-polarisation, utilisé pour contrôler l'énergie des ions qui bombardent les surfaces dans les réacteurs de gravure et de dépôt.

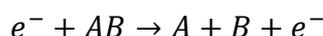
3.1.2.2 Interactions dans le plasma

Au sein du plasma, plusieurs interactions ont lieu entre les atomes et les molécules neutres, les ions et les électrons. Certaines collisions sont dites élastiques lorsque l'énergie cinétique totale est conservée, et d'autres collisions sont dites inélastiques lorsque l'énergie cinétique est convertie en énergie interne dans au moins une des particules. On décrit alors les principales réactions pouvant intervenir lorsqu'un électron entre en collision avec un atome ou une molécule neutre nommé AB :

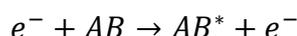
- Ionisation par impact électronique : permet d'entretenir le plasma en créant des espèces chargées. L'ionisation peut être directe ou dissociative, et peut également générer des ions négatifs :



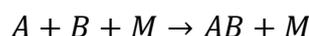
- Dissociation par impact électronique : entraîne la création de radicaux qui peuvent rentrer en jeu dans la gravure ou le dépôt de par leur réactivité chimique :



- Excitation électronique : entraîne la création d'espèces excitées. La molécule peut émettre un photon lors de sa désexcitation ou se dissocier en radicaux :



En dehors de ces collisions dues aux électrons, les ions peuvent aussi entrer en collisions avec des espèces neutres et transférer leurs charges. De plus, selon les conditions de pression, les neutres peuvent aussi se recombiner :



Où M est une espèce présente dans le plasma permettant de favoriser la réaction de recombinaison.

L'ensemble de ces réactions contribue au maintien du plasma et à la production d'espèces réactives qui peuvent être utilisées lors des procédés de gravure et de dépôt.

Comme évoqué précédemment, les réacteurs de plasma les plus répandus dans l'industrie microélectronique sont les réacteurs générant le plasma par couplage capacitif (réacteurs CCP pour Capacitively Coupled Plasma) ou inductif (réacteurs ICP pour Inductively Coupled Plasma). Les pressions

entretenues dans ces réacteurs sont généralement de l'ordre du mTorr, et les générateurs « source » utilisent la radiofréquence, dont le standard industriel est généralement à 13.56 MHz.

3.1.2.3 Réacteurs à couplage capacitif (CCP)

Historiquement, les premières chambres de gravure ont été les chambres à couplage capacitif « CCP » aussi appelées « plaques parallèles » car de manière simplifiée ces réacteurs sont formés de deux électrodes parallèles (Figure 7). Pour générer un plasma dans l'enceinte de ce réacteur capacitif, on introduit un gaz entre les deux électrodes du système puis le plasma est formé en appliquant une forte puissance RF à l'une des électrodes (en général le porte substrat) à travers une capacité de blocage, l'autre électrode étant souvent reliée à la masse⁶⁴. Du fait de l'application directe (à travers la capacité de blocage) de la puissance RF sur l'électrode, les gaines de charge d'espaces génèrent un fort champ électrique DC (en général dû à la polarisation de la capacité de blocage). Il en résulte un bombardement ionique très énergétique des électrodes. En revanche, la plupart de la puissance injectée étant dissipée en accélérant les ions plutôt qu'en se couplant aux électrons il s'ensuit que la densité électronique de ces plasmas est faible, de l'ordre de quelques 10^{10} cm^{-3} . Le substrat est ainsi bombardé par un faible flux d'ions très énergétiques.

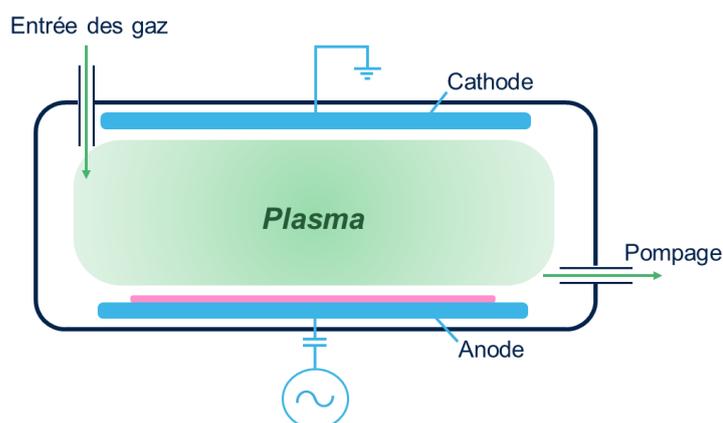


Figure 7: Schéma d'un réacteur à couplage capacitif.

Il faut noter que dans les réacteurs CCP, la puissance RF est couplée au plasma via les gaines qui ont une impédance essentiellement capacitive ($Z_{gaine} = \frac{1}{jC\omega} = \frac{V_{RF}}{I_{RF}}$). Par conséquent, lorsque la fréquence d'excitation RF augmente, l'impédance des gaines diminue et le rapport courant/tension augmente : le flux d'ions augmente et leur énergie baisse. De cette conclusion est née dans les années 2000 la génération de réacteur à couplage capacitif « double fréquence » dans lesquels on utilise 2 générateurs RF de fréquence très différentes (souvent 2 MHz et 27 MHz) afin de « découpler » le contrôle du flux ionique et de l'énergie des ions. Ces réacteurs offrent beaucoup plus de souplesse que les réacteurs capacitifs simple fréquence et même si le découplage est loin d'être idéal il permet néanmoins de gagner un facteur 5 à 10 en densité de plasma tout en gardant une très forte énergie de bombardement.

De manière générale, le substrat exposé au plasma dans ce type de réacteur est bombardé par des ions très énergétiques, et les réacteurs CCP sont donc particulièrement adaptés à la gravure de matériaux isolants (oxydes). A l'inverse, les réacteurs ICP décrits ci-dessous génèrent un bombardement ionique de bien plus faible énergie mais à fort flux, ce qui les rend mieux adaptés à la gravure de nanostructures dans le silicium et les métaux.

3.1.2.4 Les réacteurs à couplage inductif (ICP)

La formation d'un plasma dans un réacteur à couplage inductif se fait par interaction entre un gaz injecté dans le réacteur avec un champ électromagnétique induit dans le gaz par une bobine en général disposée à plat sur le toit (en matériau diélectrique) du réacteur (voir Figure 8). Le diélectrique du toit est nécessairement très épais (plusieurs cm) et son impédance capacitive est donc forte : il écrante presque entièrement le voltage RF appliqué à l'antenne pour générer un courant RF dans cette dernière. Par conséquent, et par opposition aux réacteurs CCP, le plasma n'est pas exposé à un fort voltage RF et les gaines sont donc fines et peu polarisées. Une conséquence importante est que la puissance injectée n'est pas dissipée pour accélérer les ions mais pour chauffer les électrons : dans un ICP le courant ionique i devient fort et la densité de ces plasmas est très élevée (facilement 10^{11} cm^{-3} , soit un ordre de grandeur supérieur aux CCP). D'un point de vue physique, le champ électromagnétique oscillant dans l'antenne induit un champ électromagnétique oscillant azimutal dans le réacteur (sous le toit) : c'est ce faible champ électrique induit dans l'enceinte qui va permettre de chauffer les électrons et d'entretenir le plasma. Bien entendu, le substrat à traiter peut indépendamment être polarisé par un couplage de puissance RF capacitif comme dans les CCP : les nombreux ions générés par le couplage ICP peuvent ainsi être accélérés vers le substrat à des énergies importantes. Ces réacteurs offrent ainsi l'avantage d'un contrôle indépendant du flux d'ions (par le couplage inductif) et de l'énergie des ions (par le couplage capacitif).

Pendant une gravure, le système de pompage permet d'évacuer les espèces volatiles créées, ce qui contribue à maintenir une composition du plasma presque constante pendant tout le procédé.

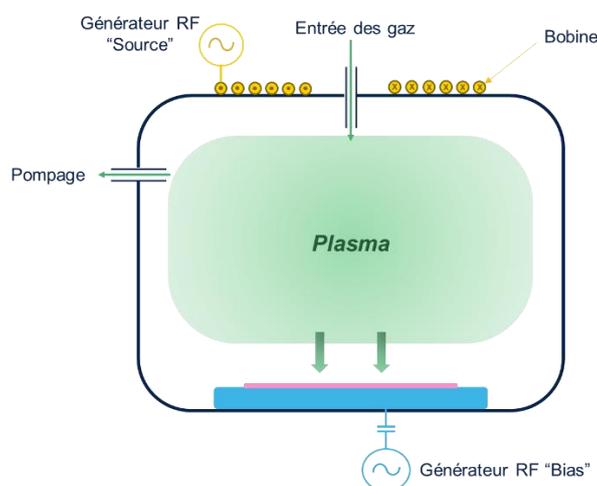


Figure 8: Schéma d'un réacteur à couplage inductif.

Ces deux types de réacteurs sont les plus courants dans l'industrie microélectronique. Il convient maintenant de décrire en quoi ils sont précieux pour la réalisation de certaines étapes de fabrication.

3.2 Utilisation du plasma dans la microélectronique

Dans les années 1960, l'industrie du semi-conducteur a commencé à croître très rapidement, jusqu'à suivre la loi de Moore qui postulait le doublement du nombre de transistors dans un circuit intégré tous les ans jusqu'en 1975 puis tous les deux ans ensuite. Cette croissance a été possible en grande partie

grâce à l'émergence des technologies plasma et notamment la gravure plasma. En particulier, à partir de 1972 et avec l'émergence des technologies NMOS, brique de base des mémoires D-RAM (Dynamic Random Access Memories) et des circuits logiques tels que les microprocesseurs, la gravure plasma s'est imposée comme un procédé industriel clé à leur fabrication⁶⁵.

Pour comprendre pourquoi la gravure plasma a été reconnue comme une étape clé dans le processus de fabrication de puces, il convient d'explicitier à quel niveau de la fabrication elle intervient, en expliquant notamment le principe de structuration.

En dehors de la gravure plasma, le développement des technologies à base de plasma aura aussi permis à d'autres étapes de fabrication d'évoluer. On s'attachera à décrire ces techniques dans la suite de cette partie.

3.2.1 Gravure plasma et structuration

La gravure plasma fait partie d'une étape essentielle à la fabrication de puces, nommée « patterning » ou structuration de la matière. Comme son nom l'indique, la structuration consiste à mettre en forme les couches préalablement déposées pour que la structure finale puisse être fonctionnelle. La structuration est généralement composée de deux étapes majeures : la photolithographie qui permet de former un masque représentant le dispositif à fabriquer et la gravure par plasma qui permet de transférer ce masque dans la couche active du dispositif.

Avant 1972 et l'émergence de la gravure plasma, on utilisait une gravure humide pour graver les structures désirées. Pour comprendre les différences entre ces procédés, il est nécessaire d'avoir en tête comment les motifs des structures sont élaborés en microélectronique, et donc de connaître le principe de photolithographie.

3.2.1.1 Photolithographie

Le terme photolithographie peut être séparé en trois termes distincts provenant du grec ancien. Le terme « photo » fait référence à la lumière, « litho » réfère à la pierre (roche) et « graphie » à l'écriture. La lithographie s'est développée à la fin du 18^{ème} siècle en Allemagne notamment par A. Senefelder⁶⁶. Le concept initial consistait à former une image sur une roche calcaire en la gravant, puis à appliquer une encre sur le motif pour le reporter sur du papier. La photographie a quant à elle été développée pendant le 19^{ème} siècle par le français N. Niépce. Procédé très largement utilisé aujourd'hui, la photographie consistait initialement à exposer un matériau photosensible à une scène particulière, pour que la lumière provenant de la scène soit transmise au matériau photosensible⁶⁷. La photolithographie a été créée vers la moitié du 20^{ème} siècle et est largement utilisée aujourd'hui, notamment dans l'industrie de la microélectronique⁶⁸. Ce procédé regroupe les principes de la photographie et de la lithographie, et est séparé en plusieurs étapes distinctes (voir Figure 9).

A. Dépôt d'une résine photosensible

La couche à mettre en forme est d'abord recouverte de manière uniforme par une couche de résine photosensible. Selon le procédé qui est ensuite appliqué à la résine, celle-ci est choisie pour respecter les propriétés voulues.

B. Exposition à travers un masque

La résine photosensible est exposée à une source lumineuse (un rayonnement ultraviolet) à travers un masque, ce qui va modifier la surface exposée. Le masque présente des zones transparentes et des zones opaques, ce qui va permettre d'exposer la résine de manière localisée.

C. Développement de la résine

Lors de cette étape, on applique une solution chimique à la résine. La réaction entrant en jeu entrainera alors l'extraction de la zone exposée de la résine, ou selon le type de résine et de solution, l'extraction de la zone non exposée. La forme du masque va ainsi être transposée à la résine pour suivre le design choisi.

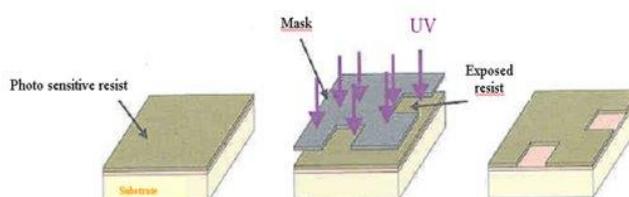


Figure 9: Schéma représentant les différentes étapes de photolithographie.

Par construction optique et en utilisant des lentilles, il est alors possible d'exposer la résine de manière focalisée et ainsi d'obtenir des structures ayant la forme du masque mais de dimensions réduites. Les progrès qui ont été réalisés autour de cette technique lors des dernières décennies ont fortement contribué au suivi de la loi de Moore.

Dès lors que l'étape de photolithographie est accomplie, on peut poursuivre la structuration en procédant à l'étape de gravure.

3.2.1.2 Gravure humide

Au début des années 1970 et lorsque les dimensions des transistors à mettre en forme n'étaient pas encore critiques, la gravure humide était le procédé de référence pour compléter la photolithographie dans l'étape de structuration.

Le but de la gravure est de transférer le motif défini par la photolithographie, en appliquant une ou des espèces réactives à la surface à graver. Le principe de la gravure humide est d'appliquer une solution (liquide) à la surface, pour que celle-ci réagisse préférentiellement avec la couche à graver. En choisissant une solution adaptée, on peut ainsi graver une couche de manière sélective, tout en préservant une couche inférieure et le masque de résine qui ne seraient pas réactifs avec cette solution⁶⁹. L'aspect sélectif de ce type de gravure est avantageux, cependant la forte réaction des espèces de la solution avec la surface gravée rend cette gravure isotrope, ce qui peut être problématique dans le cadre de la miniaturisation des composants actifs et de l'intégration à grande échelle des circuits intégrés (du fait d'une forte attaque latérale sous le masque qui se traduit par un agrandissement de la structure gravée par rapport à celle –idéale– définie par le masque). Pour s'affranchir de ces limitations, la gravure humide a laissé peu à peu sa place à la gravure plasma, qui permet un meilleur contrôle du profil de gravure et des dimensions critiques des composants gravés.

De nos jours, la gravure humide n'est plus utilisée pour le transfert de motifs de dimensions critiques, mais elle reste toujours très utilisée dans le processus de fabrication de puces. On utilise par exemple la gravure humide pour le transfert de motifs de grandes dimensions, ou en complément à la gravure plasma, pour nettoyer la surface, enlever des résidus, le masque de résine après gravure, etc...

3.2.1.3 Gravure sèche

La gravure plasma, aussi appelée gravure sèche, utilise les différentes espèces composant un plasma, évoquées dans la partie précédente, pour graver la surface. Le plasma permet d'abord de générer des radicaux réactifs (comme du Cl atomique dans un plasma de Cl_2) qui vont réagir avec la surface à graver (par exemple du silicium) pour former des produits de gravure volatils (comme du SiCl_4). Une fois formés, ces produits désorbent de la surface puis sont pompés, menant à la gravure (du silicium dans notre exemple). En parallèle, les ions positifs du plasma sont accélérés vers la surface en polarisant cette dernière : les ions énergétiques arrivant perpendiculairement à la surface, ils vont accélérer la gravure dans cette direction, ce qui permet d'obtenir une gravure directionnelle voire anisotrope. Un choix correct de la chimie de gravure et des conditions de plasma permet en plus d'obtenir une gravure sélective. La gravure sèche combine ainsi les avantages d'une gravure physique par un bombardement ionique, et ceux d'une gravure chimique par la génération d'espèces volatiles en surface (voir Figure 10), on dit alors que la gravure sèche est une gravure chimique physiquement assistée.

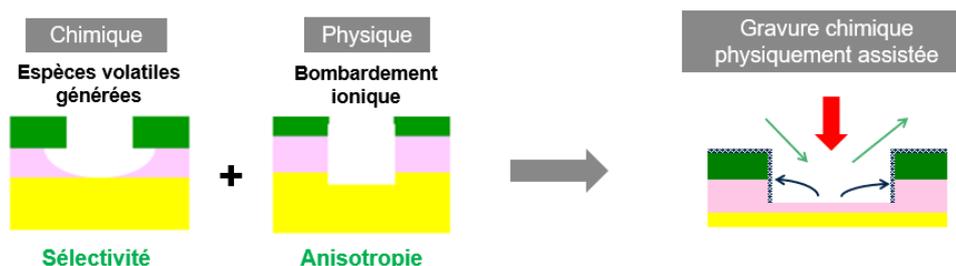


Figure 10: Gravure plasma : gravure chimique physiquement assistée

Cette technique de gravure peut être contrôlée par plusieurs biais. Les paramètres modifiables seront détaillés dans une partie ultérieure avec leur influence sur le profil de gravure.

De manière plus générale, le plasma est utilisé pour plusieurs applications clés de la fabrication de puces en microélectronique. Bien que non utilisés dans le cadre de ma thèse, on décrira brièvement ces techniques dans la partie suivante, pour souligner les apports qu'ils ont eu dans les avancées de l'industrie de la microélectronique.

3.2.2 Autres utilisations du plasma dans l'industrie de la microélectronique

Pour fabriquer des composants microélectroniques, de nombreuses opérations différentes sont réalisées sur les plaques de silicium, aussi appelés « wafers », pour leur conférer les propriétés voulues. On fabrique ainsi des couches (déposition de matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs), on enlève de la matière (par gravure sèche ou humide et par polissage mécano-chimique⁷⁰), on dessine des motifs par photolithographie, on modifie les propriétés des couches (par implantation ionique ou recuit thermique) et on nettoie la surface. Parmi ces opérations, un grand nombre se réalise actuellement avec

l'aide du plasma. On évoquera alors dans un premier temps les étapes de dépôt utilisant du plasma, puis on décrira l'étape d'implantation ionique, ne pouvant exister sans l'utilisation du plasma.

3.2.2.1 Dépôt de couches

Les deux principales techniques de déposition utilisant du plasma sont le dépôt physique par phase vapeur (ou PVD pour Physical Vapor Deposition) et le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition), lorsque celui-ci est assisté par plasma (techniques alors appelées PECVD pour Plasma-Enhanced CVD).

Le PVD est principalement utilisé pour déposer des matériaux conducteurs (métal) de manière rapide⁷¹. Il consiste à bombarder une cible d'un certain matériau par des ions énergétiques provenant d'un plasma, pour que le matériau de la cible soit pulvérisé de celle-ci et vienne se redéposer sur la surface du substrat situé dans la même chambre à vide. Cette technique est largement utilisée de nos jours pour le dépôt de matériaux métalliques (cuivre, aluminium, cobalt...) sur des surfaces peu profondes (avec de faibles rapports d'aspect).

La technique CVD consiste à appliquer un gaz à une surface (en général fortement chauffée) pour que ceux-ci réagissent et forment une couche mince⁷². Le CVD est utilisé à grande échelle dans l'industrie de la microélectronique pour déposer de nombreux types de matériaux. On dépose ainsi des matériaux métalliques tels que le tungstène ou le nitrure de titane, des matériaux isolants (oxydes et nitrures de silicium, carbone amorphe, etc...) ou encore des matériaux semiconducteurs (silicium polycristallin, SiGe monocristallin, etc...). Dans certains cas, il peut être intéressant d'utiliser un plasma plutôt qu'un simple gaz pour mieux maîtriser le taux de réaction des précurseurs ou la température d'opération (qui peut être plus faible avec un plasma). On parle alors de PECVD, et les avancées des techniques de création de plasma ont permis d'améliorer l'industrialisation de certains procédés de déposition.

3.2.2.2 Implantation ionique

Les propriétés des matériaux semi-conducteurs et en particulier du silicium ont permis la naissance de l'industrie microélectronique. Parmi celles-ci, la capacité du silicium à intégrer des éléments dopants a permis le développement de composants uniques. On peut ainsi construire une diode en réalisant la jonction d'un silicium dopé positivement avec un silicium dopé négativement. Pour réaliser ce dopage, on introduit des éléments donneurs ou accepteurs d'électrons pour modifier la concentration de porteurs libres dans le matériau.

L'intégration de ces éléments dopants dans du silicium se faisait initialement par exposition du silicium à ces dopants sous forte température (recuit thermique), permettant une bonne homogénéisation de ceux-ci dans la couche dopée. Les progrès réalisés autour des équipements utilisant du plasma ont ensuite permis de réaliser ce dopage de manière plus précise, par le développement de la technique d'implantation ionique.

Cette technique utilise les ions générés par un plasma puis les accélère pour les diriger vers la couche à implanter⁷³. On parvient alors à maîtriser le nombre d'atomes incorporés (dose), la profondeur d'implantation (énergie) et la nature des dopants (donneurs ou accepteurs). Ces éléments implantés sont ensuite généralement recuits thermiquement pour améliorer leur homogénéité dans la couche implantée.

En ayant préalablement déposé un masque par photolithographie, on peut ainsi doper positivement et négativement différentes couches de manière industrialisable et précise. On peut par exemple doper simultanément et rapidement les drains et sources de transistors MOS, pour leur conférer les propriétés voulues à l'aide d'un procédé industrialisable.

La compréhension du plasma et les applications qu'a pu apporter son utilisation ont révolutionné l'industrie de la microélectronique dans la deuxième partie du 20^{ème} siècle. On peut ainsi dire que la loi de Moore n'aurait probablement pas pu être suivie sans les progrès réalisés autour du plasma. Cette thèse s'est tournée vers la compréhension des mécanismes liés à la gravure par plasma d'un matériau à base de boîtes quantiques. Nous allons maintenant étudier quelles sont les connaissances actuelles sur la gravure par plasma de ce type de matériau, et nous préciserons les enjeux de cette thèse.

3.3 Cadre et objectifs de thèse

Cette thèse a pour but d'étudier la gravure plasma d'une couche mince contenant des boîtes quantiques de sulfure de plomb, appelée QF comme évoqué dans la section précédente. Cette gravure doit être la plus anisotrope possible, et ne doit pas dégrader les propriétés physico-chimiques du matériau afin de ne pas affecter les performances du dispositif final.

Dans la littérature, il existe peu d'articles explicitant les mécanismes de gravure plasma de matériaux à base de boîtes quantiques de PbS. Certains auteurs se basent sur les chimies de gravure des matériaux II-VI⁷⁴ pour proposer la gravure de matériaux IV-VI tels que le PbSe en couche mince⁷⁵. Il est ainsi montré la faisabilité de la gravure du PbSe par des plasmas de CH₄/H₂/Ar, mais le matériau étudié ne comporte pas de boîtes quantiques, et on ne connaît pas l'influence que celles-ci peuvent avoir sur les mécanismes de gravure. Certains auteurs font également référence à l'utilisation de ces chimies de plasma pour graver des couches contenant des boîtes quantiques de PbS⁷⁶. Cependant, les mécanismes entrant en jeu ne sont pas décrits dans cet article et on ne sait pas si ces chimies sont optimales pour la gravure de ce matériau. Le premier enjeu de cette thèse intervient alors dans ce cadre, et vise à chercher quelle chimie de plasma serait la mieux adaptée à la gravure d'un matériau contenant des QD de PbS.

Ensuite, après avoir identifié des chimies pertinentes pour la gravure de ce matériau, des analyses chimiques des surfaces gravées sont réalisées pour identifier les mécanismes fondamentaux entrant en jeu lors de l'interaction entre le plasma et le QF. Des études sont également menées pour comprendre si la modification de la taille des boîtes quantiques du matériau peut exercer une influence sur la gravure.

Enfin, un dernier problème spécifique lié à la gravure de matériaux optoélectroniques est leur fragilité : en plus de trouver des conditions de gravure anisotropes, il faut s'assurer que le plasma n'endommage pas le matériau et ses propriétés optiques (par exemple à cause de la diffusion des radicaux dans le matériau). La dernière partie de cette thèse consiste alors à s'assurer que les chimies de gravure proposées ne dégradent pas les propriétés du produit final.

Avant d'aborder les résultats de ces études, nous allons dans un premier temps décrire les outils utilisés pour réaliser ces expériences. Nous évoquerons dans un premier temps les équipements de gravure à disposition pour réaliser ces expériences, puis nous aborderons la structure à graver, et nous exposerons ensuite les méthodes de caractérisation utilisées pour les analyses physiques et chimiques du substrat après gravure.

Chapitre 2. Dispositif expérimental

Ce chapitre vise à décrire les équipements et méthodologies utilisés pour réaliser les différentes expériences. On précisera dans un premier temps les différents outils de gravure utilisés au sein de STMicroelectronics et du laboratoire LTM. On explicitera ensuite en pratique les structures gravées durant cette thèse, et on évoquera enfin les techniques qui nous ont permis de caractériser ces structures.

1. Outils de gravure

Dans cette section, nous allons d'abord présenter les outils de gravure à notre disposition pour graver le matériau QF, puis les outils permettant le contrôle et le suivi en temps réel du procédé.

1.1 Réacteurs de gravure utilisés

Au cours de cette thèse, deux réacteurs de gravure ont été utilisés. Le premier réacteur est celui utilisé dans l'usine 300mm de STMicroelectronics à Crolles, dédié uniquement aux gravures des substrats contenant du QF. Ce matériau exotique contenant des nanoparticules de sulfure de plomb, il a en effet été décidé par mesure de précaution de n'utiliser qu'une seule chambre pour la gravure de ce matériau, afin de ne pas risquer la contamination d'autres réacteurs. Ce réacteur est ainsi dédié au développement du procédé de gravure de la photodiode à base de QF, et a été utilisé pour l'ensemble des recherches présentées dans cette thèse. Il s'agit d'un réacteur Kiyō™ de l'équipementier Lam®, produisant un plasma par couplage inductif (réacteur ICP) de puissance RF (13.56 MHz) à un mélange de gaz à basse pression.

Le second réacteur de gravure utilisé pendant cette thèse est le réacteur du laboratoire LTM. Ce réacteur n'a été utilisé que dans le cadre d'analyses de surface après gravure par XPS en quasi in-situ. Il est relié par une chambre de transfert sous vide à l'équipement XPS, que l'on présentera dans une prochaine section de ce chapitre (3.2.3), de manière à laisser l'échantillon gravé sous vide après gravure. Les conditions d'analyse par XPS ne sont ainsi pas modifiées par une remise à l'air pouvant causer une contamination de la surface. Il s'agit d'un réacteur ICP de l'équipementier Applied Materials®, nommé AdvantEdge MESA™, acceptant également des substrats de 300mm de diamètre.

Les deux réacteurs sont de type ICP (Inductively Coupled Plasma), et les conditions de gravure ont été d'abord développées sur le réacteur de STMicroelectronics avant d'être reproduites sur le réacteur du LTM. Le but de ces recherches étant d'aider à l'industrialisation de la photodiode de QF, les développements ont naturellement été centrés autour du réacteur industriel.

Un des avantages de la gravure plasma est que nous pouvons contrôler de multiples paramètres exerçant une influence sur le procédé. Le réacteur Kiyō™ utilisé permet ainsi d'imposer une température précise à la plaque gravée entre 10°C et 120°C (par un flux d'hélium à haute pression sous la plaque assurant le transfert thermique entre le substrat et le porte substrat). Il est également possible d'alimenter le plasma avec différents gaz : Ar, He, SiCl₄, SO₂, Cl₂, NF₃, H₂, CH₄, BCl₃, CH₂F₂, CHF₃, SF₆, O₂, CF₄, N₂ et HBr. Aussi, il est possible de maîtriser la pression du plasma entre 2 mTorr et 100 mTorr, ainsi que la densité du plasma par l'application d'une puissance RF ICP comprise entre 400W et 1500W. On peut de plus contrôler l'énergie des ions en appliquant une tension de polarisation RF au substrat, ce qui se traduit par une autopolarisation DC appelée bias, comprise entre 0V et 800V.

Il convient cependant de clarifier l'intérêt de ces paramètres en précisant l'influence qu'ils peuvent avoir sur le procédé de gravure. Nous verrons ainsi en quoi la maîtrise de ces paramètres peut nous aider à obtenir une gravure anisotrope et sélective qui n'endommage pas le matériau et ses propriétés optoélectroniques.

1.2 Effets des paramètres de contrôle du réacteur sur la gravure

Durant cette thèse, nous avons utilisé un réacteur à couplage inductif pour exploiter la forte densité de plasma que peut offrir ce type de réacteur. Parmi les réglages modifiables sur l'équipement utilisé, certains sont ajustés automatiquement par celui-ci grâce à des logiciels développés par l'équipementier. Il convient tout de même d'opérer dans certaines gammes pour garantir un procédé robuste. Les paramètres évoqués ci-dessous correspondent alors aux paramètres couramment modifiés pour construire des « recettes de gravure » optimisées. Chaque paramètre peut exercer une influence sur le caractère physique de la gravure qui influence l'anisotropie de gravure, ou sur le caractère chimique de la gravure favorisant la sélectivité de gravure de la couche à graver vis-à-vis de celle sur laquelle arrêter la gravure. Nous commencerons par mentionner les critères permettant de quantifier la qualité d'une gravure, puis nous évoquerons les paramètres de contrôle du plasma permettant d'atteindre ces premiers.

1.2.1 Paramètres utilisés pour quantifier la qualité d'une gravure

La gravure sèche étant un procédé industriel utilisé pour produire des puces électroniques à très haut volume, il est essentiel de contrôler certains paramètres pour identifier des dérives de procédé de manière rapide et efficace. Certains de ces paramètres ont été évoqués brièvement dans cette section, il convient néanmoins d'expliquer ce qu'ils sont et leur intérêt.

1.2.1.1 Vitesse de gravure

Ce paramètre correspond à la vitesse à laquelle une couche va être gravée ou consommée. On calcule la vitesse de gravure de manière triviale en faisant la différence entre l'épaisseur d'une couche avant et après une gravure incomplète, puis en la divisant par le temps de gravure. On l'exprime généralement en nanomètre par minute (nm/min), ou en Angström par minute. Il est utile de connaître les vitesses de gravure des différents matériaux exposés au plasma pour s'assurer que le procédé fonctionne comme souhaité. On peut alors calculer la vitesse de gravure des matériaux à graver, de la couche d'arrêt à conserver, et de la résine du masque. Il est généralement souhaité que la vitesse de gravure de la couche à graver soit élevée et que la vitesse de gravure de la couche d'arrêt et du masque soit faible. De cette manière, il est aisé de graver toute la couche à graver sans attaquer la couche d'arrêt. On dit dans ce cas que la gravure possède un caractère sélectif.

1.2.1.2 Sélectivité

On définit le critère de sélectivité en gravure comme étant le rapport des vitesses de gravure entre la couche à graver et la couche que l'on ne souhaite pas graver. Comme évoqué précédemment, on essaye de maximiser ce rapport pour assouplir les contraintes liées au temps de gravure. L'enjeu est alors de trouver des bonnes conditions de plasma pour que celui-ci réagisse fortement avec la couche à graver, mais très peu avec la couche d'arrêt et/ou la résine.

1.2.1.3 Uniformité

Cette thèse a été réalisée dans un milieu industriel de fabrication de substrats de 300mm de diamètre. Ces plaques sont traitées par lots de 25, et au sein d'une plaque, de nombreux composants actifs sont fabriqués. Il est alors important que la gravure soit uniforme en tout point de la plaque, et aussi de plaques en plaques et de lots en lots. Il existe plusieurs outils permettant de maximiser cette uniformité. Pour maximiser l'uniformité au sein d'une plaque, on peut contrôler soit la distribution radiale de température du substrat soit l'uniformité du plasma en jouant sur la répartition de puissance ICP dans les antennes RF. Les équipementiers et les usines de fabrication développent également des outils hardwares pour limiter les dérives de plaque à plaque et de lot à lot.

1.2.1.4 Profil de gravure

Le profil de gravure est caractérisé par la différence dimensionnelle entre le haut, le milieu et le bas du motif gravé. On parle de dimensions critiques (ou CD pour Critical Dimensions) pour évoquer la dimension du motif gravé. La dimension critique de référence est le CD après l'étape de photolithographie (qui a une précision nanométrique) et l'objectif est que le CD de la structure gravée soit le même ce qui correspond au cas idéal d'une gravure parfaitement anisotrope. En pratique, après l'étape de gravure le CD de la structure est mesuré en plusieurs points du profil gravé pour évaluer la qualité du procédé.

Il faut cependant avoir en tête qu'une gravure très chimique aura tendance à consommer latéralement la couche gravée, ce qui aura pour conséquence de modifier le CD après gravure. Il est donc souvent nécessaire de trouver un compromis entre perte de CD et manque de sélectivité.

Par ailleurs, une gravure anisotrope est souvent optimale pour garantir les bonnes propriétés de certains composants actifs (gravure de la grille d'un transistor MOS par exemple), mais dans certains cas particuliers il est avantageux de générer une pente contrôlée dans le profil, par exemple pour former une cavité/tranchée qui sera ensuite remplie d'un autre matériau. Être capable de proposer différents types de profils est un avantage de la gravure plasma.

Dans le cas de notre étude, les dimensions critiques CD n'étaient pas une préoccupation majeure car les structures gravées sont grandes. Il était toutefois important de contrôler la morphologie du profil de gravure en s'assurant que les couches de passivation au niveau des flancs de gravure ne soient pas trop épaisses et que le film non gravé ne soit pas chimiquement modifié par la gravure.

1.2.1.5 Profondeur gravée et surgravure

Le contrôle de la profondeur gravée est important, et lorsque le temps de gravure est trop important, on peut involontairement « surgraver » la couche à graver. Une surgravure (ou OE pour Over Etch en anglais) peut être problématique si elle est associée à un manque de sélectivité vis-à-vis de la couche d'arrêt. La gravure en question peut alors devenir critique s'il est compliqué de maîtriser la fin de l'étape.

On peut également utiliser une étape de surgravure volontaire et contrôlée, lorsque la sélectivité avec la couche d'arrêt est bonne, et que l'on veut s'assurer qu'il ne reste aucun résidu de la couche à graver, ou que l'on veut enlever le reste du masque de résine par cette étape de gravure (« strip in-situ »). En général, dans le cas des procédés devant s'arrêter sur des couches ultra-minces l'étape de surgravure utilisée pour éliminer les derniers résidus de la couche à graver est effectuée dans des conditions

beaucoup plus sélectives que l'étape de gravure principale. Ces procédés multi-étapes sont souvent indispensables pour obtenir un compromis anisotropie/sélectivité satisfaisant.

1.2.2 Paramètres modulables de l'équipement

1.2.2.1 Flux de gaz entrant

La formation d'un plasma n'est possible que lorsqu'une quantité de gaz suffisante est introduite dans le réacteur. Un des premiers paramètres à contrôler est ainsi le flux de gaz entrant dans le réacteur durant le procédé. De nombreux gaz peuvent alors être utilisés dans un réacteur plasma. La grande diversité de gaz pouvant servir de précurseurs dans une gravure plasma est un des nombreux avantages de la gravure sèche par rapport à la gravure humide, d'autant plus que la combinaison de plusieurs gaz peut offrir une grande variété de plasmas. Le problème qui se pose alors est celui de la quantité considérable de procédés possibles dans le même réacteur qui complique considérablement le développement de nouveaux procédés. Cependant, l'expérience accumulée durant les nombreuses années de développement de la gravure plasma dans l'industrie permet d'identifier les plasmas les plus réactifs à certains matériaux et ainsi de réduire le nombre de combinaisons possibles de gaz. Par exemple, on utilise des plasmas oxygénés pour retirer la résine des masques de photolithographie, des plasmas fluorés pour graver efficacement le silicium, des fluorocarbonés pour le SiO_2 , et des plasmas chlorés pour les métaux.

1.2.2.2 Pression du plasma

Les réacteurs de gravure contiennent une vanne motorisée asservie permettant de réguler la pression dans l'enceinte du réacteur au cours du procédé. La pression d'un plasma est un paramètre souvent modifié pour optimiser un profil de gravure. En diminuant la pression d'un plasma, on réduit les pertes d'énergie des ions par collision dans les gaines de charge d'espace. Les ions sont alors plus aisément dirigés vers la surface, ce qui favorise une gravure physique et génère un profil plus anisotrope (d'autant plus qu'une basse pression limite le flux de radicaux réactifs susceptibles de graver latéralement les structures). A l'inverse, en opérant avec un plasma à plus haute pression, on augmente les interactions entre les espèces dans le plasma, ce qui va augmenter le nombre d'espèces réactives dans le plasma. Un procédé de gravure opérant à haute pression va ainsi favoriser une gravure plus chimique et sélective mais moins anisotrope.

1.2.2.3 Température du substrat

Dans un réacteur ICP, le substrat est fixé à la cathode (bas de la chambre) par un clampage électrostatique (Electro-Static Chuck). La température de la plaque peut être régulée radialement au niveau de ce clampage en faisant varier la température du porte substrat (chuck). L'équipement utilisé lors de cette thèse permettait de réguler la température à quatre rayons différents de la plaque afin de contrôler l'uniformité centre/bord de plaque.

De manière générale, l'augmentation de la température dans un système y favorise les réactions chimiques. Le système ayant plus d'énergie intrinsèque, la modification ou la rupture des liaisons chimiques nécessite un apport plus faible d'énergie, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'aspect chimique de la gravure, ainsi que d'augmenter la vitesse de gravure. Par ailleurs en augmentant la

température du substrat on obtient souvent des couches de passivation plus fines et des profils plus anisotropes. Cela est attribué à une baisse du coefficient de collage des radicaux en surface quand la température de la surface augmente.

1.2.2.4 Tension de polarisation (bias)

Comme évoqué lors de la description d'un réacteur ICP, le bombardement ionique dans ce type de réacteur est intrinsèquement de basse énergie (de l'ordre de 15-20 eV déterminé par la valeur du potentiel plasma). Pour accélérer les ions vers le substrat, il faut donc utiliser un second générateur RF pour autopolariser le substrat. Cette tension de polarisation, aussi appelée « bias », permet de contrôler l'énergie des ions arrivant sur la plaque. Une forte tension de polarisation permet ainsi de conférer une forte énergie aux ions pour bombarder la surface, ce qui va augmenter la contribution physique de la gravure.

1.2.2.5 Puissance du générateur source

Cette puissance correspond à l'énergie délivrée au plasma pour le former. Une forte puissance source entraîne un fort champ électromagnétique induit dans le réacteur et imposé au gaz, et donc un plasma comportant une forte densité d'ions, d'électrons et d'espèces excitées. Ce paramètre exerce ainsi une influence directe sur la densité du plasma formé et en première approximation il existe une relation linéaire entre la puissance ICP utilisée et la valeur du flux ionique.

Il est également possible de varier le rapport de puissance imposé au plasma en fonction de la position centre/bord du réacteur en utilisant plusieurs antennes inductives. De la même manière que pour la température, ce paramètre peut exercer une influence sur l'uniformité de gravure entre le centre et le bord de la plaque, et est souvent utilisé de manière corrective lorsqu'un problème d'uniformité est repéré.

1.2.2.6 Temps de gravure – détection de fin d'attaque

Un paramètre critique pour le contrôle d'une étape de gravure est le temps attribué à celle-ci. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer quand il est judicieux d'arrêter une étape de gravure. Parmi celles-ci, la méthode la plus utilisée est la détection de fin d'attaque, dite « End Point detection », se basant sur l'analyse spectrale des rayonnements optiques émis durant l'étape de gravure. On utilise alors la technique de spectroscopie d'émission optique (ou OES pour optical emission spectroscopy) pour suivre une ou plusieurs longueurs d'onde caractéristiques d'espèces données pendant l'étape de gravure. Comme évoqué dans les caractéristiques d'un plasma, celui-ci émet des rayonnements lumineux selon la nature des espèces le composant. Il est alors possible de suivre l'intensité d'un rayonnement émis pendant une gravure, qui reflète (de manière très complexe et non linéaire) la concentration d'une espèce présente dans le réacteur. Deux types d'espèces sont intéressantes à suivre pour la détection de fin d'attaque de la gravure :

- Une espèce introduite dans le réacteur pour générer la réaction de gravure (Figure 11 a)) : si sa concentration augmente, cela signifie qu'elle n'est plus consommée par la réaction. La gravure de la couche est donc terminée.
- Une espèce produite par la gravure (Figure 11 b)) : si sa concentration diminue, cela indique que l'espèce n'est plus produite et donc que la gravure se termine.

On détermine alors un ou des seuils à dépasser pour statuer de la fin d'une étape de gravure.

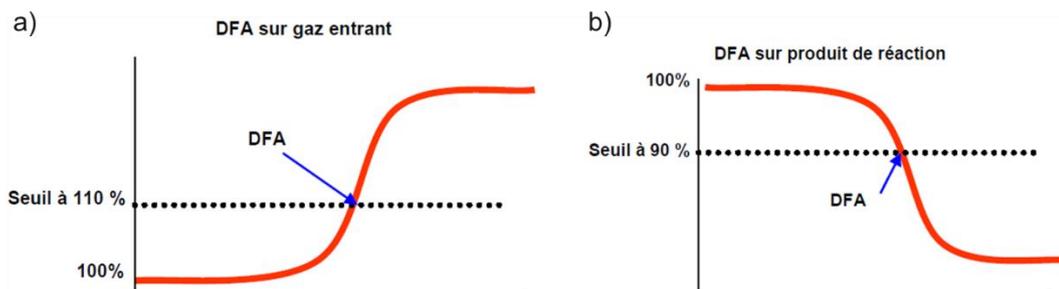


Figure 11: Détections de fin d'attaque (DFA) selon l'espèce suivie : a) Selon un gaz entrant ; b) Selon un produit de réaction.

Il est parfois impossible d'utiliser cette technique de détection de fin d'attaque. Cela peut être dû à la trop faible intensité du signal mesuré, au chevauchement de la raie optique avec un signal intense et non utile, ou autres complications. On fixe dans ce cas un temps de gravure pour l'étape, ce qui est nettement moins précis.

L'ensemble de ces paramètres représente un bel aperçu de la complexité et de l'intérêt du plasma pour la mise en forme de couches minces. Il existe d'autres paramètres pouvant être utilisés dans de nouvelles technologies avancées, mais les paramètres évoqués seront suffisants pour aborder les problématiques rencontrées lors de cette thèse. Il convient désormais de décrire les matériaux qui ont été utilisés dans le cadre de nos études.

2. Structure d'étude

Lors de la fabrication d'une photodiode à base de QF, plusieurs matériaux sont déposés avant de réaliser l'étape de gravure plasma. Cet empilement de matériaux est nécessaire pour permettre au dispositif d'afficher de bonnes propriétés optoélectroniques. Le but de cette section est de clarifier l'empilement étudié pour que les caractérisations réalisées soient compréhensibles pour le lecteur. Nous présenterons dans un premier temps la structure de la photodiode réalisée, puis nous présenterons les différents types de QF étudiés, et nous décrirons enfin les différents types de gravures effectuées dans le cadre de ces études. Il est cependant important de rappeler que la nature exacte des matériaux utilisés lors de la fabrication de cette photodiode est confidentielle. Nous tâcherons néanmoins de définir le rôle des différentes couches dans le dispositif.

2.1 Structure de la photodiode de QF

Le fonctionnement d'une photodiode a été expliqué en section 2.3.4 du Chapitre 1. Une schématisation du fonctionnement d'une photodiode basée sur le QF est représentée en Figure 12. Les photons incidents traversent en premier lieu une couche anti-réfléctive, permettant de minimiser les pertes liées aux réflexions à la surface et agissant comme guide d'onde. Ils traversent ensuite un empilement de couches appelé « Top electrode » (électrode supérieure) faite de matériaux conducteurs et transparente aux longueurs d'onde d'intérêt (dans l'infrarouge dans notre cas). Son rôle est la collecte et l'évacuation des trous créés. Les photons sont ensuite absorbés par le QF, ce qui génère la création de paires électron-trou. Ces paires électron-trou sont alors séparées et collectées par des électrodes différentes. Les trous sont ainsi évacués par la top électrode et les électrons par la bottom électrode (électrode inférieure). Chacune de ces dernières électrodes du bas correspond à un pixel, et il est possible de récupérer l'information générée pour chacun de ces pixels. Un matériau conducteur de trous (en jaune sur la Figure 12) est déposé après gravure pour permettre l'évacuation des trous par des électrodes dédiées. Nous utilisons ici l'annotation commune, désignant un électron par la notation e^- , le « e » faisant référence à l'électron et le « - » à la charge négative associée à celui-ci. De la même manière, les trous sont annotés « h^+ » pour faire référence au trou (hole en anglais) chargé positivement, représentant une lacune après l'arrachement d'un électron à un atome ou une molécule.

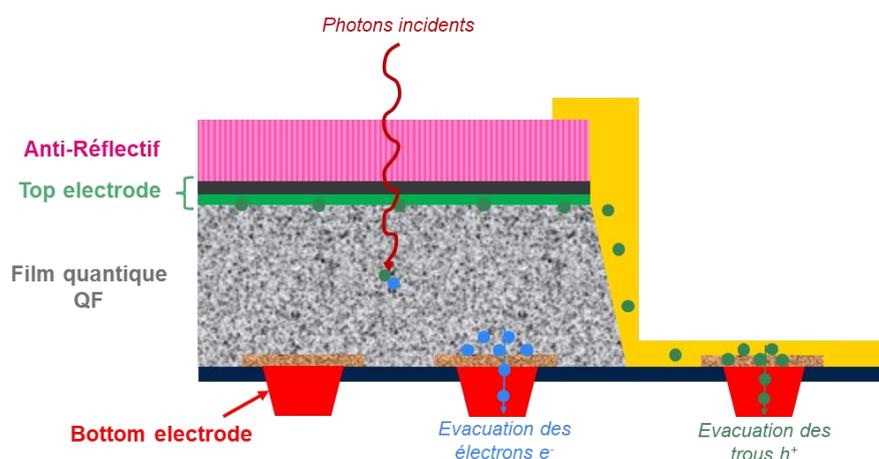


Figure 12: Schéma de fonctionnement d'une photodiode basée sur le QF.

Lors de la fabrication de cette structure, on dépose et structure d'abord les bottom électrodes, on dépose le QF puis on l'encapsule rapidement avec la top électrode et l'anti-rélectif. L'étape de gravure est représentée sur la Figure 13. Après dépôt du QF et des couches transparentes à l'infrarouge, une résine est déposée puis structurée par photolithographie de manière à dessiner les motifs désirés. On grave ensuite l'anti-rélectif puis les différentes couches de la top électrode pour ouvrir sur le QF. La gravure de ces premiers matériaux est connue et ne fait pas l'objet d'études particulières dans le cadre de ce travail.

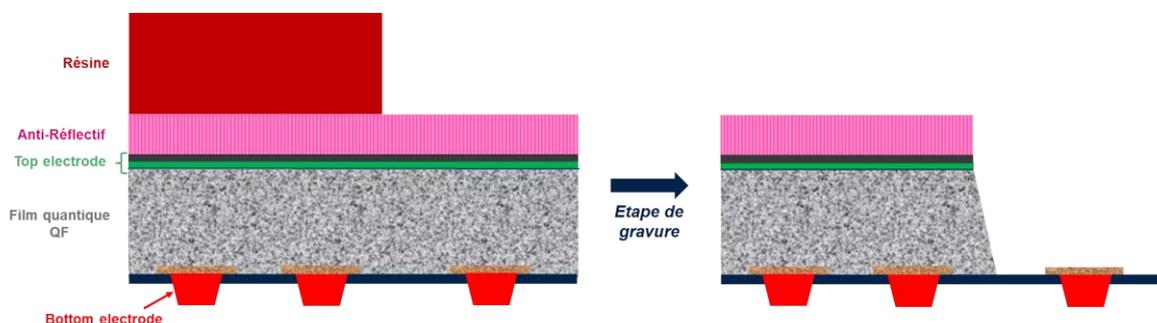


Figure 13: Schéma illustrant la gravure du QF et des couches transparentes à l'infrarouge.

La gravure du QF est réalisée en deux étapes. On réalise dans un premier temps la gravure du QF jusqu'à la détection de l'oxyde en dessous de celui-ci, puis on réalise une étape de surgravure pour éliminer les résidus de QF ainsi que le reste de la résine (strip in-situ).

2.2 Types de QF

Comme évoqué dans la section 2.4 du Chapitre 1, STMicroelectronics cherche à développer deux types de QF, ayant des pics d'absorption dans le NIR aux alentours de 940 nm de longueur d'onde, et dans le SWIR aux alentours de 1.4 μm de longueur d'onde, respectivement. Ces deux matériaux, appelés QF940 et QF1.4, possèdent des boîtes quantiques de taille différente, dont le diamètre se situe dans une fourchette allant de 2 à 10 nm. Une étude a donc été menée autour de l'impact de la taille des boîtes quantiques sur la gravure.

Dans le cadre de notre étude des mécanismes en jeu lors de la gravure du QF, nous avons par ailleurs utilisé des plaques non structurées de ces différents types de QF. La fabrication de ces plaques d'étude est simplifiée et n'implique que la déposition du matériau QF suivi de son encapsulation par une fine couche d'alumine pour conserver sa stabilité. Ces substrats ont en particulier été utilisés pour analyser l'impact des plasmas de gravure sur le QF par XPS c'est-à-dire en analysant la composition chimique du QF avant et après exposition au plasma (sans remise à l'air comme expliqué plus tôt en section 3.2.3). Il n'est ainsi pas nécessaire de déposer de couches supplémentaires sur ces plaques, car seul le QF est étudié. Pour limiter le nombre de plaques utilisées lors de ces expériences, nous avons clivé les plaques de 300 mm pour réaliser des petits échantillons de 5x5 cm². Les coupons de QF ainsi réalisés peuvent ensuite être fixés sur une plaque support recouverte de résine. De cette manière, il est possible de graver des coupons de QF avec plusieurs recettes de gravure pour pouvoir les caractériser, sans avoir à utiliser une plaque entière de QF pour chaque expérience.

Les premières études ont été réalisées autour de la gravure du QF940, et le QF1.4 a été étudié ensuite pour comprendre les différences de comportement de gravure entre ces deux matériaux puis lors des tests des propriétés optoélectroniques selon la recette de gravure (voir Chapitre 4).

2.3 Types de gravure

Lors de ces travaux, deux types de gravure ont été menés : les gravures partielles et les gravures complètes. Ces deux types de gravure ne sont pas réalisés avec le même objectif, mais ont tous deux leur intérêt.

On dit qu'une gravure est partielle lorsque le matériau à graver n'a pas été totalement gravé. Dans notre cas, nous avons volontairement arrêté la gravure du QF pour qu'il reste entre 25% et 60% du matériau initial. De cette manière, on peut étudier l'influence du plasma sur le QF en caractérisant le QF restant. Le plasma exerce ainsi une influence significative sur le matériau, ce qui permet d'étudier les mécanismes entrant en jeu pendant la gravure. De plus, il reste suffisamment de QF pour pouvoir étudier une potentielle diffusion d'agents graveurs au sein du film, et pour pouvoir analyser les liaisons moléculaires créées et rompues à la surface. La Figure 14 illustre schématiquement une gravure partielle du QF. Lors de gravures partielles et même lors de gravures complètes, des couches de passivation peuvent apparaître au niveau des flancs de gravure. Celles-ci sont composées de produits de gravure peu volatiles, soit issus de la gravure du masque en résine soit issus de la pulvérisation du QF et qui se redéposent sur les flancs des motifs. On appelle généralement (par abus de langage) « polymères » ces couches de passivation formées pendant la gravure au niveau des flancs. Ceux-ci se forment naturellement et peuvent être en partie ou totalement enlevés lors d'une étape de gravure humide qui fait suite à la gravure sèche. Ils peuvent également être laissés sur les flancs pour diverses raisons. Une de ces raisons est qu'ils peuvent constituer une barrière à la diffusion d'éléments sous le masque de résine, ce qui peut être intéressant dans notre cas. Ils peuvent également être utilisés pour générer une pente contrôlée des flancs de gravure. Il faut cependant veiller à ce que leur formation ne soit pas le phénomène prédominant de la réaction, ce qui signifierait que très peu d'espèces volatiles sont créées et que la gravure n'est pas efficace.

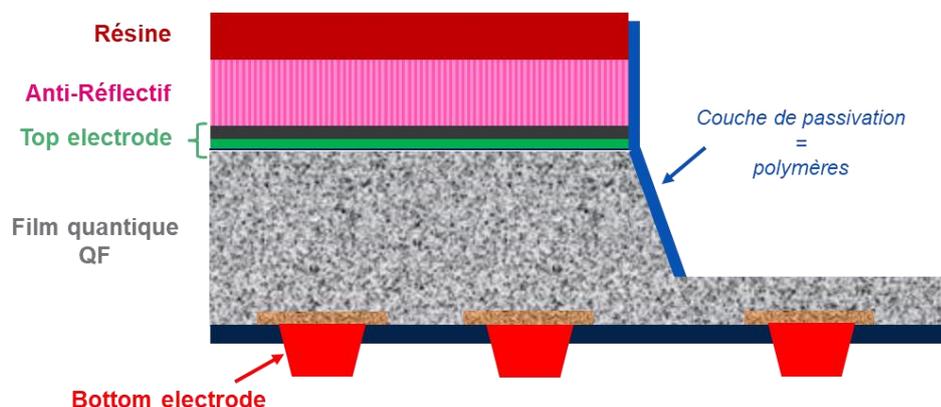


Figure 14: Schéma illustrant l'effet d'une gravure partielle du QF.

On réalise ainsi des gravures partielles pour analyser les mécanismes en jeu lors de la gravure du QF, ce qui est le premier objectif de cette thèse. Une fois ces mécanismes mieux appréhendés, il reste toutefois nécessaire de réaliser des gravures complètes pour fabriquer de vrais dispositifs et les tester. Additionnellement à la gravure du QF, la gravure complète fait également intervenir une étape de surgravure, faisant apparaître de nouveaux paramètres à maîtriser. On doit notamment veiller à ce que la résine soit totalement gravée, et qu'il ne reste pas de résidus de QF en fond de motif. De plus, on complémente cette gravure complète par plasma avec une étape de gravure humide, permettant de supprimer des potentiels résidus. Cette dernière étape peut aussi modifier les flancs de gravure en retirant

une partie ou tous les polymères formés pendant la gravure sèche. Le profil final est donc dépendant de plusieurs paramètres qu'il convient d'étudier. L'étude des conditions idéales de gravure humide après gravure plasma ne rentre pas dans le cadre de ces travaux, mais des travaux ont été menés en parallèle par les équipes de STMicroelectronics pour cette optimisation. Nous avons cependant étudié plusieurs paramètres de gravures complètes dans le cadre de l'étude des effets de la gravure sur les propriétés optoélectroniques du dispositif final. Nous détaillerons ces travaux dans le Chapitre 4.

Il convient maintenant de décrire les méthodes permettant la caractérisation des gravures réalisées. Nous commencerons ainsi par les méthodes de caractérisation physique, permettant d'observer les profils de gravure obtenus en fonction des conditions plasma.

3. Méthodes de caractérisation

Il existe plusieurs méthodes pour étudier l'impact du plasma sur une couche à graver. Généralement, on vérifie dans un premier temps que la structure gravée possède une morphologie conforme à nos attentes. On utilise alors des méthodes de caractérisations physiques pour réaliser ces vérifications, que nous tâcherons de décrire dans la première partie de cette section. Il est ensuite parfois nécessaire de réaliser des analyses chimiques pour pouvoir comprendre les mécanismes sous-jacents à la création des profils observés par analyses physiques. Nous évoquerons ainsi les méthodes utilisées dans le cadre de cette thèse pour permettre la compréhension des mécanismes d'interactions plasma/surface. Enfin, il est primordial de vérifier que l'intégrité du dispositif fabriqué ne soit pas menacée par l'étape de gravure. Nous évoquerons donc les méthodes de caractérisations électro-optiques utilisées pour ces études, permettant d'identifier de potentiels effets du plasma sur les propriétés de la photodiode.

3.1 Analyses physiques

Ces méthodes permettent de visualiser les structures formées à une échelle invisible à l'œil nu. Il s'agit de méthodes de microscopie, très utilisées dans l'industrie microélectronique pour vérifier la morphologie de petites structures.

3.1.1 Microscopie électronique

La microscopie électronique est un outil indispensable pour obtenir des images nettes de structures à l'échelle nanométrique. Les observations au microscope peuvent être effectuées en vue de dessus, potentiellement avec un certain angle d'inclinaison, ou en coupe après clivage de l'échantillon. Nous avons utilisé deux techniques de microscopie électronique durant nos travaux : la microscopie électronique à balayage (MEB) et celle en transmission (MET). Nous allons maintenant décrire ces techniques et expliquer les raisons de leur utilisation.

3.1.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour « Scanning Electron Microscopy ») consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un fin faisceau d'électrons⁷⁷. En contact avec la surface de l'échantillon, ces électrons interagissent avec la matière de différentes manières. En analysant les électrons réémis par la surface, il est ensuite possible de reconstruire une image précise de la surface. On utilise principalement deux types d'interactions entre les électrons et la matière pour former des images MEB : les collisions inélastiques générant des électrons secondaires et les collisions élastiques générant des électrons rétrodiffusés. La nature de ces interactions sont détaillées ci-dessous.

Lors de la collision avec la surface du matériau, un électron incident peut perdre de l'énergie, auquel cas la collision est dite inélastique. Dans le cas d'une collision inélastique ionisante, un électron secondaire peu énergétique est émis (Figure 15 a)). Ces émissions sont très sensibles à l'angle d'incidence du faisceau d'électrons et donc à l'inclinaison de la surface appelé contraste d'inclinaison. Deux autres contrastes importants sont présents pour les émissions d'électrons secondaires. Le contraste d'ombrages peut apparaître au niveau des zones ne recevant pas d'électrons du faisceau, ou au niveau des zones

dans lesquelles les électrons émis n'atteignent pas le détecteur. Le contraste d'arêtes est quant à lui caractérisé par un accroissement des émissions au niveau des arêtes. Les électrons secondaires sont ainsi pertinents pour visualiser les reliefs, les ombres et les arêtes de la surface. La faible énergie de ce type d'électrons permet de facilement les collecter en polarisant positivement le détecteur.

Lorsque la collision de l'électron avec la surface se fait au contraire sans perte d'énergie, celle-ci est qualifiée d'élastique ou de quasi-élastique, et l'électron est réémis dans une autre direction avec une énergie élevée, proche de celle de l'électron incident (Figure 15 b)). Cela donne la possibilité de les détecter à une bien plus grande profondeur dans l'échantillon, mais les rend également plus difficiles à détecter. Leur résolution latérale est également faible, mais ils sont sensibles au contraste chimique. En effet, plus l'atome considéré est lourd, plus son nombre de protons lui confère la capacité à rétrodiffuser des électrons. Les régions formées d'atomes ayant un numéro atomique élevé apparaîtront alors plus brillantes. Il est cependant important de noter que le contraste dû au relief de l'échantillon sera prépondérant devant celui dû à la nature chimique de la surface.

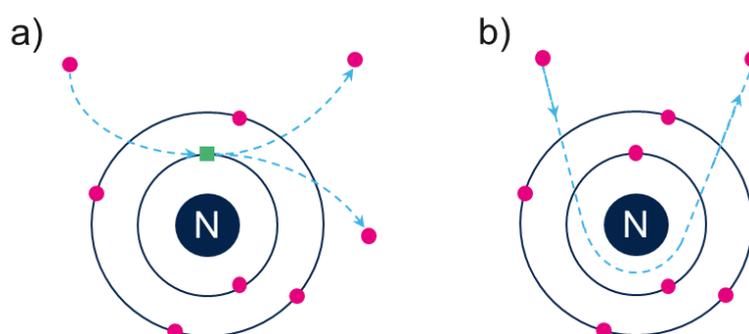


Figure 15 : a) Collision ionisante (inélastique) : émission d'un électron dit secondaire ; b) Collision quasi-élastique : électron rétrodiffusé.⁷⁸

Il existe également d'autres types d'émissions comme les émissions d'Auger et les émissions de photons, qui ne sont généralement pas utilisées dans le cadre de l'imagerie MEB.

Cette méthode de caractérisation se démarque du microscope optique conventionnel grâce à sa résolution jusqu'à 200 fois supérieure (1 nm vs 200 nm) et son grandissement environ 100 fois supérieur (10 000 à 900 000 fois contre 1 500 fois).

Dans le cadre de cette thèse, deux outils différents ont été utilisés pour réaliser des observations au MEB à STMicroelectronics. Le premier MEB est du modèle SEMVISION™ G5 de l'équipementier Applied Materials®, permettant d'incliner la plaque pendant la mesure. Cet équipement permet ainsi d'observer les motifs avec un angle défini. Un second MEB a également été utilisé pour réaliser les observations en coupe après clivage de l'échantillon. Il s'agit alors du modèle 4800™ de l'équipementier Hitachi®.

3.1.1.2 Microscopie électronique en transmission (MET ou TEM)

L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour « Transmission Electron Microscopy ») utilise un canon à électrons, des lentilles magnétiques et un dispositif de détection (Figure 16)⁷⁹. Lors du fonctionnement de l'équipement, un échantillon très mince est exposé à un faisceau d'électrons (qui est perpendiculaire à l'échantillon) et les électrons transmis à travers l'échantillon sont analysés. Pendant cette exposition, de nombreuses interactions, dont une partie a précédemment été introduite, se produisent entre les électrons et le matériau (Figure 16). Cette méthode d'analyse utilise

les électrons transmis à travers l'échantillon. Les interactions entre ces électrons et la matière permettent de créer une image électronique de la surface derrière l'échantillon. Cette image électronique est projetée sur un écran fluorescent pour former une image optique avec une résolution de l'ordre de l'angström. Les lentilles magnétiques servent à concentrer le faisceau sur l'échantillon et à agrandir l'image électronique obtenue avant la projection sur le dispositif de détection. Les images TEM apportent généralement une bien meilleure résolution spatiale que les images MEB, mais présentent l'inconvénient de ne pouvoir être prises que sur des couches minces. Il est donc nécessaire de réaliser ces mesures sur lamelles et non sur plaques complètes.

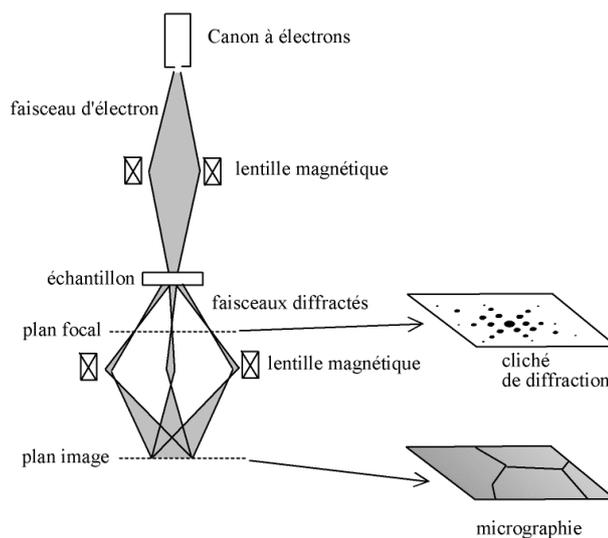


Figure 16 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement du TEM.

Les images TEM présentées dans cette thèse ont été fournies par une équipe spécialisée au sein de STMicroelectronics. Ces images ont été produites par un équipement de type Tecnai Osiris™ de ThermoFisher Scientific®. Elles ont été fournies avec une analyse complémentaire en spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (appelée EDS ou EDX en anglais pour « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy »), permettant d'apporter une analyse élémentaire à ces images TEM. Nous décrivons cette technique dans la partie II.3.2.1.

3.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM en anglais pour « Atomic Force Microscopy ») se définit comme une technique de profilométrie mécanique capable de réaliser des images de la topographie des surfaces avec une résolution nanométrique et de quantifier la rugosité de la surface de l'échantillon jusqu'à l'échelle de l'angström^{80,81}. Son schéma de fonctionnement est illustré sur la Figure 17 ci-dessous :

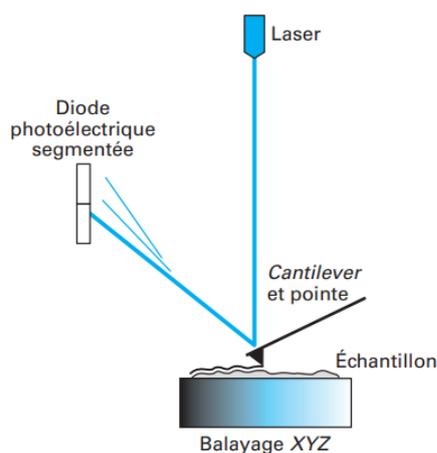


Figure 17 : Schéma illustrant le principe de l'AFM.

Lors du fonctionnement de l'AFM, la pointe, dont le rayon de courbure est de dimension approchant 100 nm, est approchée de la surface du matériau. Des interactions répulsives et attractives vont alors la dévier, entraînant également un mouvement du levier. Le faisceau du laser réfléchi sur le levier est alors dévié et n'impacte plus le quadrant de photodiode en son centre. Les photodiodes ne reçoivent plus la même quantité d'énergie et la tension lue est différente d'une diode à l'autre, ce qui permet d'obtenir l'information de topographie correspondante. En scannant l'échantillon dans son ensemble, il est ainsi possible de le cartographier.

Il existe deux principaux modes de fonctionnement du microscope à force atomique :

- Le mode contact dans lequel la pointe est en « appui » sur la surface de l'échantillon. Dans ce cas, les changements de reliefs repoussent ou attirent la pointe. Ce mode entraîne l'usure rapide de l'échantillon et de la pointe à cause de l'appui permanent et est donc peu employé.
- Le mode tapping dans lequel le contact est intermittent. Il consiste à faire osciller le levier et donc la pointe à sa fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation est constante jusqu'à ce que la pointe interagisse avec la surface du matériau. Ce changement d'amplitude permet alors de suivre la topographie. Ce mode présente l'avantage de préserver la pointe et l'état de surface du matériau analysé.

Cette technique permet de fournir plusieurs paramètres liés à la rugosité de la surface. Le premier paramètre est appelé R_q ou RMS (pour Root Mean Square), il correspond à la moyenne quadratique de rugosité sur l'échantillon. Il s'agit de l'indicateur le plus utilisé pour fournir une valeur cohérente de la rugosité moyenne de l'échantillon. On utilise également parfois le paramètre R_a qui correspond à la valeur moyenne de la rugosité de l'échantillon. Enfin, un paramètre généralement vérifié lors de mesures AFM est le R_{max} . Cette valeur correspond à la différence entre les hauteurs maximale et minimale observées sur l'échantillon. Le R_{max} est notamment pertinent pour vérifier la cohérence de la mesure réalisée. Si cette valeur n'est pas du bon ordre de grandeur, on peut identifier rapidement un problème de mesure (mesure involontaire d'un motif, présence d'un défaut anormal sur l'échantillon...). Les mesures AFM produites pendant cette thèse ont été réalisées au sein du LTM avec un équipement Dimension ICON™ de Bruker®.

En résumé, ces trois techniques de caractérisations physiques permettent de visualiser la morphologie des profils de gravure après exposition à un plasma. Elles présentent l'avantage d'être non destructives (bien que nécessitant un clivage pour le TEM et l'AFM), et offrent des résolutions très intéressantes pour

décrire les structures à l'échelle nanométrique. Pour compléter ces mesures, il est en revanche nécessaire d'apporter une analyse chimique, afin de comprendre les interactions permettant de former ces structures. Nous allons maintenant décrire les techniques utilisées dans le cadre de cette thèse pour réaliser ces analyses chimiques.

3.2 Analyses chimiques des surfaces

Les méthodes décrites dans cette section permettent d'analyser la nature chimique des structures étudiées. La nature du matériau étudié étant complexe, son exposition à un plasma pendant sa gravure produit des réactions très variées. Plusieurs techniques peuvent ainsi être utilisées pour appréhender les phénomènes majoritaires du procédé étudié.

3.2.1 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS)

L'EDX est un outil analytique qui peut être couplé avec plusieurs applications, dont les techniques de microscopie MEB ou TEM. Dans notre cas, nous avons utilisé cette technique en complément du TEM, comme expliqué dans la section précédente.

Les techniques de microscopies électroniques utilisent un faisceau d'électrons incident pour sonder la surface, qui génère une émission d'électrons secondaires. Lorsqu'un électron situé proche du noyau est éjecté pendant l'analyse, un électron situé en périphérie du nuage électronique vient combler le trou par relaxation (comme illustré en Figure 18). Ce phénomène déclenche ainsi l'émission d'un photon dans la gamme des rayons X, dont l'énergie est propre à la nature de l'élément excité. En collectant ce rayonnement X à travers un collimateur, nous obtenons un spectre de pics identifiés en fonction de l'énergie des photons récupérés et d'intensité proportionnelle à la concentration élémentaire. Il nous est alors possible d'identifier la nature chimique de la zone observée et d'en extraire sa composition élémentaire.

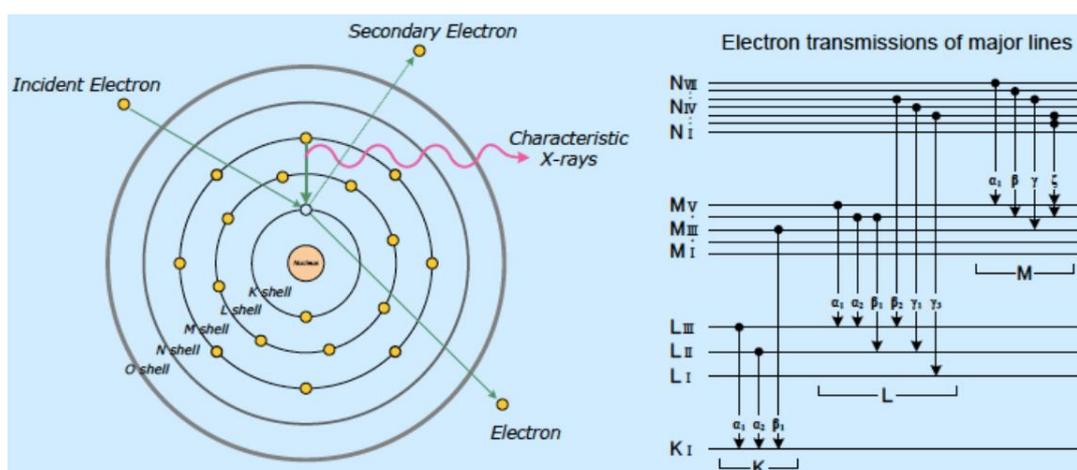


Figure 18 : Représentation illustrant le phénomène de relaxation responsable de l'émission de photons et les niveaux électroniques associés. ⁷⁸

Dans notre cas, cette analyse spectrale a été associée aux observations TEM pour déterminer les compositions élémentaires des motifs après gravure. On appelle alors cette technique TEM-EDX, car ces deux analyses sont réalisées sur le même équipement Tecnai Osiris™ de ThermoFisher Scientific®.

Cette technique est précieuse pour identifier une éventuelle diffusion des radicaux du plasma sous le masque de résine ou encore pour connaître la nature chimique des couches de passivation qui se forment sur les flancs des motifs. Cependant, l'analyse proposée n'est pas précise quantitativement et n'apporte que peu d'informations sur la nature des liaisons chimiques formées au sein de la structure d'étude. De plus, cette technique ne permet pas la détection d'atomes d'hydrogène ou d'hélium, les plus petits éléments du tableau périodique. Ceux-ci ne comportent en effet qu'un niveau électronique ce qui rend impossible le phénomène de relaxation décrit précédemment, à l'origine de l'émission d'un photon de la gamme des rayons X. En cas d'utilisation d'un plasma composé d'atomes d'hydrogène, l'EDX ne peut donc pas identifier une éventuelle diffusion de cet élément dans la structure pendant la gravure. Pour compléter cette analyse, nous avons alors choisi d'utiliser la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol permettant de repérer les atomes d'hydrogène.

3.2.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Cette technique utilise à la fois la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS en anglais pour « Secondary Ion Mass Spectrometry ») et l'analyse de temps de vol (ToF en anglais pour « Time of Flight »), ainsi appelée ToF-SIMS.

Le ToF-SIMS est une technique de caractérisation destructive sous ultraviolet reposant sur la pulvérisation d'un film à l'aide d'ions monoatomiques (Cs^+ , Bi^+ , Ar^+), biatomiques (O_2^+) ou d'amas polyatomiques chargés (C_{60})⁸². Lorsque le canon ionique est allumé, les ions émis sont dirigés vers la surface de l'échantillon afin de la pulvériser. La pulvérisation de la surface permet l'extraction d'atomes et molécules ionisées ou non. On collecte ensuite les particules ionisées, qui arrivent au détecteur avec une vitesse inversement proportionnelle à la racine carrée de leur masse.

Il existe différents types d'équipements utilisés pour la spectrométrie à ions secondaires. Dans le cadre de nos études, nous avons utilisé le spectromètre à temps de vol. Dans ce mode, le faisceau primaire est généré sous forme de pulses courts. Le détecteur enregistre la totalité des ions secondaires qu'il reçoit en fonction du temps, et chaque salve de pulvérisation génère une collection d'ions qui lui est attribuée. Il est alors possible de calibrer l'équipement pour pouvoir calculer les masses des ions détectés et identifier les éléments correspondants.

Les analyses ToF-SIMS réalisées dans le cadre de cette thèse ont été faites par une équipe spécialisée de STMicroelectronics. L'équipement employé pour ces analyses est le ToF-SIMS 5TM du fabricant IONTOF GmbH® équipé d'un canon Césium.

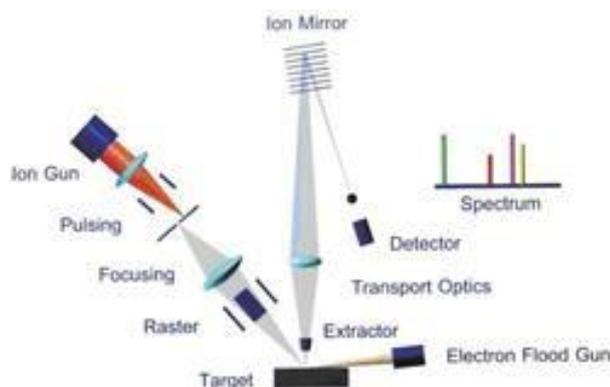


Figure 19 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement du ToF-SIMS.⁸³

Ces analyses ont été réalisées après une gravure partielle du QF, en sondant le fond du motif de gravure tel que représenté sur la Figure 20. De cette manière, il est possible de mesurer l'évolution de la présence de plusieurs éléments ou liaisons en fonction de la profondeur sondée après que le QF ait été exposé au plasma.

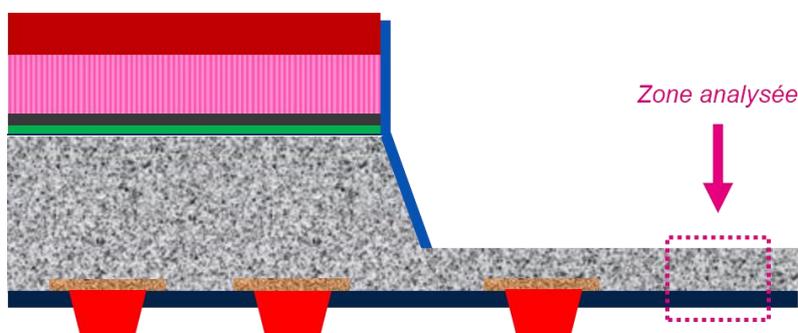


Figure 20: Schéma représentant la zone analysée par ToF-SIMS après gravure partielle.

Cette analyse de masses atomiques permet alors de détecter les atomes d'hydrogène et ainsi repérer une éventuelle diffusion de cet élément dans le QF après une exposition à un plasma contenant de l'hydrogène. De manière générale, nous avons utilisé cette technique pour suivre l'évolution des éléments principaux du QF et les agents graveurs : plomb et soufre présents dans les QD, carbone dans la matrice organique et les autres éléments présents dans le plasma.

Cette technique est utile pour suivre l'évolution de la concentration des éléments dans une couche, ce qui est particulièrement pertinent pour repérer les modifications apportées par un plasma. Cependant, il peut être utile de compléter ces mesures par une technique apportant des informations quantitatives précises et fournissant des informations sur les liaisons créées en surface. Nous avons alors utilisé la spectroscopie de photoélectrons induite par rayon X (XPS) pour réaliser ces mesures complémentaires.

3.2.3 Spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induite par rayon X (en anglais XPS pour « X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique de surface visant à caractériser l'état chimique (environnement de liaisons + composition chimique) du matériau d'étude⁸⁴⁻⁸⁶. Son principe de fonctionnement est basé sur l'effet photoélectrique, découvert par Hertz en 1887 puis expliqué par Einstein en 1905⁸⁷. Soumis à un rayonnement électromagnétique, les atomes de l'échantillon peuvent s'ioniser et libérer des électrons de

cœur ayant une empreinte énergétique caractéristique de l'élément photoexcité. En optant pour une source d'émission X, l'énergie des photons incidents ($\sim 1,5$ keV) est suffisante pour que les électrons puissent s'échapper de la surface avant d'être collectés puis analysés par un spectromètre. En s'appuyant sur le modèle classique de la théorie des bandes présenté en Figure 21, l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ entraîne l'éjection d'un électron d'un niveau lié de l'atome considéré. Par transfert énergétique, cet électron libre dispose d'une énergie cinétique : $E_C = h\nu - E_L - \Phi_{\text{spec}}$, avec E_L l'énergie de liaison de l'électron (« BE » pour Binding Energy en anglais) lié et Φ_{spec} le travail de sortie du spectromètre, valeur connue et caractéristique de l'appareil de mesure.

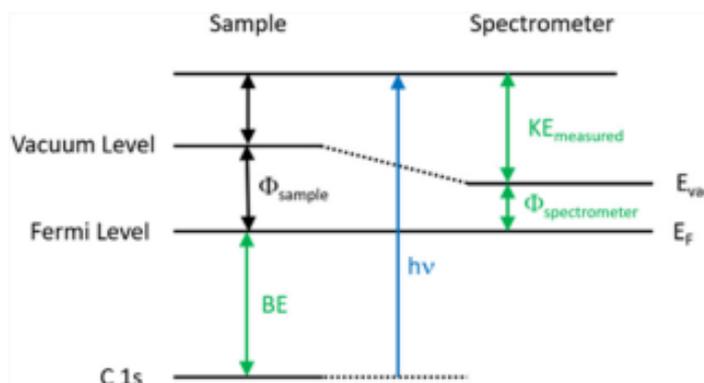


Figure 21: Diagramme de niveaux d'énergie, représentant l'éjection d'un électron de la liaison C1s par un photon d'énergie $h\nu$ et dont l'énergie cinétique (KE pour Kinetic Energy) est mesurable par un spectromètre.

Ces énergies cinétiques sont mesurées par un analyseur hémisphérique concentrique (schématisé en Figure 22), qui est en fait un condensateur hémisphérique aux bornes duquel on applique une différence de potentiel générant des lignes de champs entre les hémisphères interne et externe. Ce dispositif disperse en sortie les électrons selon leur énergie cinétique à l'entrée. En particulier, l'énergie cinétique des électrons transmis sur la trajectoire centrale est dite énergie de passage E_P . Cette énergie de passage conditionne la résolution énergétique de l'analyseur, qui elle-même influe sur la résolution énergétique de l'analyse XPS. En pratique, les électrons sont retardés à l'entrée de l'analyseur jusqu'à l'énergie de passage, ce qui garantit une résolution en énergie constante lors de l'analyse. En positionnant derrière l'analyseur un compteur d'électrons, nous obtenons finalement un spectre exprimé en fonction de l'énergie de liaison des électrons collectés ($E_L = h\nu - E_C - \Phi_{\text{spec}}$), caractéristique de l'identité chimique de l'échantillon étudié.

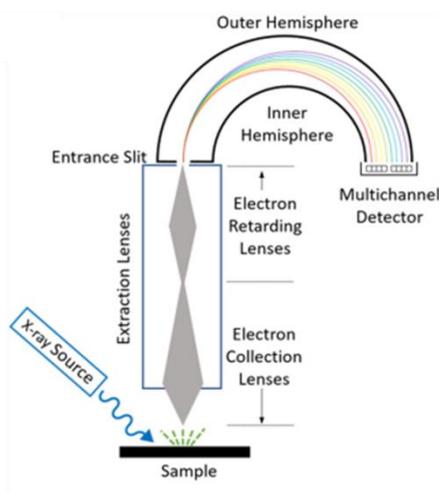


Figure 22: Schéma représentatif des différents composants d'un analyseur XPS.

Une fois ce spectre XPS mesuré, il faut alors analyser les différentes contributions. Selon les orbitales que forme l'élément mesuré, un spectre XPS unique est affiché. Les orbitales de type s forment alors un simple pic et les autres orbitales peuvent former un doublet de pics en raison du couplage spin-orbite, c'est-à-dire de l'interaction entre les moments angulaires orbital (l) et de spin (s) de l'électron. Notons que, pour un même niveau électronique d'un élément, le décalage en énergie entre les deux composantes du doublet est constant et caractéristique de l'atome émetteur. Le rapport de leurs aires sous la courbe est aussi fixé et lié au taux d'occupation électronique des niveaux de cœur considérés. Pour faciliter l'identification de chaque contribution, des livres de référence ont été élaborés, annexant chaque pic caractéristique des orbitales de chaque élément⁸⁸.

L'énergie de liaison qui est caractéristique de l'élément peut être légèrement influencée par l'environnement chimique de celui-ci. Cette influence peut se traduire par une variation de l'énergie de liaison pouvant atteindre quelques eV. Ce phénomène appelé déplacement chimique permet d'obtenir des informations sur le type de liaisons présentes dans le matériau. Si l'élément dont est extrait l'électron est lié à un élément plus électronégatif, l'énergie de liaison mesurée sera décalée vers une valeur supérieure, et inversement. Grâce à cette propriété, l'XPS permet une analyse de l'environnement chimique dans laquelle évolue l'élément étudié.

De plus, il est possible de quantifier les éléments présents à la surface de l'échantillon à partir de l'aire des pics mesurés. Plusieurs méthodes de calibration existent alors pour cela. Nous avons utilisé la méthode utilisant le facteur de Scofield⁸⁹. Ce facteur est un coefficient de photoémission propre à chaque élément qui introduit la relation de proportionnalité suivante pour un élément X :

$$A_X = n_X \cdot t \cdot \lambda \cdot S_X$$

Où A_X correspond à l'aire du pic de l'élément X, n_X le nombre d'atomes de l'élément, t est la fonction de transmission du spectromètre, λ le libre parcours moyen des électrons et S_X le facteur de Scofield de l'élément. Les coefficients t et λ sont propres à l'appareil de mesure et calculés par un logiciel de traitement dédié. A partir de cette relation, il est possible d'obtenir une concentration relative de l'élément X par rapport aux autres éléments avec une précision d'environ 5%. En pratique, l'aire des pics est mesurée après avoir placé une ligne de base permettant d'extraire la contribution du fond continu (lié aux électrons ayant subi des collisions inélastiques à l'intérieur du matériau). Chaque pic est ensuite décomposé en une ou plusieurs enveloppes représentant différentes contributions selon l'environnement chimique de l'élément et les possibles contraintes liées au dédoublement de certains pics en raison du couplage spin-orbite. Le logiciel de traitement utilisé permet de réaliser ces décompositions et calculer les aires correspondantes à chaque enveloppe. Les différents facteurs de Scofield étant présents dans la base de données du logiciel, celui-ci permet alors de calculer le pourcentage atomique de chaque élément analysé sur l'échantillon. En se basant sur la littérature, on peut alors associer chaque enveloppe à une liaison spécifique. Pour cela, des bases de données sont disponibles pour aider à l'attribution de pics. Un exemple de décomposition de pics en plusieurs contributions est illustré en Figure 23 ci-dessous dans le cas du Plomb qui nous intéresse.

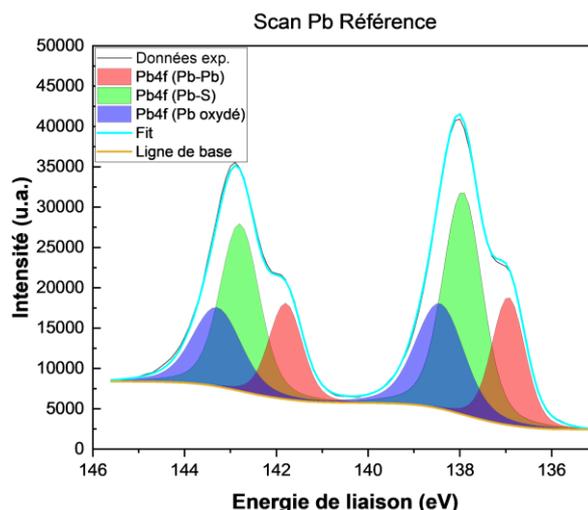


Figure 23 : Décomposition des pics $Pb4f_{7/2}$ et $Pb4f_{5/2}$ en plusieurs contributions.

Il faut cependant être prudent lors de l'attribution de pics XPS. Différentes perturbations du signal peuvent apparaître pour de multiples causes. L'utilisation d'une source non monochromatique peut faire apparaître des pics satellites ou autres modifications du signal pouvant être trompeurs (shakeup, multiplet splitting...). L'apparition de charges positives à la surface pendant la mesure peut également avoir lieu lorsque le matériau étudié est isolant. L'analyse d'une surface rugueuse peut également entraîner un élargissement des pics. La plupart de ces perturbations peuvent être réduites par des outils spécifiques, mais il est crucial d'en être averti pour prendre le recul nécessaire à une identification cohérente des pics.

Dans notre cas, des charges positives apparaissaient à la surface après environ 30 minutes d'analyse. Ces charges se forment généralement lorsque le matériau est trop isolant pour que les électrons de cœur émis pendant l'analyse soient remplacés rapidement. Des lacunes positives (trous) se forment alors, ce qui ralentit les photoélectrons émis (les charges positives attirent les électrons). Les énergies de liaisons sont faussement augmentées par ce phénomène, et l'information obtenue est biaisée. Pour réduire ce phénomène, on utilise généralement le « flood gun », qui consiste à envoyer des électrons à faible énergie vers la surface sondée pour combler rapidement les charges formées. L'utilisation du flood gun a ainsi permis de s'affranchir de ce problème, et des spectres de vérification ont été réalisés avant et après mesure pour s'assurer que le signal n'ait pas été modifié en cours de mesure par l'apparition de ces charges.

Les mesures XPS ont été réalisées au LTM sur un équipement Theta 300™ de la société Thermo-Fisher®. Celui-ci est directement relié au cluster de gravure via une connexion sous vide, ce qui permet une analyse dans des conditions quasi in-situ des échantillons après gravure. Les rayons X sont produits par une anode d'aluminium et correspondent à la raie K_{α} possédant une énergie de 1486,6 eV. Après être passé par un monochromateur, la taille du faisceau est de 400 μm . Les électrons émis par l'interaction du faisceau avec le matériau sont distribués selon différents angles. La spécificité du module Theta 300™ est qu'il permet de détecter tous les photoélectrons émis avec des angles compris entre 20° et 80° par rapport à la normale à la surface. Deux modes de fonctionnement sont possibles : un mode standard dans lequel le signal reçu sur les lignes de pixels du détecteur 2D est sommé pour obtenir un signal moyen et la composition moyenne du matériau sur la profondeur analysée (de l'ordre de 10 nm) ; et un mode angulaire où 8 angles compris entre 23.75° et 76.75° sont analysés. Ce dernier mode permet

d'obtenir un profil de la composition en profondeur du matériau, et n'a peu été utilisé lors de ces travaux. L'énergie de passage choisie était de 60 eV et le pas de mesure de 0.1 eV. Le temps de passage est fixé à 500 ms. Le module Theta 300™ est également équipé d'un flood gun permettant la neutralisation des charges, et d'un canon à ions Ar permettant de pulvériser la surface sondée avant mesure. Celui-ci a d'ailleurs été utilisé pour éliminer localement une partie de la couche d'encapsulation située au-dessus du QF, pour pouvoir réaliser une mesure du QF avant de l'exposer à un plasma dans le réacteur de gravure. Le logiciel Advantage™ fourni par l'équipementier et intégrant les caractéristiques de l'équipement a enfin été utilisé pour l'analyse et l'identification des pics.

L'ensemble de ces techniques d'analyses chimiques nous ont ainsi permis d'étudier les mécanismes entrant en jeu lors de l'interaction entre le QF et différents plasmas. Ces analyses ont constitué l'essentiel de ces travaux de thèse car permettant d'apporter une compréhension plus fondamentale sur le procédé étudié. Une partie des travaux de thèse s'est ensuite tournée autour de l'impact de la gravure plasma sur les propriétés électro-optiques du dispositif final. Les méthodes utilisées pour cette étude seront détaillées dans le chapitre correspondant. Nous allons maintenant décrire la première étude réalisée dans le cadre de cette thèse, qui consistait à expérimenter plusieurs chimies de plasma pour réaliser la gravure du QF.

Chapitre 3. Etude de chimies de gravure pertinentes pour la structuration du QF

Ce chapitre représente le cœur de cette thèse et consiste à étudier plusieurs chimies (et conditions opératoires) de plasmas permettant la gravure efficace du matériau QF à base de boîtes quantiques. On appelle chimie de gravure le mélange de différents gaz réactifs introduits dans le réacteur pour former le plasma. La première partie de ce chapitre vise à détailler les différentes chimies étudiées, en précisant leurs avantages et inconvénients respectifs. Cette première partie s'appuiera sur des analyses morphologiques permettant de faire un tri dans les nombreuses chimies possibles en fonction des vitesses et des profils de gravure. Nous poursuivrons cette étude par des analyses chimiques de surface pour les chimies les plus prometteuses, permettant d'apporter des informations complémentaires quant à l'interaction entre le plasma et le QF lors du procédé de gravure. Nous pourrions alors proposer des conditions de gravure qui nous paraissent pertinentes pour graver le QF.

1. Analyses morphologiques des profils de gravure dans diverses chimies de plasma

Cette première partie vise à explorer de multiples gaz disponibles sur notre réacteur de gravure plasma, afin de cibler de potentielles chimies prometteuses pour la gravure du QF.

1.1 Chimies de gravure utilisées

On utilise généralement au moins deux gaz différents pour générer un plasma adapté à la gravure des matériaux courants. Un premier gaz rare, typiquement de l'Ar, est souvent utilisé pour faciliter le déclenchement du plasma et produire une quantité importante d'ions dans le plasma. De manière complémentaire, on le mélange avec des gaz réactifs pour que le plasma réagisse chimiquement et sélectivement avec la surface à graver. Dans le cas d'un nouveau matériau comme le QF, il convient de tester le plus de chimies réactives possibles.

1.1.1 Gaz rares

Les gaz rares sont utilisés pour diluer les gaz réactifs typiquement utilisés en gravure par plasma pour plusieurs raisons. La première est que la plupart des gaz de gravure (Cl_2 , HBr, CF_4 ...) sont très fortement électronégatifs. Le plasma étant électriquement neutre, la formation d'ions négatifs se fait au détriment de la densité d'électrons avec deux conséquences : l'amorçage du plasma (qui repose sur les électrons) est plus aléatoire dans les gaz électronégatifs, et le flux d'ions positifs qui bombarde les surfaces est plus faible (car la densité d'ions positifs mais surtout leur vitesse de Bohm⁹⁰ à l'entrée dans la gaine est plus petite en présence d'ions négatifs). Ce plus faible flux ionique n'est pas avantageux pour la gravure anisotrope par plasma et il est donc intéressant de diluer les gaz réactifs dans des gaz rares pour rendre le plasma moins électronégatif. Parmi ceux-ci, l'Argon (Ar) et l'Hélium (He) sont les plus utilisés de par leur stabilité et disponibilité. L'argon présente plusieurs avantages : son énergie d'ionisation est plus faible que celle de l'He (15.8 eV contre 24.6 eV) menant à un taux d'ionisation et donc un flux ionique plus important. De plus, l'Ar est plus lourd que l'He et permet de bombarder la surface plus énergétiquement, ce qui favorise une forte vitesse de gravure. En revanche l'He peut être intéressant lorsque l'on recherche une bonne sélectivité de gravure car sa faible masse limite la pulvérisation des matériaux. Nous avons dans un premier temps réalisé nos études avec de l'Argon, en établissant le flux de ce gaz à 50% des gaz entrants. Nous avons expérimenté le remplacement de l'Ar par de l'He, mais ceci n'a pas montré de résultats concluants (Figure 24). Pour cette étude, nous avons utilisé un plasma composé de 50% d'Ar ou d'He, complété de 35% d' H_2 et de 15% de N_2 . Ce type de plasma sera étudié plus en détail dans la suite de ce chapitre, et a été utilisé ici à titre de référence pour comparer l'effet de l'Ar et de l'He sur les propriétés de gravure. La vitesse de gravure est plus faible en utilisant de l'Hélium pour les raisons expliquées précédemment. En calculant la vitesse de gravure à partir des coupes TEM (mesurant l'épaisseur gravée) et en connaissant le temps de gravure, on obtient une vitesse de gravure proche de $210 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la recette utilisant de l'Ar et $160 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la recette utilisant l'He. Une forte vitesse de gravure est généralement avantageuse dans l'industrie car cela réduit le temps de production. De plus,

on observe également des flancs de gravure plus rugueux en utilisant de l'He, et une plus forte érosion du masque de gravure.

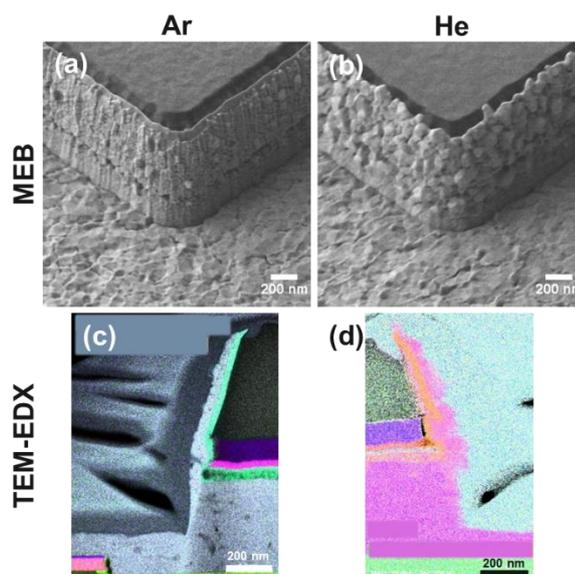


Figure 24 : Profils de gravure générés par des plasmas composés de 35% d'H₂, 15% de N₂ et 50% d'Ar (a, c) ou 50% d'He (b, d). Profils de gravure obtenus par MEB incliné (a, b) et TEM-EDX (c, d). Toutes les échelles ont été fixées à 200 nm.

Notons enfin que le choix de l'argon est judicieux car il est aussi généralement moins cher et présente moins de risques liés à son approvisionnement de manière durable que l'He⁹¹. La production d'He est en effet fortement liée à l'extraction de gaz naturel, ressource fossile qui pourrait voir son extraction diminuer dans les décennies à venir, alors que l'Ar est produit à partir de l'air (élément naturellement présent dans l'atmosphère).

Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons décidé d'utiliser l'Ar dans nos procédés de gravure. Ainsi, l'ensemble des chimies évoquées dans la suite de ce manuscrit comportent 50% d'Ar.

1.1.2 Gaz réactifs

Le choix des gaz réactifs en gravure par plasma repose sur un critère simple : la dissociation du gaz par impact électronique doit former des radicaux réactifs (Cl, Br, F...) qui vont réagir chimiquement avec le matériau à graver et mener à la formation de produits de gravure volatils (par exemple SiCl₄ dans la gravure du silicium par Cl₂). Ces produits de gravure vont quitter la surface, souvent avec l'assistance du bombardement ionique, pour être pompés hors du réacteur menant ainsi à la gravure du substrat. Dans certains cas, il est possible de trouver des chimies de gravure qui réagissent *sélectivement* avec le matériau à graver, c'est-à-dire qu'ils n'attaqueront pas (ou peu) le masque ni la sous couche. Si cela n'est pas le cas et si la sélectivité est un critère important du procédé il faudra typiquement ajouter un second gaz réactif qui aura pour but de produire des radicaux qui vont polymériser sélectivement sur le masque et la sous couche (freinant ou bloquant ainsi leur gravure) mais pas sur le matériau à graver.

Dans notre cas d'un matériau dont la gravure n'a pas été étudiée, nous avons donc commencé par identifier les gaz pouvant être utilisés pour graver efficacement le QF. Pour cela, nous avons réalisé des gravures partielles (voir Chapitre 2) du QF en utilisant différents gaz pour générer un plasma réactif : Cl₂, HBr, CF₄ et H₂ sont étudiés dans un premier temps.

On utilise plusieurs critères pour juger de la bonne efficacité d'une chimie de gravure. On regarde dans un premier temps la vitesse de gravure, synonyme de réactivité du plasma avec la surface. En effet, un plasma favorisant la création d'espèces volatiles avec la surface à graver montrera une forte vitesse de gravure, alors qu'un plasma n'étant pas favorable à la gravure du matériau montrera une plus faible vitesse de gravure. Un second paramètre observé est le profil de gravure. Celui-ci doit être conforme au cahier des charges et montrer un flanc de gravure vertical : on parle alors de gravure anisotrope puisque cette dernière a lieu uniquement dans la direction verticale, reproduisant ainsi fidèlement les dessins du masque dans le matériau gravé.

1.2 Vitesses de gravure

1.2.1 Méthode de calcul

Une vitesse de gravure est calculée simplement en mesurant l'épaisseur gravée après un temps de gravure connu. Pour ces mesures, on réalise une gravure partielle du QF, en choisissant un temps de gravure permettant de conserver entre 20% et 60% de l'épaisseur initiale de QF après gravure. Pour vérifier qu'une épaisseur convenable de QF a été gravée, nous réalisons des images MEB en coupe vue de côté. On peut alors mesurer l'épaisseur restante et l'épaisseur initiale non gravée sous le masque, ce qui permet de calculer l'épaisseur gravée. En divisant l'épaisseur gravée par le temps de gravure, on obtient finalement la vitesse de gravure. Sur la Figure 25, on peut par exemple calculer l'épaisseur gravée ($433 \text{ nm} - 241 \text{ nm} = 192 \text{ nm}$), puis en déduire la vitesse de gravure (VG), connaissant le temps de gravure appliqué (40s) : $VG = \frac{192 \text{ nm}}{40 \text{ s}} = 4.8 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} = 288 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$

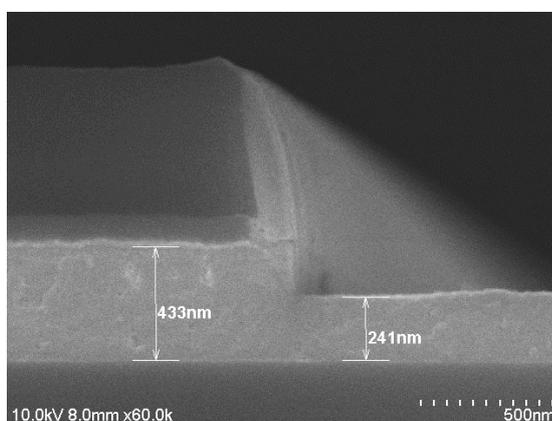


Figure 25 : Exemple d'une image MEB en coupe vue de côté.

Après avoir trouvé un temps de gravure adéquat, les plaques gravées sont envoyées à l'équipe de caractérisation de STMicroelectronics pour que des analyses TEM-EDX soient réalisées. Les images TEM sont plus précises que celles réalisées en MEB, nous utilisons ainsi la même méthode pour calculer les vitesses de gravure de manière plus précise à partir des images TEM.

Cependant, il existe de nombreuses incertitudes liées aux mesures des différentes épaisseurs permettant le calcul des vitesses de gravure. La prochaine section détaille ainsi l'origine de ces incertitudes et essaie de les quantifier de la manière la plus précise possible. Il reste tout de même important de garder à l'esprit que les vitesses de gravure sont utilisées pour comparer diverses chimies de gravure. On espère donc

obtenir des valeurs judicieuses à titre comparatives plutôt qu'étant véritablement proche de la réalité. Additionnellement, ce paramètre est un rapide indicateur de la réactivité du plasma avec la surface gravée et n'est pas le critère prédominant pour juger de la bonne efficacité d'une gravure. Une estimation de celle-ci peut donc être suffisante dans le cadre de nos études. Nous avons toutefois jugé pertinent d'évoquer les sources d'incertitudes pour clarifier ce point.

1.2.2 Incertitudes

Plusieurs méthodes existent alors pour calculer l'incertitude d'une mesure. On distingue ainsi deux grandes familles d'incertitudes : les incertitudes-types de type A possédant une base statistique, et les incertitudes-types de type B ayant une base probabiliste. Les incertitudes-types de type A nécessitent de réaliser un grand nombre de fois la mesure, et l'écart-type de ces mesures correspond finalement à cette incertitude. Ce type de calcul n'est pas adapté à nos évaluations d'incertitudes, car chaque mesure (TEM notamment) est très coûteuse, ce qui ne permet pas d'obtenir un grand nombre de statistiques. Nous nous sommes donc penchés sur le calcul d'incertitudes-types de type B qui consiste à estimer les incertitudes autour des différentes sources d'erreurs. Ainsi, nous avons dans un premier temps essayé de comprendre quelles pouvaient être les différentes sources d'erreurs lors de nos mesures de vitesse de gravure. La Figure 26 illustre donc plusieurs difficultés possibles pour déterminer une vitesse de gravure à partir d'images TEM.

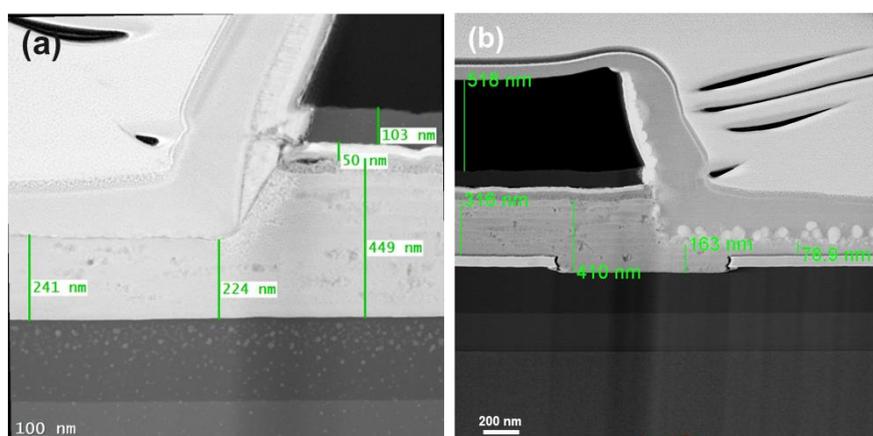


Figure 26 : Exemple d'images TEM permettant le calcul de la vitesse de gravure. Les surfaces résultantes de la gravure peuvent être : (a) Lisses ; (b) Rugueuses.

On peut par exemple voir sur la Figure 26 (a) que proche des flancs de gravure (intersection entre la zone protégée par le masque et la zone gravée), l'épaisseur restante n'est pas la même que plus loin des flancs (224 nm restants comparé à 241 nm restants). Dans ce cas, on retient généralement la valeur correspondant à l'épaisseur la plus éloignée des flancs car la présence des flancs peut modifier localement le comportement de la gravure (lié à la potentielle présence de charges sur le masque ou à la focalisation des ions suite à leur réflexion en incidence rasante sur les flancs pentus...) que l'on ne souhaite pas mesurer dans le cadre de vitesses de gravure.

Une autre difficulté pour mesurer l'épaisseur restante après gravure concerne la rugosité créée par celle-ci en surface (Figure 26 b)). Il est parfois délicat de savoir quelle épaisseur gravée doit être utilisée pour le calcul de vitesse de gravure : doit-on mesurer l'épaisseur entièrement gravée (mesure de l'épaisseur à partir de la partie supérieure de la rugosité), ou plutôt l'épaisseur jusqu'à laquelle le plasma a

partiellement gravé le film (mesure de l'épaisseur à partir du fond de rugosité) ? Nous verrons que cette rugosité peut atteindre une quarantaine de nanomètres, ce choix peut donc exercer une influence importante sur la vitesse de gravure calculée. Lorsqu'une rugosité significative apparaît, nous mesurons alors l'épaisseur non gravée (épaisseur entre la couche du dessous et le fond de la rugosité, mesurée à 163 nm en Figure 26 (b)), puis nous ajoutons la moitié de la rugosité RMS mesurée. De cette manière, nous estimons que l'épaisseur partiellement gravée apparaissant sous forme de nodules a été gravée à hauteur de 50%. Cela permet alors de moyenniser l'épaisseur partiellement gravée par le plasma, ce qui correspond à nos attentes quant au calcul de la vitesse de gravure.

De plus, il n'est pas toujours évident d'être précis sur la délimitation de la zone gravée. On peut voir sur la Figure 26 que l'épaisseur initiale de QF est de 449 nm. La différence de contraste entre le QF et les matériaux de l'électrode supérieure n'est pas toujours claire, et cela ajoute de l'incertitude liée à l'interprétation de l'auteur de la mesure.

Enfin, une dernière incertitude liée à ce calcul repose sur l'épaisseur de QF gravée *avant* que l'étape de gravure dédiée ne commence. Pour rappel, lors de la gravure de l'empilement, on grave d'abord les différentes couches au-dessus du QF, à savoir la couche anti réfléchive et l'électrode supérieure, puis on grave le QF. Ainsi, lorsque l'on commence l'étape de gravure du QF, nous avons déjà gravé les couches au-dessus et une fine épaisseur de QF, tel que montre l'image MEB en Figure 27. Lors du calcul des vitesses de gravure, il est donc nécessaire de retrancher cette épaisseur précédemment gravée, car nous étudions seulement la vitesse de gravure associée à l'étape de gravure du QF. Il faut donc connaître cette épaisseur de QF précédemment gravée pour obtenir une valeur plus juste de vitesse de gravure, ce qui nécessite une mesure destructive avant la gravure du QF (MEB en coupe vue de côté). Plusieurs détails sont à noter pour comprendre les potentielles variations de profondeur de QF gravée avant son étape de gravure.

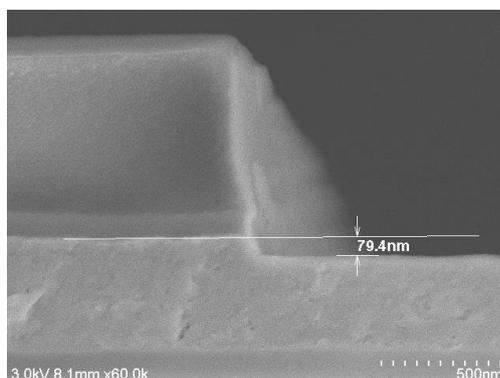


Figure 27 : Image MEB montrant le profil de gravure avant l'étape de gravure du QF.

Dans un premier temps, rappelons que les plaques utilisées sont fournies en lots de 25 plaques. Au sein d'un lot, les plaques ont subi exactement les mêmes étapes et sont donc supposées identiques. En pratique, des différences peuvent exister entre plusieurs plaques d'un même lot, mais ces différences sont marginales et difficilement prévisibles, nous ne nous attarderons donc pas sur ce point. En revanche, des modifications plus significatives peuvent avoir lieu entre deux lots différents, que ce soit autour du QF en lui-même ou autour des matériaux de l'électrode supérieure, dont le développement en cours au sein de ST a provoqué de légères modifications (changement de passivateurs pour l'amélioration de la stabilité du QF, modification de certaines épaisseurs...). Bien que ces modifications restent mineures, il est nécessaire de vérifier qu'il n'y ait pas de changement de comportement lot à lot quant à la gravure du

QF. Pour cette raison, sur les lots utilisés pour calculer les vitesses de gravure, nous avons vérifié la profondeur gravée avant l'étape de QF sur une plaque dédiée, puis nous retranchons cette épaisseur pour le calcul de la vitesse de gravure. Pour identifier d'éventuelles modifications de vitesses de gravure entre différents lots, nous avons également réalisé des gravures partielles avec une recette de référence pour vérifier la correspondance entre les vitesses de gravure de tous les lots.

Le calcul de la vitesse de gravure peut alors se résumer selon l'équation : $VG = \frac{e_T - e_F - e_G}{t}$; où e_T correspond à l'épaisseur totale du QF mesurée sous le masque, e_F correspond à l'épaisseur finale après gravure, e_G est l'épaisseur déjà gravée avant l'étape dédiée à la gravure du QF, et t est le temps de cette étape de gravure.

De cette manière, on peut décomposer le calcul de l'incertitude de la vitesse de gravure VG en plusieurs composantes liées aux différentes mesures d'épaisseur. Le temps de gravure étant fixé sur l'équipement, ce paramètre à une incertitude négligeable. On estime alors les contributions d'incertitudes dominantes pour la mesure de chaque épaisseur :

- La délimitation incertaine entre le QF et l'électrode supérieure sur les images TEM (1) constitue l'incertitude dominante à la mesure d' e_T .
- Deux incertitudes principales sont liées à la mesure de l'épaisseur restante après gravure e_F : celle liée à la non-uniformité d'épaisseurs proche et loin des flancs (2) de gravure, et celle liée à la rugosité de surface (3).
- La non-uniformité entre plusieurs plaques d'un même lot (4) est l'incertitude principale liée à la mesure d' e_G .

On détermine alors les incertitudes-types de type B en posant l'hypothèse statistique gaussienne de répartition des mesures. On estime à 5% la probabilité que la valeur mesurée diffère de plus de 10 nm avec la valeur vraie dans le cadre de l'incertitude (1), de plus de 15 nm dans le cadre des incertitudes (3) et (4) et de plus de 20 nm dans le cadre de l'incertitude (2). L'hypothèse statistique gaussienne nous permet de nous baser sur la loi normale pour calculer les incertitudes-types de type B (notées u_B) de chaque incertitude.

Rappelons que si une variable aléatoire X suit une loi normale (hypothèse gaussienne), alors on écrit $X \sim N(\mu, \sigma^2)$, μ étant son espérance (qui correspond dans notre cas à la valeur vraie) et σ son écart-type (incertitude). La loi normale est la loi de probabilité dont la fonction de répartition est définie par :

$$\phi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{1}{2}((t-\mu)/\sigma)^2} dt \text{ pour tout réel } x.$$

Cette fonction de répartition permet d'obtenir la probabilité qu'une variable de loi normale soit comprise dans un intervalle, ce qui est intéressant pour nos calculs :

$$P(X \in [a, b]) = \phi(b) - \phi(a).$$

Dans le cadre de notre étude, nous cherchons à obtenir des intervalles de confiance à 95% : comme évoqué précédemment, on estime à 5% la probabilité que la valeur mesurée ne diffère pas de plus de Δ avec la valeur vraie. En termes probabilistes, cela donne :

$$P(\mu - \Delta \leq X \leq \mu + \Delta) = 0,95$$

En admettant l'hypothèse gaussienne (les valeurs mesurées sont réparties selon la loi normale), nous avons également, pour $X \sim N(\mu, \sigma^2)$ et selon les lois de probabilité classiques :

$$P(\mu - k\sigma \leq X \leq \mu + k\sigma) = \phi(k) - (1 - \phi(k)) = 2\phi(k) - 1$$

La fonction de répartition ϕ de la loi normale ne permet pas de donner une valeur exacte pour laquelle $2\phi(k) - 1 = 0,95$; mais un tableau de valeurs des quantiles⁹² est couramment utilisé pour donner une approximation de la valeur de k . Ainsi, pour $k \approx 1,96$, on obtient :

$$P(\mu - 1,96\sigma \leq X \leq \mu + 1,96\sigma) \approx 0,95$$

De cette manière, il est alors possible de calculer les écarts-types correspondants à chaque incertitude éeue, selon les estimations données ci-dessus. On obtient alors :

$$u_B = \sigma = \frac{\Delta}{k}$$

Nous obtenons donc dans le cadre de notre étude les incertitudes-types de type B suivantes :

$$u_{B(1)} = \frac{\Delta}{k} = \frac{10 \text{ nm}}{1,96} = 5.1 \text{ nm}$$

$$u_{B(2)} = \frac{\Delta}{k} = \frac{20 \text{ nm}}{1,96} = 10.2 \text{ nm}$$

$$u_{B(3)} = u_{B(4)} = \frac{\Delta}{k} = \frac{15 \text{ nm}}{1,96} = 7.6 \text{ nm}$$

En supposant que chacune de ces incertitudes est indépendante, l'incertitude-type composée de l'épaisseur gravée s'exprime de la manière suivante : $u_C = \sqrt{\sum u_B(G)^2}$

$$\text{Nous obtenons alors : } u_{C(\text{épaisseur gravée})} = \sqrt{u_{B(1)}^2 + u_{B(2)}^2 + u_{B(3)}^2 + u_{B(4)}^2} = 15 \text{ nm}$$

Nous pouvons enfin calculer l'incertitude sur la vitesse de gravure de la manière suivante :

$$u_{B(VG)} = \frac{u_{C(\text{épaisseur gravée})}}{t_{\text{gravure}}} ; t_{\text{gravure}} \text{ étant le temps de gravure appliqué.}$$

Nous séparons deux cas distincts pour limiter cette incertitude. Lorsque la vitesse de gravure est élevée, le temps de gravure appliqué est plus faible pour que nous puissions conserver une épaisseur suffisante de QF après gravure. Dans le cas des gravures dont la vitesse de gravure calculée dépasse les 400 nm.min⁻¹, le temps de gravure appliqué était de 20s, ce qui donne :

$$u_{B(VG \text{ rapide})} = \frac{15 \text{ nm}}{20 \text{ s}} = 45 \text{ nm. min}^{-1}$$

Lorsque la vitesse de gravure est plus lente (vitesse de gravure calculée inférieure à 400 nm.min⁻¹), le temps de gravure appliqué est plus long (40s ou plus), ce qui limite l'incertitude sur la vitesse de gravure. Celui-ci est alors : $u_{B(VG \text{ lente})} = \frac{15 \text{ nm}}{40 \text{ s}} = 22 \text{ nm. min}^{-1}$.

Nous soulignons ainsi que l'incertitude autour de la vitesse de gravure est relativement élevée. Cependant, il reste important d'avoir en tête que le calcul de ces vitesses de gravure est intéressant à valeur comparative. L'objectif est ainsi de pouvoir estimer l'augmentation ou la diminution de la vitesse de gravure lors de la modification des chimies ou conditions de gravure. Nous n'avons donc pas souhaité produire plus d'efforts pour réduire cette incertitude.

1.2.3 Résultats

La Figure 28 illustre les vitesses de gravure calculées pour les différentes chimies étudiées.

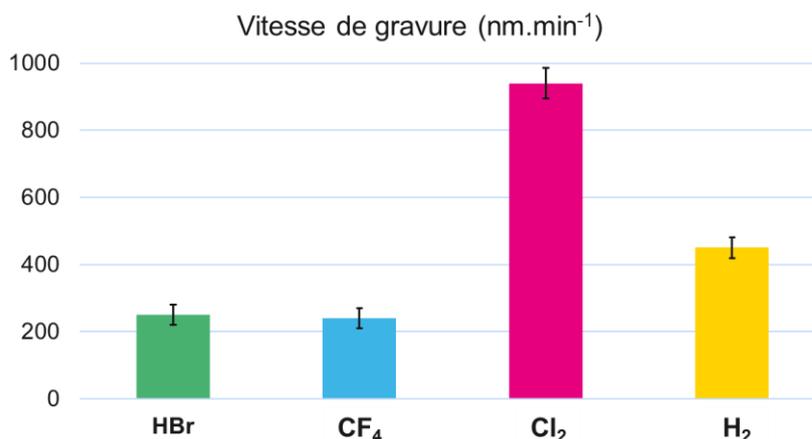


Figure 28 : Vitesses de gravure calculées selon la chimie de gravure utilisée. Valeurs exprimées en nm.min⁻¹. Barres d'incertitudes indiquées sur chaque mesure.

On observe une rapide gravure du QF dans les chimies de plasmas chlorée et hydrogénée, ce qui suggère une forte volatilité des produits de gravure tels que PbCl_x, SCl_x, PbH_x et SH_x. Par opposition, on observe que les chimies de gravure à base de Br et de F produisent une plus faible vitesse de gravure du QF. Ces vitesses de gravure représentent un rapide indicateur de l'interaction entre le plasma et la surface à graver, et une vitesse de gravure élevée est synonyme d'un faible temps de production, ce qui est avantageux en industrie. On retiendra donc que les chimies à base de Cl₂ et de H₂ paraissent plus avantageuses pour graver le QF. Cependant, il est primordial de vérifier que les profils de gravure sont conformes à nos attentes pour identifier d'éventuelles dégradations du matériau d'étude, ce qui équivaldrait à des pertes de propriétés du dispositif final. La prochaine section vise ainsi à étudier les profils de gravure générés par les différentes recettes de gravure.

1.3 Profils de gravure

Pour ces études, nous utilisons le MEB incliné et le TEM-EDX pour vérifier que les profils de gravure soient conformes à nos attentes, et que les radicaux du plasma n'aient pas modifié la composition du matériau QF. La Figure 29 montre les profils de gravure obtenus grâce à ces outils selon la chimie de gravure utilisée.

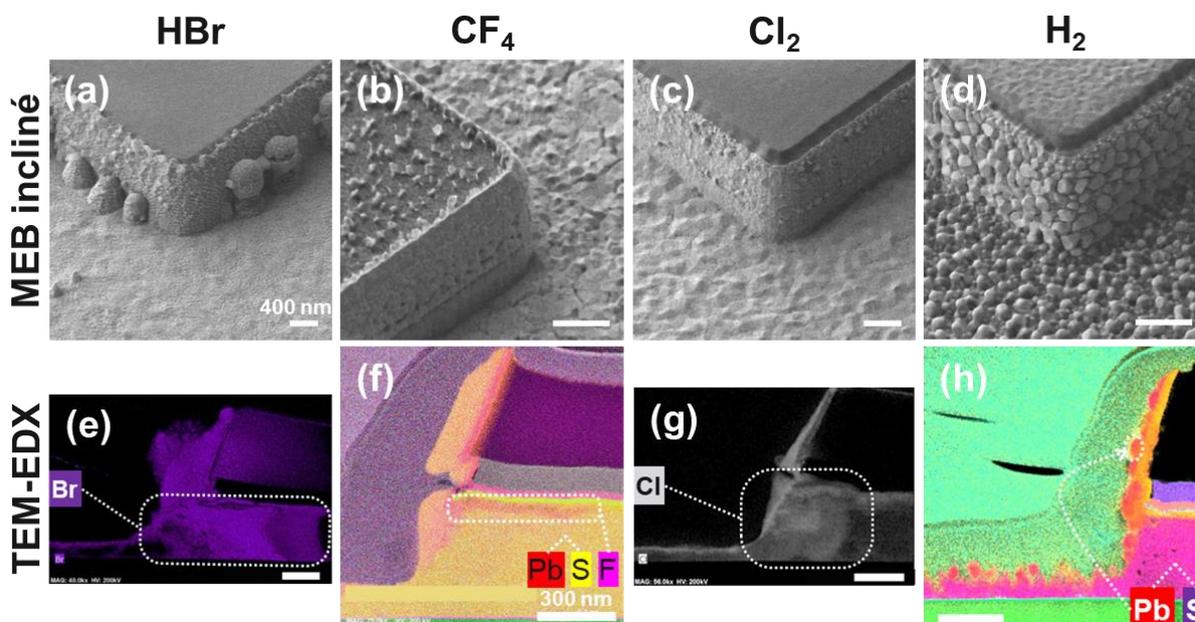


Figure 29 : Profils de gravure obtenus par MEB incliné (a-d) et TEM-EDX (e-h) après gravure partielle utilisant des plasmas de différentes compositions : HBr (a, e), CF₄ (b, f), Cl₂ (c, g), H₂ (d, h). Les échelles sont fixées à 400 nm pour les images MEB, et à 300 nm pour les images prises au TEM-EDX.

Avant de commenter les profils de gravure, il est important de rappeler que la gravure du QF est réalisée après la gravure de l'anti-réfléctif et de l'électrode supérieure, contenant des éléments métalliques. La gravure de ces couches entraîne le redépôt de résidus métalliques non volatils sur les flancs du masque et de ces couches minces. Ce dépôt est particulièrement visible en jaune sur la Figure 29 (h) après gravure du QF par du H₂. Il ne doit pas être confondu avec les couches de passivation formées durant la gravure du QF, apparaissant en rouge (car riche en plomb) sur la même image.

Le profil de gravure du QF après exposition à un plasma HBr montre un flanc de gravure très pentu. Ceci peut être attribué à la formation d'une épaisse couche de « polymères » sur les flancs de gravure, composée principalement de PbBr_x. La création de cette pente favorisée par la formation de polymères suggère une gravure majoritairement physique, lors de laquelle les produits de gravure PbBr_x peu volatils sont pulvérisés de la surface pour se redéposer sur les flancs au lieu de former des espèces volatiles qui seraient pompés hors du réacteur. Cette observation est en accord avec la faible vitesse de gravure observée précédemment, qui illustre déjà la faible réactivité de ce plasma avec la surface. De plus, la Figure 29 (e) montre que les atomes de Brome diffusent aisément dans le QF sous le masque, malgré leur large rayon atomique, ce qui constitue une menace pour l'intégrité du produit final. Par conséquent, la chimie de plasma à base d'HBr ne se présente pas comme un choix favorable pour la structuration du QF.

De manière comparable, les flancs de gravure générés par le plasma à base de CF₄ (Figure 29 (f)) sont très pentus et recouverts d'une épaisse couche de passivation (à la fois sur le masque et sur les flancs des motifs). Ceci s'aligne également avec la faible vitesse de gravure enregistrée précédemment, indiquant que les produits de gravure du Pb et du S à base de fluor sont peu volatils. De plus, la couche de passivation montre la formation d'une structure ressemblant à une corne au-dessus du masque, ce qui suggère une faible sélectivité entre le QF et le masque de résine (la corne étant formée par la passivation déposée sur les flancs du masque en résine avant sa consommation par le plasma). Enfin, la chimie de gravure CF₄ fait également apparaître une légère diffusion du fluor sous le masque, et particulièrement à l'interface entre le QF et l'électrode supérieure contenant des éléments métalliques. Il

n'est pas surprenant que le fluor réagisse fortement avec certains métaux (comme l'Al), ce qui justifie que la diffusion du fluor reste apparente après gravure à l'interface entre le QF et l'électrode supérieure. Ainsi, les plasmas à base de CF_4 ne paraissent pas être un choix optimal pour la gravure du QF.

La Figure 29 (g) montre que la gravure du QF par un plasma Cl_2 entraîne la formation d'une couche de passivation relativement fine qui se traduit par des flancs de gravure plus verticaux. Cela est cohérent avec la forte vitesse de gravure observée, qui suggère la formation de produits de gravure chlorés fortement volatiles, ce qui limite leur redépôt sur les flancs des motifs gravés. De plus, la forte vitesse de gravure liée à cette chimie entraîne un plus faible temps d'exposition aux produits de gravure en comparaison avec les plasmas CF_4 et HBr , ce qui favorise également la formation d'une plus fine couche de passivation. En revanche, bien que la vitesse de gravure et l'anisotropie soient acceptables avec des plasmas à base de Cl_2 , l'image TEM-EDX illustrée en Figure 29 (g) indique une profonde diffusion latérale du chlore dans le QF sous le masque. Cette diffusion de l'agent graveur sur plusieurs centaines de nanomètres, déjà observée à partir d'un plasma HBr , constitue une menace pour les propriétés optiques du produit final. Ce comportement est compréhensible lorsque l'on conçoit que le QF est en fait l'assemblage colloïdal de nanoparticules, entre lesquelles la diffusion de radicaux est favorable. Par opposition, les matériaux bruts tel que le silicium sont beaucoup plus imperméables aux atomes de Cl et de Br. Pour cette raison et malgré les bonnes propriétés morphologiques de la gravure au Cl_2 , il n'est pas possible d'utiliser cette chimie pour la structuration du QF.

En outre, la forte présence de chlore après gravure du QF présente également un risque pour les équipements utilisés pour les étapes suivant la gravure du QF. Une contamination au chlore peut en effet intervenir sur des équipements industriels qui ne sont pas dédiés uniquement au traitement de plaques de QF (notamment l'équipement de gravure humide utilisé pour nettoyer les substrats après la gravure plasma), ce qui nécessiterait le développement d'un protocole dédié pour limiter ce risque, potentiellement coûteux à mettre en place.

Enfin, comme montré sur la Figure 29 (h), les profils de gravure du QF obtenus par gravure dans un plasma H_2 sont de loin les plus anisotropes. Cependant, dans cette chimie, il apparaît une rugosité significative à la fois en fond de motif mais aussi au niveau des flancs de gravure. La couche de passivation formée étant plutôt fine, cela suggère que les produits de gravure formés sont volatiles, ce qui s'aligne avec la forte vitesse de gravure précédemment enregistrée. Cependant, l'incapacité de la technique EDX à détecter l'élément hydrogène rend cette analyse insuffisante pour déterminer une éventuelle diffusion de l'hydrogène dans le QF. Pour cette raison, nous avons utilisé la technique ToF-SIMS, méthode efficace pour sonder la présence d'hydrogène dans un film et pour analyser sa concentration selon la profondeur sondée. La prochaine section s'attachera alors à approfondir l'analyse de cette chimie de plasma hydrogénée, dont la morphologie de gravure affichée est intéressante, mais dont la potentielle diffusion de l'agent graveur reste inconnue bien que fort probable du fait de la petite taille de H.

2. Analyses complémentaires de la gravure du QF dans les plasmas à base d'hydrogène

Le but de cette section est d'approfondir notre compréhension de la gravure du QF par les plasmas H₂. Pour cela, nous utilisons dans un premier temps le ToF-SIMS afin d'identifier une potentielle diffusion de l'hydrogène dans le QF.

2.1 Etude de la diffusion de l'hydrogène dans le QF

Pour réaliser cette analyse, nous utilisons la plaque partiellement gravée dans un plasma H₂, et nous sondons par ToF-SIMS le fond du motif gravé, sur lequel il reste une centaine de nanomètres du matériau QF après exposition au plasma, comme illustré en Figure 30.

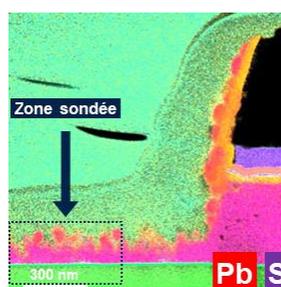


Figure 30 : Image TEM-EDX illustrant la zone étudiée par ToF-SIMS.

On suit alors l'évolution de la concentration de plusieurs espèces en fonction de la profondeur sondée. Nous choisissons ainsi de suivre la concentration des éléments principaux dans le QF : le plomb (Pb) et le soufre (S) provenant des QD, le carbone (C) et les liaisons CN (pour suivre la concentration d'azote N) provenant de la matrice organique, et l'hydrogène (H) pour suivre la concentration de cet atome graveur. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 31 ci-dessous.

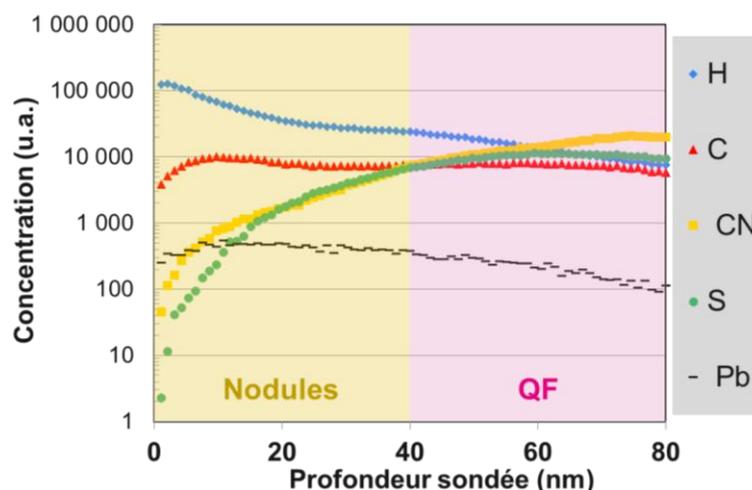


Figure 31 : Evolution de la concentration de plusieurs espèces présentes dans le QF après gravure H₂ selon l'épaisseur sondée par ToF-SIMS.

Le profil de concentration de l'élément hydrogène montre une diminution constante à travers le QF restant, ce qui signifie que les atomes d'H peuvent diffuser profondément dans le film pendant l'étape de gravure, comme observé précédemment avec des atomes halogènes. On peut également remarquer que les nodules observés en image MEB sont déplétés en soufre et en azote (que l'on suit à travers les liaisons CN), tout en étant riches en plomb et en hydrogène. L'azote est présent dans la matrice organique, qui permet de lier entre elles les boîtes quantiques et conférant une stabilité convenable au film. Cette déplétion de l'azote, accompagnée de la légère déplétion du carbone en surface, suggère une déstabilisation de la matrice organique du QF, qui s'ajoute à une modification de la stœchiométrie des QD, déplétés en soufre. Ceci peut se justifier par la création favorable d'espèces volatiles (H_2S , $CH_x...$) à partir des atomes hydrogènes avec les atomes de soufre et la matrice organique, plutôt qu'avec les atomes de plomb. La diffusion des atomes d'hydrogène dans le film implique la gravure (ou au moins l'hydrogénation) des ligands et des atomes de soufre sur plusieurs dizaines de nanomètres de profondeur dans le QF. En associant cette diffusion de l'hydrogène avec la gravure préférentielle des atomes de soufre et de la matrice stabilisatrice des QD en carbone, le film perd sa stabilité, ce qui pousse les fragments de QD riches en plomb à coalescer, formant les nodules observés par MEB.

Pour approfondir notre compréhension des mécanismes de gravure du QF à partir d'un plasma H_2 , nous avons également réalisé des mesures XPS, en utilisant la plateforme du LTM permettant de réaliser des mesures XPS en quasi in-situ, c'est-à-dire sans remise à l'air après gravure. Comme expliqué dans le chapitre précédent, les gravures sont réalisées sur des coupons, en utilisant une plaque support de résine sur laquelle est attachée un échantillon d'une plaque de QF encapsulé par de l'alumine. Nous mesurons alors une référence de l'échantillon de QF avant toute exposition à un plasma, ce qui permet de mesurer la concentration de chaque élément présent dans le QF à travers une fine couche d'alumine (Figure 32 (a)). Nous réalisons ensuite la gravure de la couche d'encapsulation en utilisant une recette similaire à celle utilisée sur le réacteur industriel pour ouvrir sur le QF (recette utilisant une chimie de gravure fluorée), puis nous gravons le QF à partir d'un plasma H_2 . Nous transférons enfin la plaque et l'échantillon dans la chambre de mesure XPS pour réaliser la mesure sans remise à l'air. Cette mesure permet d'analyser les quelques premiers nanomètres (< 10 nm) de la surface sondée, et la concentration des espèces restantes après des gravures partielles à base d'une chimie H_2 est illustrée en Figure 32 (b) et (c) selon le temps de gravure appliqué.

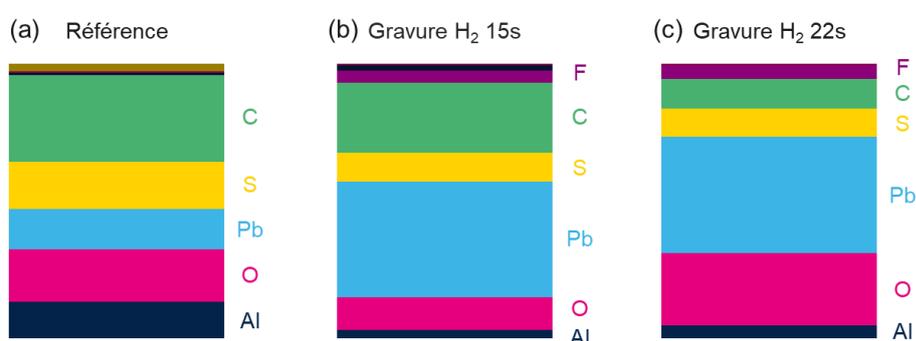


Figure 32 : Evolution du pourcentage atomique de plusieurs éléments analysé par XPS quasi in-situ : a) Avant exposition à un plasma : QF de référence ; b) Après 15s de gravure au plasma H_2 ; c) Après 22s de gravure au plasma H_2 .

Nous remarquons dans un premier temps qu'une petite part d'alumine n'a pas été gravée et demeure présente lors de la mesure après gravure. En dehors de ces résidus d'alumine, nous pouvons observer sur la mesure du QF de référence que le pourcentage atomique de carbone prédomine sur celui du

soufre, lui-même légèrement supérieur à celui du plomb. En revanche, après exposition à un plasma H_2 , la part de l'élément Pb prédomine largement, ce qui confirme les résultats obtenus par ToF-SIMS. En observant les pourcentages atomiques des éléments du QF après une exposition courte au plasma H_2 , on peut remarquer que le soufre semble être gravé plus rapidement que le carbone. Après une exposition plus longue au plasma et lorsque la surface sondée est rugueuse et composée de nodules, celle-ci affiche une composition riche en plomb, comme suspecté après analyse ToF-SIMS, et est également fortement déplétée en carbone (et en soufre). Cette analyse confirme donc que la gravure du QF par un plasma H_2 serait initiée par la gravure favorable du soufre puis du carbone qui assure la cohésion entre les QD de PbS ce qui provoquerait la coalescence des QD enrichis en plomb menant à la formation de fortes rugosités.

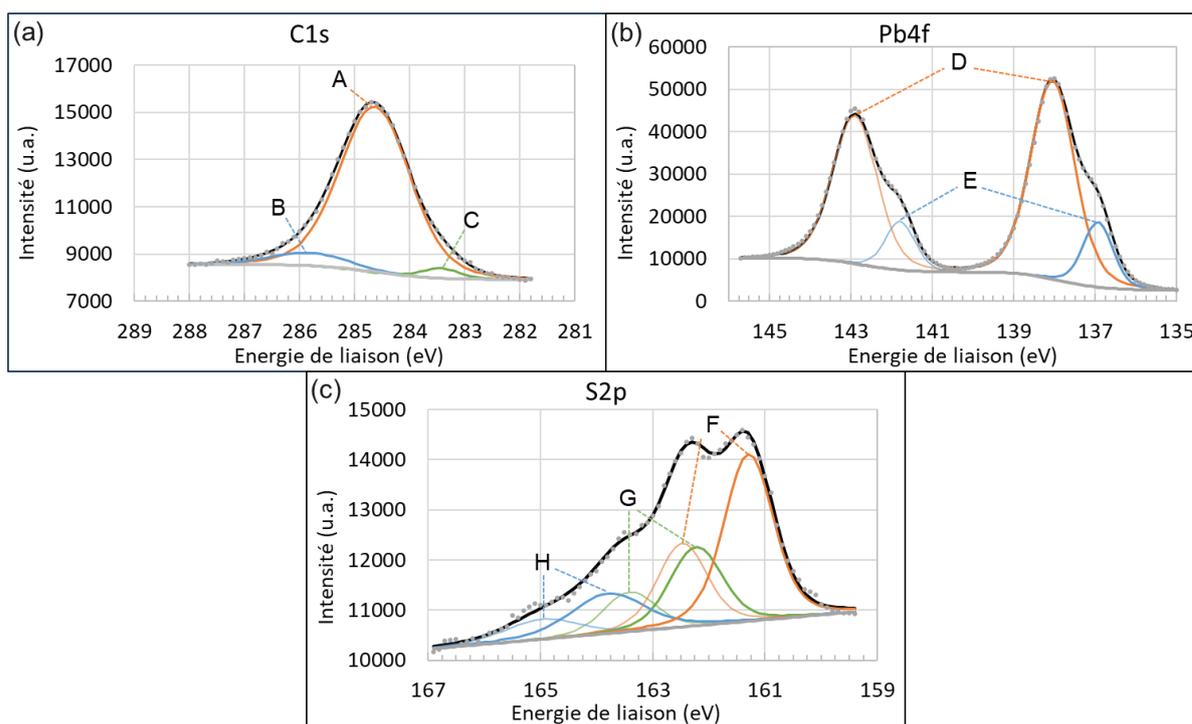


Figure 33 : Spectres XPS issus de l'échantillon de QF de référence. Pics C1s (a), Pb4f (b) et S2p (c) représentés.

L'XPS permet également d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des espèces examinées. Par exemple, la Figure 33 montre les spectres C1s, Pb4f et S2p ainsi que la déconvolution de ces spectres en différents pics correspondant à différents environnements chimiques : par exemple C-C (A), C-S + C-N (B) et C-métal (C) sont identifiés pour le carbone. L'attribution des différentes composantes est faite à partir d'un livre de références appelé « handbook » qui répertorie la position des pics connus, ainsi qu'avec l'aide de la littérature et la précédente étude de matériaux similaires^{93,94}. Nous avons ainsi séparé chacune des contributions de l'échantillon de référence (Figure 33), les avons nommées de A à H, puis les avons attribuées comme indiqué dans la troisième ligne du Tableau 1. Celui-ci apporte des précisions sur l'environnement chimique des éléments principaux du QF (carbone, plomb et soufre) pour le QF de référence (non exposé à un plasma), et après exposition à un plasma H_2 . Chaque bloc de couleur différente représente alors l'analyse d'un échantillon, et les liaisons formées par les trois éléments principaux du QF y sont représentées. Nous indiquons ainsi la position des pics formés par les orbitales des liaisons C 1s pour le carbone, Pb 4f_{7/2} pour le plomb et S 2p_{3/2} pour le soufre. Deux types de pourcentages atomiques sont également indiqués. Le premier représente l'intensité de la liaison en comparaison avec les autres liaisons formées par l'élément en question (par exemple, 89% des liaisons

formées par le carbone de l'échantillon de référence sont du type C-C). Le second représente quant à lui la concentration totale de l'élément en question par rapport aux principaux éléments du QF (carbone, soufre, plomb et azote). Ce dernier indicateur permet ainsi de s'affranchir de la présence inégale d'éléments indésirables (alumine restante, contamination oxygène, fluor...) lors de la mesure des différents échantillons. Nous avons enfin mis en valeur les liaisons principales de chaque élément, apparaissant en gras dans le Tableau 1 ci-dessous.

Il est ici intéressant de noter que l'azote, qui apparaissait distinctement lors de l'analyse ToF-SIMS, n'apparaît que très peu lors de cette mesure XPS, du fait de sa faible concentration. Notons aussi que les mesures de l'échantillon exposé à un plasma H₂ pendant 22s souffrent d'une incertitude accrue en raison de deux problèmes distincts. Le premier est d'ordre expérimental : un problème au niveau de l'équipement nous a contraint à utiliser un plus faible temps d'acquisition qu'usuellement. Ceci génère une grande incertitude au niveau de l'analyse des liaisons formées par chaque élément (environnement chimique), mais ne perturbe assez peu la quantification globale des éléments présents à l'extrême surface (illustrée en Figure 32). La seconde source d'incertitude est liée à la création de rugosité plus importante lors d'une exposition plus longue à un plasma. Pour ces raisons, nous n'avons pas renseigné l'analyse de l'exposition longue à un plasma H₂ dans le Tableau 1, car jugée trop peu précise.

	Elément étudié	Carbone			Plomb		Soufre		
Référence	Energie de liaison (eV)	283,34	284,63	285,72	138,04	136,93	161,3	162,23	163,8
	Liaison formée	C: C-métal	A: C-C	B: C-S + C-N	D: Pb-S	E: Pb-Pb	F: S-Pb	G: S-C	H: SO ₂
	Pourcentage atomique de la liaison par rapport aux autres liaisons formées par l'élément	3	89	8	82	18	54	26	20
	Pourcentage atomique de l'élément par rapport aux autres constituants du QF (C+S+Pb+N)	50,8			24,1		25,1		
Gravure H ₂ courte	Energie de liaison (eV)		284,83	285,8	137,71	136,84	161,2	162,04	163,34
	Liaison formée		C-C	C-S + C-N	Pb-S	Pb-Pb	S-Pb	S-C	SO₂
	Pourcentage atomique de la liaison par rapport aux autres liaisons formées par l'élément		95	5	28	72	33	20	48
	Pourcentage atomique de l'élément par rapport aux autres constituants du QF (C+S+Pb+N)		32,5		53,9		13,6		

Tableau 1 : Précisions sur l'environnement chimique des éléments principaux du QF de référence et après exposition à un plasma H₂.

Avant exposition à un plasma, le plomb est majoritairement lié au soufre pour former les nanoparticules de PbS, et il existe également une proportion non-négligeable de plomb formant une liaison métallique Pb-Pb au sein de ces nanoparticules. En revanche, après exposition à un plasma H₂, la gravure préférentielle du soufre par rapport au plomb fait que les liaisons formées par le plomb deviennent majoritairement métalliques Pb-Pb. Nous observons un comportement similaire au niveau des liaisons formées par le soufre : la liaison S-Pb, liaison majoritaire du QF de référence, est moins présente en exposant le QF à un plasma H₂. Cette observation se retrouve également lors de l'analyse des liaisons formées par le carbone, qui montre une diminution de la part des liaisons C-S après exposition au plasma. De même, la liaison S-C formée par le soufre est aussi moins présente après exposition au plasma H₂. Ceci illustre la déstabilisation du QF évoquée précédemment. Le soufre étant l'élément créant le lien entre les QD et la matrice organique, sa gravure préférentielle par H provoque la séparation de ces deux structures. La matrice organique étant gravée plus aisément que le plomb, une exposition au plasma H₂ crée une surface riche en plomb, sous la forme d'agrégats issus de fragments de QD déplétés en soufre.

En résumé, cette étude montre que la gravure du QF avec un plasma H₂ entraîne la gravure préférentielle du soufre et du carbone. La gravure du soufre provoque la déstabilisation de la structure des QD, qui forment alors des agrégats riches en plomb, et favorise la séparation entre les QD et la matrice organique qui liait les QD entre eux. La gravure de la matrice organique étant également plus favorable que la gravure du plomb, la gravure en surface s'exerce de manière non-uniforme, et lorsque l'on éteint le plasma, la surface restante est constituée d'agrégats de fragments de QD riches en plomb. La diffusion de l'hydrogène, repérée par la précédente analyse au ToF-SIMS, accentue donc la non-uniformité de gravure entre chaque élément, car le soufre et la matrice organique peuvent être gravés plus en profondeur par ce phénomène.

La diffusion de l'hydrogène dans le QF s'accompagne d'un changement de la stoechiométrie et de la stabilité du film qui impactent probablement ses propriétés électro-optiques. Associée à la création de la forte rugosité ($R_q=33$ nm), nous faisons donc face à des problèmes sévères quant à la robustesse du procédé. Lors de la gravure complète du QF, on termine l'étape de gravure par une détection de fin d'attaque (End Point detection, voir Chapitre 2), qui consiste à suivre les émissions optiques associées à la gravure du QF pour repérer lorsque celle-ci se termine. On identifie ainsi un ou plusieurs spectres d'émissions caractéristiques de la gravure du QF, et on arrête la gravure lorsque l'intensité de ces émissions diminue en fin de gravure, c'est-à-dire quand le film est gravé. En créant de la rugosité pendant l'étape de gravure, cette technique d'End Point devient moins précise, car l'intensité du spectre mesuré diminue lorsque le fond de la rugosité atteint la couche inférieure. Il existe alors le risque d'arrêter la gravure alors qu'une grande partie du QF n'est pas encore gravé (partie supérieure de la rugosité). Cette création de rugosité entraîne donc le risque de laisser des résidus de QF après gravure, ce qui constitue une menace pour la robustesse du procédé.

Rappelons que nous cherchons à graver le QF sans que le plasma n'ait d'impact négatif sur les propriétés de celui-ci. La diffusion de l'agent graveur dans le QF lors de l'exposition au plasma est problématique, et ce phénomène a été observé en utilisant plusieurs chimies de plasma. Nous avons cherché à diminuer cette diffusion d'hydrogène et de surcroît la formation de rugosité de surface en utilisant plusieurs stratégies. La section 2.2 ci-dessous détaille ainsi plusieurs techniques visant à réduire la diffusion de l'hydrogène en modifiant certains paramètres du réacteur de gravure, ou en ajoutant d'autres gaz réactifs permettant de modifier la nature du plasma.

2.2 Réduction de la diffusion de l'hydrogène

L'utilisation d'un réacteur ICP pour graver le QF permet le contrôle du plasma et de son interaction avec la surface par le réglage de plusieurs paramètres. Nous pouvons modifier la densité du plasma et donc le flux ionique, l'énergie des ions qui sont dirigés vers la surface, ou encore la nature du plasma par le contrôle des gaz entrants et la température du substrat. Nous avons dans un premier temps conservé la nature du plasma en opérant avec un plasma composé d'argon et d'H₂. De cette manière, nous avons pu observer l'influence de certains paramètres du réacteur sur la diffusion de l'hydrogène.

2.2.1 Influence de paramètres de contrôle du réacteur de gravure

2.2.1.1 Analyses physiques

Comme évoqué précédemment, la gravure du QF par un plasma H_2 est associée à la formation d'une forte rugosité de surface et à la pénétration en profondeur de H dans le film. Nous avons alors fait varier plusieurs paramètres du réacteur lors de l'étape de gravure du QF pour essayer de réduire d'une part la diffusion de H et d'autre part la rugosité. Les paramètres d'étude sont la pression de travail qui permet de contrôler la chimie du plasma (c.à.d. le flux d'hydrogène atomique), la tension de polarisation imposée au substrat pour accélérer les ions vers celui-ci et qui contrôle l'aspect « physique » de la gravure, et enfin la température du substrat qui joue à la fois sur la réactivité chimique de la surface avec les radicaux et sur la vitesse de diffusion de H dans le QF. Pour comprendre l'influence de chacun de ces paramètres, on réalise des gravures partielles en faisant varier un seul paramètre à la fois. Une plaque est donc utilisée pour chaque paramètre étudié.

Après avoir réalisé les gravures partielles de ces plaques, nous les observons par MEB incliné, outil permettant d'estimer rapidement l'augmentation ou la diminution de la rugosité de surface, indicateur de la diffusion de l'hydrogène dans le QF. Ces images sont représentées dans la Figure 34 ci-dessous. En complément et pour obtenir des valeurs de rugosité plus précises, nous avons également réalisé des mesures de rugosité à l'AFM. Les vitesses de gravure ont enfin été calculées à partir d'images au MEB en vue en coupe. Les résultats correspondants sont exposés dans le Tableau 2.

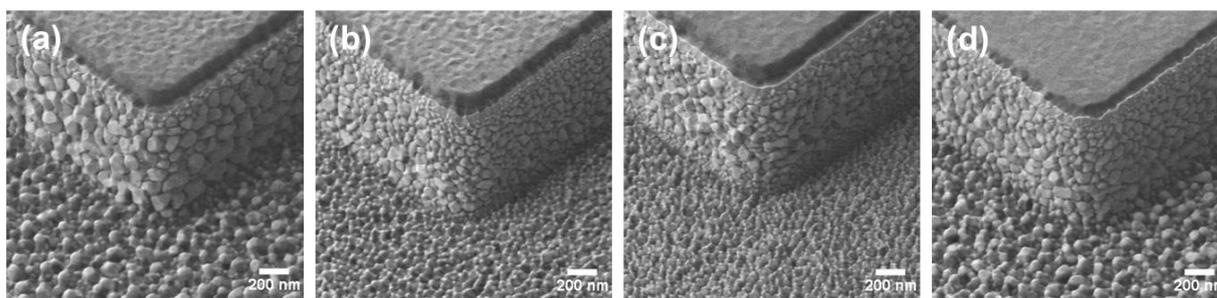


Figure 34 : Images MEB représentant les gravures partielles du QF par un plasma H_2 en faisant varier un paramètre à la fois : (a) Référence ; (b) Basse pression (-50%) ; (c) Basse température (-42%) ; (d) Basse polarisation (-50%).

	<i>Référence</i>	<i>Basse pression</i>	<i>Basse température</i>	<i>Basse polarisation</i>
	<i>Gravure H_2</i>	<i>-50% / référence</i>	<i>-42% / référence</i>	<i>-50% / référence</i>
<i>Vitesse de gravure</i> <i>($nm.min^{-1}$)</i>	450	540	370	330
<i>Rugosité RMS</i> <i>(nm)</i>	33	19	17	34

Tableau 2 : Effets des paramètres de gravure sur les vitesses de gravure et sur la formation de rugosité de surface.

La Figure 34 et le Tableau 2 montrent qu'il n'y a pas de corrélation évidente entre la vitesse de gravure et la rugosité de surface. En abaissant l'énergie des ions (faible polarisation), la rugosité de surface n'est pas sensiblement modifiée, alors qu'en diminuant la pression du plasma et la température du substrat,

on parvient à réduire significativement la taille des nodules formés. En diminuant la pression du plasma, le flux d'atomes d'hydrogène vers le substrat est réduit, mais le flux d'ions augmente. Dans nos conditions de plasma, la littérature⁹⁵ prévoit en effet une augmentation du flux d'ions d'un facteur 1,5 lors d'une telle diminution de pression (d'après des mesures réalisées par une sonde à flux d'ions à couplage capacitif). La gravure est alors moins chimique car le flux de H chute mais devient plus pilotée par les ions dont le flux augmente. Ceci résulte en une surface moins rugueuse car la pulvérisation physique du Pb est favorisée par rapport à la gravure chimique du S et des ligands riches en C profondément dans le film. Au contraire, lorsque l'on réduit l'énergie des ions en baissant la polarisation du substrat mais tout en conservant des flux d'ions et d'atomes d'H constants, la rugosité de surface est comparable à la référence à forte énergie. On peut attribuer ce phénomène au maintien de la vitesse de gravure du soufre et des ligands (assez chimique), tandis que la gravure du plomb, favorisée par le bombardement des ions, est moins efficace. Le déséquilibre entre la gravure des atomes de plomb et la gravure du soufre et des ligands est alors favorisé, ce qui résulte en une forte rugosité.

Finalement, abaisser la température de la plaque est supposé réduire la vitesse des réactions chimiques produites par l'hydrogène, et également diminuer la vitesse de diffusion de cet élément dans le film. Comme montré dans le Tableau 2, on observe effectivement cette diminution significative de la rugosité en surface. Ces observations s'alignent ainsi de manière cohérente avec les mécanismes proposés de formation de la rugosité. Celle-ci semble s'opérer par la coalescence des fragments de QD riches en Pb à la suite de la gravure chimique des ligands et du soufre par les atomes d'hydrogène, alors que la gravure du plomb est plus assistée par les ions : à flux d'hydrogène constant la rugosité peut donc être diminuée en augmentant le flux/énergie des ions.

En parallèle de la rugosité, le second problème est la diffusion en profondeur de H dans le matériau. Nous avons donc réalisé des analyses chimiques, notamment le ToF-SIMS, permettant de mesurer précisément la diffusion de l'hydrogène dans le film en fonction des conditions opératoire du plasma.

2.2.1.2 Analyses chimiques

Nous avons ainsi réalisé les caractérisations ToF-SIMS de chacune de ces plaques correspondant aux conditions de gravure du Tableau 2, puis tracé le profil de concentration de l'hydrogène pour ces plaques pour pouvoir les comparer. Ces profils sont représentés en Figure 35 ci-dessous.

Avant d'étudier ces analyses de surface, il est important de rappeler que les structures examinées sont rugueuses, ce qui perturbe l'acquisition des données. Lors de la mesure au ToF-SIMS, les éléments sondés peuvent provenir du fond comme du dessus des rugosités, et la rugosité initiale est transférée (voire accentuée) lors de l'acquisition. Les échantillons analysés ci-dessus possédant une rugosité de surface différente, cela ajoute une incertitude à la mesure, difficilement quantifiable et qu'il n'est pas possible d'éviter.

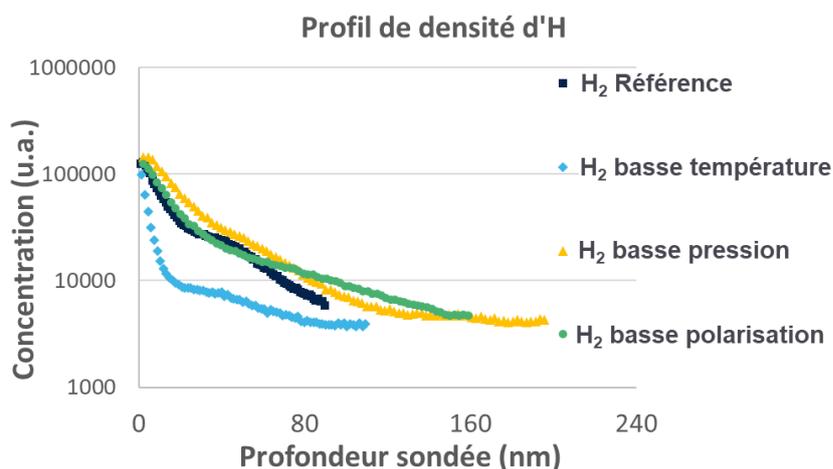


Figure 35 : Profil de densité d'hydrogène dans le QF après gravure partielle au plasma H₂, faisant varier un paramètre de réacteur.

Cependant, la Figure 35 montre sans surprise que le seul paramètre qui permet de limiter la diffusion de l'hydrogène en profondeur est la température du substrat pendant la gravure. En effet, le coefficient de diffusion d'un gaz dans un matériau augmente très rapidement avec la température. En revanche, le coefficient de diffusion ne dépend pas du flux incident d'hydrogène à la surface ni de l'impact des ions, ce qui explique l'absence d'effet de la pression et la tension de polarisation sur le profil de H en profondeur. Cette conclusion est importante car la diffusion de H dans le matériau modifie sans doute ses propriétés optiques et doit donc être évitée. En revanche, ce résultat illustre aussi qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la création de rugosité et la diffusion de l'hydrogène *en profondeur* dans le film.

L'ensemble de nos résultats semble donc montrer que la rugosité est pilotée par le rapport entre le flux de H incident sur la surface et le produit (flux d'ion x énergie des ions) : le flux de H pilote la gravure de S et des ligands qui assurent la stabilité du film alors que les ions gravent le plomb, et c'est le déséquilibre entre la gravure des ligands et du plomb qui cause la coalescence de fragments de QD riches en plomb menant à la formation de rugosité.

On peut alors résumer l'action du plasma H₂ sur le QF en plusieurs contributions distinctes :

- L'action de gravure physique, favorisée par les ions, permet de pulvériser la surface uniformément et de graver le plomb. (1)
- Une première contribution chimique des atomes d'hydrogène permet la gravure réactive de la surface, en formant des espèces volatiles à partir des éléments présents dans le QF (majoritairement soufre et ligands et dans une moindre mesure le plomb). (2)
- Une seconde contribution chimique apparaît également. Le QF étant relativement poreux, les atomes d'hydrogène peuvent aisément diffuser dans le film, et réagir avec le film par l'intérieur, ce qui modifie sa composition. (3)

En séparant ces différentes contributions, on peut comprendre le comportement de la gravure lors de la modification des paramètres évoqués. Lorsque nous opérons à basse température, nous n'exerçons pas d'actions sur la contribution physique (1), mais nous défavorisons les contributions chimiques (2) et (3). La réduction de la vitesse d'attaque de S et C du mécanisme (2) provoque une baisse de la vitesse de gravure et contribue à limiter le déséquilibre entre la gravure du plomb et la gravure des autres éléments. De même, en empêchant la diffusion de l'hydrogène (3), la gravure intervient plus en surface qu'en

profondeur, ce qui résulte en une baisse de la création de rugosité de surface. En opérant à faible polarisation, nous réduisons l'énergie des ions dirigés vers le substrat, ce qui implique une réduction de la contribution physique (1) du plasma sans impacter les contributions chimiques (2) et (3). De cette manière, nous ralentissons la gravure du plomb, ce qui a pour conséquence de ralentir la gravure du film dans sa globalité (comme l'indique la plus faible vitesse de gravure), et augmente également le déséquilibre entre la vitesse de gravure du plomb et des autres éléments, synonyme d'une plus forte rugosité. Enfin, lorsque nous opérons à faible pression, nous modifions la nature de l'interaction plasma/surface en augmentant la part du flux ionique par rapport au flux de H. L'aspect physique (1) de la gravure est alors renforcé, ce qui justifie à la fois l'augmentation de la vitesse de gravure observée et la diminution du déséquilibre entre la gravure du plomb et des autres éléments (synonyme d'une plus faible rugosité de surface) d'autant plus que (2) diminue en raison de la chute du flux de H.

Ces expériences ont donc permis de montrer que la réduction de la température du substrat ou de la pression du plasma sont des paramètres de contrôle intéressants pour réduire la rugosité de surface apparaissant lors de la gravure H_2 . Néanmoins, la diffusion d'hydrogène persiste malgré la modification de ces paramètres. Nous avons donc essayé de compléter le plasma en y ajoutant des chimies additionnelles, pour essayer de modifier les réactions intervenant en surface.

2.2.2 Ajout de gaz additionnels dans le mélange Ar/ H_2

Nous avons expérimenté l'ajout de CH_4 et de N_2 dans un plasma basé sur la chimie H_2 . Le flux total de gaz dans le réacteur a été conservé, et comporte toujours 50% d'Ar, de manière similaire aux recettes de gravure précédemment évoquées. Parmi les gaz réactifs, nous avons alors utilisé un mélange de 45% d' H_2 pour 5% de CH_4 , puis 42,5% de H_2 pour 7,5% de N_2 , respectivement. Nous opérons ainsi des gravures partielles, et caractérisons les résultats en utilisant une méthode similaire à celle de l'étude précédente (section 2.2.1).

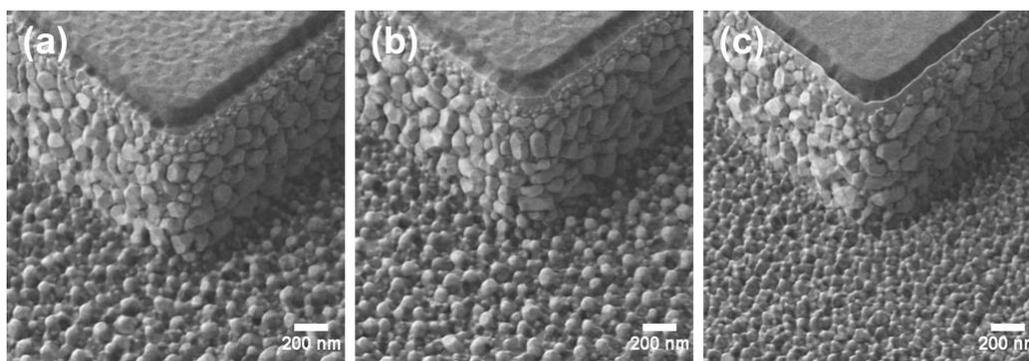


Figure 36 : Images au MEB incliné représentant les profils après gravure partielle utilisant les chimies de plasma : (a) Ar + H_2 ; (b) Ar + H_2 + CH_4 ; (c) Ar + H_2 + N_2 .

	<i>Référence</i>	<i>Ajout de CH₄</i>	<i>Ajout de N₂</i>
	50% Ar + 50% H ₂	50% Ar + 45% H ₂ + 5% CH ₄	50% Ar + 42,5% H ₂ + 7,5% N ₂
Vitesse de gravure (nm.min ⁻¹)	450	470	210
Rugosité RMS (nm)	33	33	23

Tableau 3 : Vitesses de gravures et rugosités mesurées après gravures partielles utilisant des plasmas H₂ et chimies additionnelles.

La Figure 36 et le Tableau 3 ci-dessus montrent que l'ajout de CH₄ dans un plasma H₂ ne modifie pas significativement la rugosité de surface après gravure. Rappelons que les calculs des vitesses de gravure souffrent de fortes incertitudes, ce qui nous empêche de statuer sur une potentielle accélération (ou un ralentissement) de la gravure lors de l'ajout de CH₄. Cependant, la rugosité observée en ajoutant ce gaz dans le plasma demeure un problème majeur pour la robustesse du procédé. En revanche, l'ajout de N₂ montre une diminution significative de la formation de rugosité en surface. Malgré la baisse proche d'un facteur 2 de la vitesse de gravure, la réduction de rugosité permet de faciliter la détection de fin de gravure du film, ce qui représente un avantage pour l'industrialisation du procédé. Il paraît donc intéressant d'approfondir l'étude de l'ajout de N₂ en augmentant sa proportion dans le mélange de gaz utilisé pour former le plasma, afin d'investiguer l'origine de la réduction de cette formation de rugosité en surface. Cette étude sera l'objet de la prochaine section. Avant de mener celle-ci, nous avons tenu à vérifier les profils de densité de plusieurs éléments après gravure par ToF-SIMS, notamment pour observer l'évolution de la diffusion d'hydrogène lors de l'ajout de ces deux gaz dans le plasma. Ces résultats sont présentés dans la Figure 37 ci-dessous.

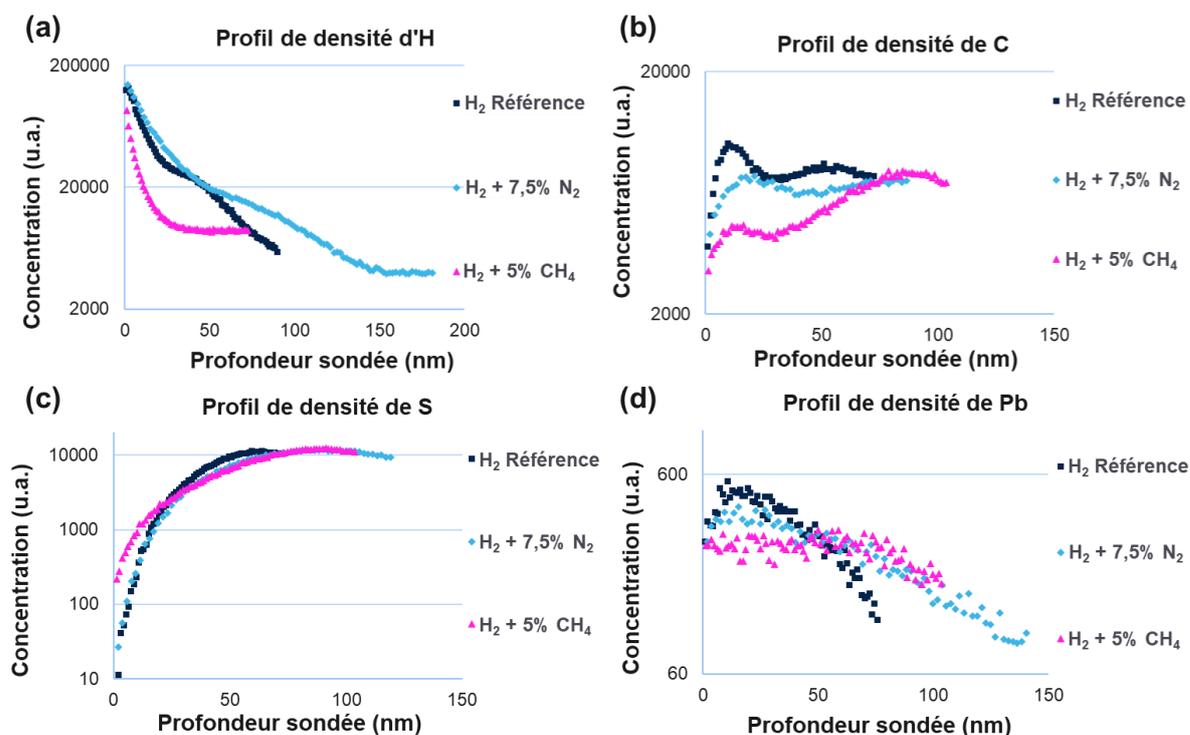


Figure 37 : Profils de densité, acquis par ToF-SIMS, de plusieurs éléments après gravure partielle utilisant un plasma H₂ et des chimies additionnelles : (a) Evolution de l'hydrogène ; (b) Evolution du carbone ; (c) Evolution du soufre ; (d) Evolution du plomb.

La Figure 37 (a) montre que l'ajout du CH_4 dans le plasma permet de réduire la profondeur de diffusion de l'hydrogène dans le QF. Cela se traduit également par une moindre déplétion du soufre qui comme nous l'avons vu précédemment est facilement gravé par l'hydrogène. Cependant, notre motivation en ajoutant du CH_4 était que ce dernier est connu pour former des dépôts CH_x sur les surfaces exposées au plasma. Nous pensions donc que le redépôt d'espèces CH_x minimiserait la consommation de la matrice carbonée du QF et réduirait ainsi la formation de rugosité. Malheureusement, le TOF-SIMS n'indique pas d'impact significatif quant à l'ajout de CH_4 sur le profil de carbone dans le QF et n'indique aucune diminution de la rugosité par ailleurs. Par conséquent, même si le CH_4 permet apparemment de minimiser la profondeur de diffusion de H et la déplétion de S en surface, nous n'avons pas été plus loin dans l'investigation de ce gaz et nous avons choisi de nous focaliser sur l'impact de l'ajout de N_2 dans le plasma qui a montré une immédiate diminution de la rugosité.

La Figure 37 montre que l'ajout de 7,5% de N_2 au mélange H_2/Ar a relativement peu d'impact sur la diffusion de H dans le QF et sur la déplétion de S. De manière comparable à l'étude précédente (2.2.1), le profil de densité de l'hydrogène ne révèle donc pas de corrélation directe entre la formation de rugosité en surface et la diffusion de l'hydrogène dans le film. Comme évoqué précédemment, il semblerait que cette rugosité soit liée au déséquilibre entre la gravure du plomb peu volatile et les autres éléments du QF (soufre et carbone notamment). Ce déséquilibre peut être réduit en augmentant le caractère physique de la gravure, qui favorise la gravure du plomb, et en agissant sur la réactivité entre le plasma et le QF (caractère chimique de la gravure). En modifiant la nature des éléments présents dans le plasma par ajout de N_2 , la contribution physique est potentiellement modifiée par des changements possibles dans la nature chimique des ions. Cependant, les énergies d'ionisation de N_2 (15.6 eV), N (14.5 eV), H_2 (15.4 eV) et Ar (15.7 eV) sont trop proches pour modifier radicalement la nature chimique des ions. En revanche, en ajoutant de l'azote, nous formons des atomes de N qui sont susceptibles de modifier la nature des réactions intervenant en surface, et d'impacter les mécanismes de gravure et de création de la rugosité. De fait, même si les profils ToF-SIMS ne montrent pas d'effet majeur de l'ajout de 7,5% de N_2 , son impact sur la rugosité est très significatif et celui sur la vitesse de gravure est considérable puisqu'elle chute de presque un facteur 2 ! Ces observations ne peuvent qu'être attribuées à la très forte réactivité chimique de N en surface, en particulier avec le carbone via la formation de liaisons C-N ou C=N (comme mentionné précédemment, des liaisons CN sont déjà présentes dans les ligands du QF). De plus, l'azote adsorbé en surface par physisorption ou chimisorption a une forte probabilité de réagir avec les atomes de H incident sur la surface pour former du NH_3 volatil. Ce dernier mécanisme est susceptible de consommer de fortes quantités de H qui n'est alors plus disponible pour graver le QF, ce qui pourrait expliquer la diminution de la vitesse de gravure. La Figure 37 (b) indique d'ailleurs que l'ajout de N_2 semble diminuer la déplétion du carbone à proximité de la surface et qu'il protégerait donc un peu les ligands de l'attaque par H ce qui permettrait d'expliquer la chute de la rugosité. Pour en savoir plus, nous avons tracé ci-dessous l'évolution de la densité des liaisons C-N mesurée par ToF-SIMS (Figure 38). Nous avons ici décidé de normaliser les profils générés, pour que les concentrations des liaisons CN soient identiques en profondeur dans le film, ce qui est le cas en pratique lorsque le film sondé revient à son état initial. Notons d'abord sur la Figure 38 que la densité de CN augmente avec la profondeur sondée car il y a des liaisons CN dans la matrice organique du QF comme mentionné précédemment.

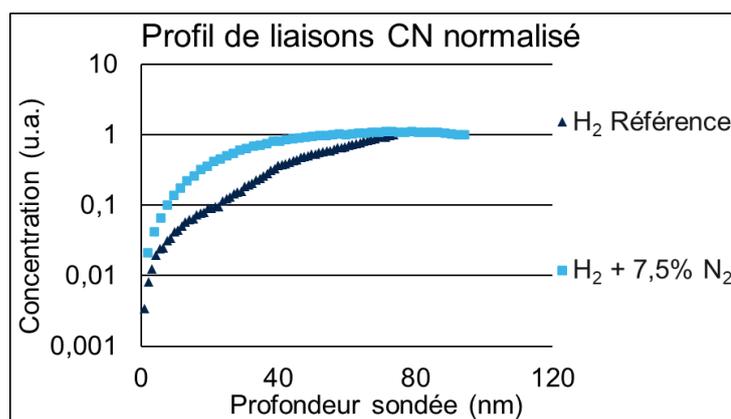


Figure 38 : Profil de densité des liaisons CN après gravure utilisant des plasmas H₂ et H₂ + 7,5% N₂. Ces concentrations ont été normalisées pour revenir à un niveau identique en profondeur dans le film.

Ce profil de densité indique effectivement qu'en ajoutant du N₂ dans le plasma, les liaisons CN sont moins déplétées en surface par la gravure réactive du H₂. Il est donc possible que l'ajout de N₂ dans le plasma freine la gravure des ligands du QF. Cette relative protection de la matrice organique peut ainsi limiter le déséquilibre entre la gravure du plomb et des autres éléments, ce qui peut justifier la diminution de la rugosité. Notons également que si l'azote est bien responsable d'une diminution de la vitesse de gravure de la matrice carbonées du QF, cela se traduit aussi par une forte chute de la vitesse de gravure du QF dans son ensemble. Etant donné que la surface est exposée à un flux ionique similaire avec ou sans N₂ il s'ensuit que les rugosités riches en plomb qui se forment en H₂ pur ont maintenant plus de temps pour être pulvérisées par les ions du plasma H₂/N₂ ce qui doit également participer à la baisse de la rugosité.

Nous disposons donc ici de plusieurs évidences qui suggèrent que l'ajout d'azote dans le plasma de H₂ permet de diminuer la rugosité en freinant la gravure de la matrice carbonée du QF ce qui se traduit également par une baisse de la vitesse de gravure du film dans son ensemble. En dépit de cette chute de la vitesse de gravure qui n'est pas idéale pour un procédé industriel, la forte diminution de la rugosité est avantageuse pour le contrôle du procédé et nous avons dans ce sens décidé d'approfondir l'étude de cette chimie additionnelle, en investiguant diverses dilutions de N₂ par rapport au H₂, puis en essayant de graver le QF avec un plasma N₂ sans H₂.

2.3 Etude approfondie de la gravure H₂/N₂

Cette section vise à approfondir notre compréhension de la gravure du QF à partir d'un plasma composé des gaz Ar, H₂ et N₂. Nous avons remarqué que l'ajout de 7,5% de N₂ dans un plasma à base de H₂ permet de réduire la rugosité de surface créée par la gravure non uniforme des éléments du QF. Graver le QF avec un plasma dont la dilution de N₂ par rapport au H₂ est plus forte que celle déjà expérimentée peut-il permettre d'empêcher la création de rugosité en surface ? Quel impact aurait cette plus forte dilution sur la diffusion de H en profondeur dans le film ? Cette section vise à répondre à ces questions.

Nous avons ainsi investigué une chimie de gravure utilisant un plasma composé de 15% de N₂ pour 35% de H₂, et une chimie n'utilisant que du N₂. Cette dernière chimie n'avait pas été étudiée dans la première section de ce chapitre car ce gaz est connu comme étant « passivant », assez peu réactif avec les matériaux généralement gravés. Nous tenons une nouvelle fois à rappeler que dans l'ensemble des recettes expérimentées, les plasmas sont complétés d'Argon à hauteur de 50% du mélange total.

A l'instar des précédentes études, nous effectuons dans un premier temps les analyses physiques permettant de caractériser la morphologie obtenue après gravure partielle, puis nous performons les analyses chimiques permettant d'approfondir la compréhension des mécanismes entrant en jeu lors de la gravure.

2.3.1 Analyses morphologiques des profils de gravure générés par des plasmas H_2/N_2

Nous réalisons les gravures partielles en utilisant ces différentes chimies de gravure et en conservant une épaisseur convenable de QF après gravure. Nous observons ensuite les profils générés par MEB incliné et par TEM-EDX, représentés en Figure 39. Nous calculons également la vitesse de gravure associée à chaque procédé, et nous mesurons la rugosité de la surface du QF exposée par le plasma en utilisant l'AFM. Ces résultats sont indiqués dans le Tableau 4.

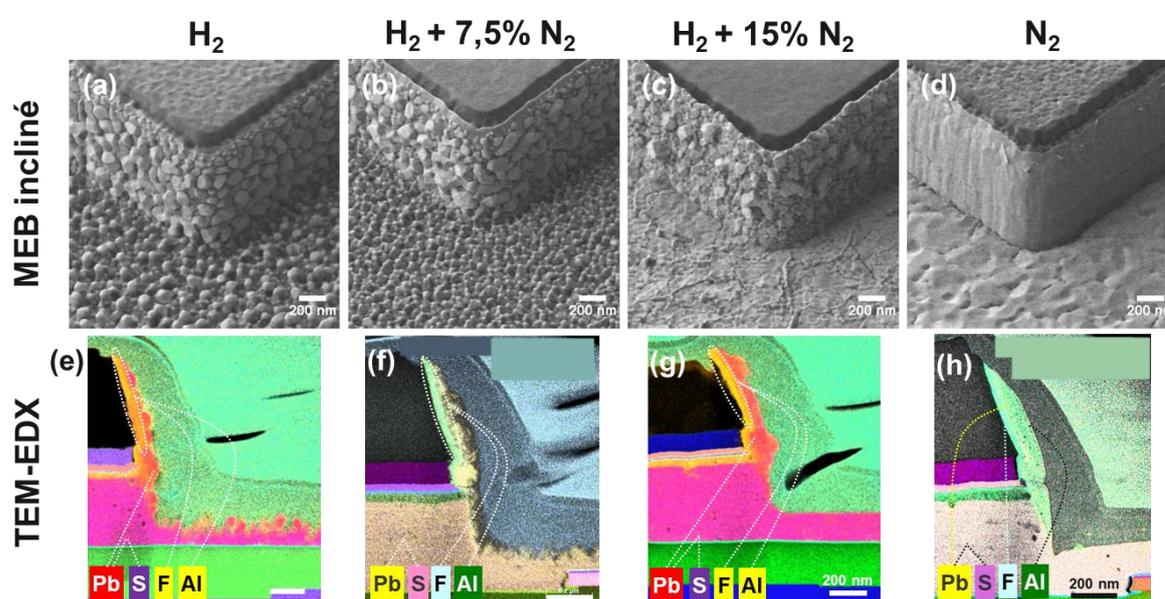


Figure 39 : Profils des gravures partielles obtenus en utilisant des plasmas de plusieurs dilutions de H_2 et de N_2 . Images prises au MEB incliné (a-d) et par TEM-EDX (e-h). Les dilutions correspondantes sont : plasma pur H_2 (a, e), $H_2 + 7,5\% N_2$ (b, f), $H_2 + 15\% N_2$ (c, g) et plasma pur N_2 (d, h). Toutes les barres d'échelle ont été fixées à 200 nm.

Chimie de gravure

	<i>Pur H_2</i>	<i>$H_2 + 7,5\% N_2$</i>	<i>$H_2 + 15\% N_2$</i>	<i>Pur N_2</i>
<i>Vitesse de gravure ($nm.min^{-1}$)</i>	450	210	250	150
<i>Rugosité RMS (nm)</i>	33	23	10	8,6

Tableau 4 : Vitesses de gravure et rugosités résultantes de gravure de plasmas H_2/N_2 de différentes dilutions.

Les images MEB montrent qu'en augmentant la dilution de N_2 dans le mélange de plasma H_2/N_2 , la surface et les flancs de gravure deviennent de moins en moins rugueux, jusqu'à devenir relativement lisses dans le cadre d'un plasma pur N_2 . Cependant, le plasma N_2 montre une plus faible vitesse de gravure, accompagnée de la formation de couches de passivation plus épaisses sur les flancs des motifs gravés et de « tranchées » localisées au pied du motif gravé. La formation de ces tranchées, aussi appelée « microtrenching », est un phénomène déjà identifié dans la littérature lors de gravures plasma⁹⁶ avec des flancs pentus. Celui-ci est généralement produit par l'impact d'ions énergétiques à angle rasant ($>80^\circ$) sur les flancs de gravure suivi d'une réflexion spéculaire lors de laquelle les ions conservent une

grande partie de leur énergie et de leur « directionnalité ». Ce mécanisme mène alors à un plus fort flux d'ions énergétiques au niveau du pied des flancs de gravure, et résulte en la création de ces tranchées ou encoches localisées. Celles-ci peuvent alors être problématiques pour le contrôle du procédé en particulier en termes de sélectivité. En effet, lorsqu'il faut s'arrêter sur une sous couche cette dernière sera atteinte localement (au pied du motif) bien avant les régions plus éloignées du motif, ce qui nuit à la robustesse du procédé.

Lors de la gravure du QF par un plasma N_2 , il semblerait ainsi que le plasma soit moins réactif chimiquement qu'un plasma contenant de l'hydrogène ce qui n'est pas étonnant car les nitrures métalliques PbN_x et le nitrure de soufre SN_x ne sont pas ou très peu volatils. Dans cette chimie, seuls certains éléments carbonés de type $C_xH_yN_z$ sont susceptibles de former des produits de gravure volatils à partir des ligands. La gravure est alors pilotée en premier lieu par le bombardement des ions plutôt que par réactivité chimique, ce qui résulte en une surface créée plus lisse (gravure plus uniforme entre chaque élément du QF) et la création de cette tranchée au niveau des pieds des flancs de gravure.

En revanche, lors de l'ajout de 15% de N_2 dans un plasma H_2 , la réactivité de l'hydrogène avec le QF permet de conserver une vitesse de gravure convenable et ne génère pas de microtrenching. De plus, cet ajout de N_2 permet d'obtenir une surface très peu rugueuse, ce qui permet un bon contrôle du procédé. L'action de l'azote pour réduire la rugosité de surface observée précédemment est donc confirmée mais son mécanisme reste à démontrer. Nous avons donc mené des analyses de surface afin de mieux appréhender les mécanismes de gravure sous-jacents.

2.3.2 Analyses de surface

Nous avons premièrement réalisé des mesures au ToF-SIMS, permettant de suivre les densités de profils de plusieurs éléments dont l'hydrogène. Ces résultats sont illustrés dans la Figure 40 ci-dessous. Nous avons décidé de normaliser les profils de carbone et de liaisons CN, pour que les concentrations de ces éléments reviennent à un niveau identique en profondeur dans le film, ce qui est le cas en pratique lorsque la couche perturbée par le plasma est éliminée et que le film sondé revient à son état initial.

La Figure 40 (a) montre que le profil de densité de l'hydrogène dans le QF dépend fortement du pourcentage de N_2 dans le mélange H_2/N_2 . Nous avons remarqué dans les sections précédentes que dans les plasmas pur H_2 et H_2/N_2 avec 7,5% N_2 , les atomes d'hydrogène diffusent profondément dans le QF (sur plus de 100 nm). Cette diffusion s'accompagne d'une déplétion du soufre et des liaisons CN (représentant l'azote présent dans la matrice organique du QF), alors que le plomb est moins rapidement gravé, comme illustré en Figure 40 (b), (c) et (d). Nous suggérons alors que la gravure préférentielle du soufre et de la matrice organique devant la gravure du plomb entraînait la création d'une rugosité de surface riche en plomb et s'accompagnait de la diffusion de l'hydrogène profondément dans le film.

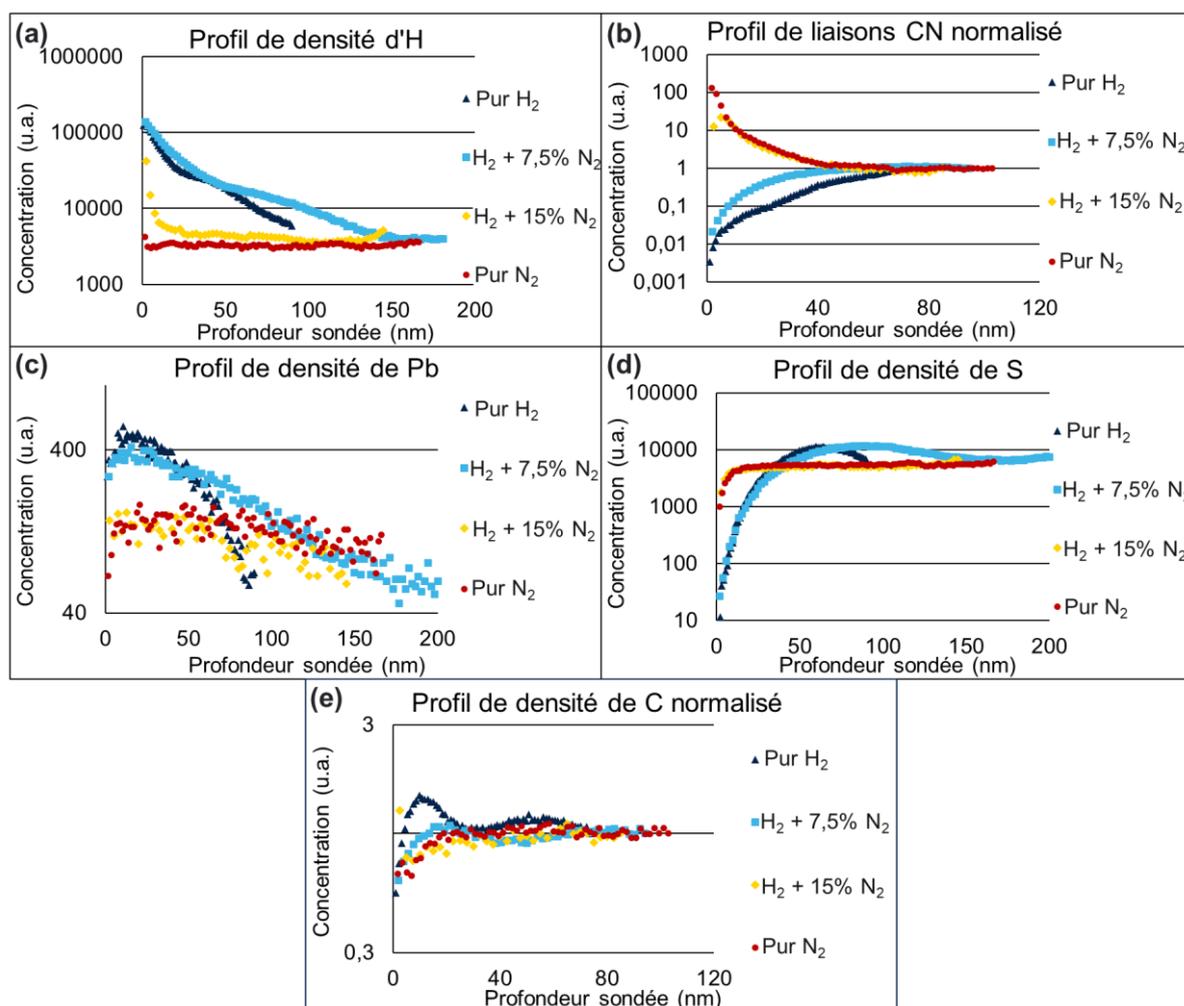


Figure 40 : Profils de densité mesurés au ToF-SIMS de plusieurs éléments du QF et agents graveurs, après gravures partielles aux plasmas H₂/N₂ contenant diverses dilutions de ce mélange de gaz. Profils de densité des éléments: (a) Hydrogène ; (b) Liaisons CN ; (c) Plomb ; (d) Soufre ; (e) Carbone.

Par opposition, la gravure utilisant une dilution de 15% de N₂ dans un plasma H₂/N₂ affiche une modification de surface bien différente. La Figure 40 (a) révèle ainsi que l'hydrogène ne pénètre quasiment plus dans le QF lors de la gravure : le profil montrant l'évolution de la concentration d'hydrogène revient à son niveau normal après avoir sondé les 5 premiers nanomètres de la surface exposée au plasma. En parallèle, la surface se retrouve significativement nitrurée (Figure 40 (b)). Ceci montre que l'azote provenant du plasma n'empêche pas seulement la gravure de la matrice organique du QF, mais conduit également à sa nitruration sur quelques dizaines de nanomètres. Il semblerait donc que la nitruration de la surface agisse comme une barrière de protection qui permet de freiner la gravure de la matrice organique en empêchant la diffusion de l'hydrogène dans le film. Ce blocage de la diffusion de l'hydrogène dans le film favorise une gravure plus localisée en surface du QF, ce qui empêche d'une part la déplétion du soufre en profondeur et d'autre part la création d'agrégats riches en plomb à la surface (Figure 40 (c) et (d)). La stœchiométrie initiale du film est ainsi mieux conservée (pas de déplétion en S ni de présence d'hydrogène), tout en proposant un procédé ne générant pas de rugosité, facilitant ainsi son industrialisation. Les plasmas composés de 15% de N₂ ou de N₂ pur génèrent des profils de densité très similaires, avec une nitruration de la surface sur quelques dizaines de nanomètres et une stœchiométrie du QF non modifiée en profondeur. Le plasma composé de 15% de N₂ a néanmoins l'avantage d'une plus forte vitesse de gravure, ce qui indique que la contribution de l'hydrogène reste importante et participe à la gravure chimique sélective de la surface. Cela se voit également sur les

couches de passivation présentes sur les flancs des motifs : ces dernières sont nettement plus épaisses en N_2 pur qu'en N_2/H_2 ce qui atteste d'une volatilité bien plus élevée de produits PbH_x que de ceux de type PbN_x . D'ailleurs, dans le cas de la gravure en N_2 pur, les couches de passivation ont une composition essentiellement en Pb ce qui suggère un mécanisme de pulvérisation physique du plomb qui va directement se redéposer sur les flancs du motif. Dans le plasma N_2/H_2 la passivation reste riche en plomb mais est plus fine, d'une part car une partie des produits PbH_x est pompé hors du réacteur au lieu de se redéposer sur les flancs, et d'autre part car cette couche de redépôt est fortement exposée aux espèces réactives (H) présentes dans le plasma et à un bombardement ionique en incidence rasante. Ce dernier est nettement moins efficace que l'incidence normale en termes de rendement de pulvérisation mais suffit néanmoins avec l'assistance de H à regraver une partie du Pb qui se redépose sur les flancs menant à une couche plus fine et un profil de gravure plus anisotrope qu'en N_2 pur. En H_2/N_2 nous retrouvons également du S dans la passivation mais pas de carbone ce qui montre que le carbone issu de la gravure et qui se redépose sur les flancs n'y reste pas mais est rapidement regravé par H. Nous pouvons par ailleurs noter que cela s'aligne avec les températures d'ébullition des composés probablement formés lors de la gravure du QF par un plasma riche en H : celles-ci sont égales à $-13\text{ }^\circ\text{C}$, $-60\text{ }^\circ\text{C}$ et $-160\text{ }^\circ\text{C}$ respectivement pour le PbH_4 , H_2S et CH_4 . Ces données justifient de même la faible présence du carbone sur les flancs, formant des produits de gravure très fortement volatils.

Parmi l'ensemble des chimies de plasma expérimentées jusqu'à présent, le procédé de gravure utilisant un plasma H_2/N_2 avec 15% de dilution de N_2 est de loin le plus performant pour la gravure du QF. Il permet en effet de graver le QF de manière anisotrope et sélective, sans créer de rugosité à la surface et sans diffusion d'hydrogène, ce qui permet de ne pas endommager le film en profondeur et de conserver sa stœchiométrie. Il présente l'inconvénient d'une vitesse de gravure un peu lente mais qui demeure très raisonnable pour les applications industrielles.

Enfin, pour obtenir des informations plus fines sur la nature des réactions intervenant à l'interface entre le QF et les plasmas de différentes dilutions nous avons réalisé des mesures à l'XPS en conditions quasi in-situ (sans remise à l'air entre la gravure et la mesure) pour essayer d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes de gravure en extrême surface. En effet il faut rappeler que l'XPS sonde uniquement les premiers nanomètres de la surface. La Figure 41 ci-dessous présente les pourcentages atomiques des différents éléments présents à la surface du QF avant exposition à un plasma (référence) et après exposition à des plasmas H_2 , N_2 et un plasma utilisant 15% de N_2 et 35% de H_2 . Le Tableau 5 ci-dessous apporte quant à lui des précisions sur l'environnement chimique des éléments carbone, plomb et soufre, apportées par l'analyse XPS des échantillons après ces diverses gravures. Ce tableau se décompose de la même manière que le Tableau 1. On peut toutefois relever que lors de la gravure N_2 , une contamination au chlore est apparue sur l'échantillon. Ce chlore provient des parois de la chambre de gravure et nous n'avons pas réussi à l'éliminer totalement par une étape de conditionnement. Cette contribution du chlore apparaît ainsi dans la Figure 41 et le Tableau 5 ci-dessous.

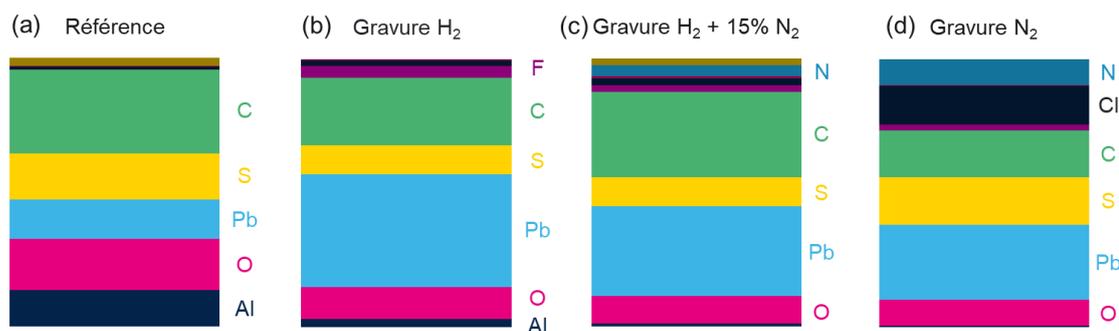


Figure 41 : Pourcentages atomiques, obtenus par analyse XPS, des éléments présents à la surface du QF exposés ou non à un plasma : (a) Sans exposition à un plasma ; (b) Gravure H₂ ; (c) Gravure H₂ + 15% N₂ ; (d) Gravure N₂.

	Élément étudié	Carbone			Plomb		Soufre		
Référence	Energie de liaison (eV)	283.34	284.63	285.72	138.04	136.93	161.3	162.23	163.8
	Liaison formée	C-métal	C-C	C-S + C-N	Pb-S	Pb-Pb	S-Pb	S-C	SO ₂
	Pourcentage atomique de la liaison par rapport aux autres liaisons formées par l'élément	3	89	8	82	18	54	26	20
	Pourcentage atomique de l'élément par rapport aux autres constituants du QF (C+S+Pb+N)	50.8			24.1		25.1		
Gravure H ₂	Energie de liaison (eV)		284.83	285.8	137.71	136.84	161.2	162.04	163.34
	Liaison formée		C-C	C-S + C-N	Pb-S	Pb-Pb	S-Pb	S-C	SO₂
	Pourcentage atomique de la liaison par rapport aux autres liaisons formées par l'élément		95	5	28	72	33	20	48
	Pourcentage atomique de l'élément par rapport aux autres constituants du QF (C+S+Pb+N)	32.5			53.9		13.6		
Gravure H ₂ + 15% N ₂	Energie de liaison (eV)	284.29	285.11	286.28	137.65	136.79	160.99	161.99	163.51
	Liaison formée	C=C	C-C	C-S + C-N	Pb-S	Pb-Pb	S-Pb	S-C	SO₂
	Pourcentage atomique de la liaison par rapport aux autres liaisons formées par l'élément	8	64	28	31	69	25	34	41
	Pourcentage atomique de l'élément par rapport aux autres constituants du QF (C+S+Pb+N)	41.6			39.7		13.4		
Gravure N ₂	Energie de liaison (eV)		284.81	286.2	138.02	138.7	161.06	161.79	166.23
	Liaison formée		C-C	C-S + C-N	Pb-S	Pb-Cl	S-Pb	S-C	SO ₃
	Pourcentage atomique de la liaison par rapport aux autres liaisons formées par l'élément		54	46	57	43	56	28	16
	Pourcentage atomique de l'élément par rapport aux autres constituants du QF (C+S+Pb+N)	23.8			38.4		24.4		
	Commentaire				Contamination chlore provenant des parois de la chambre				

Tableau 5 : Précisions sur l'environnement chimique des éléments principaux du QF, avant et après exposition à des plasmas H₂/N₂ de diverses dilutions.

Nous avons précédemment observé que la gravure pur H₂ favorise en premier lieu la gravure du soufre et de la matrice organique, ce qui résulte en une surface rugueuse riche en plomb, suite à la coalescence d'agrégats de QD. La Figure 41 (d) montre quant à elle que l'utilisation d'un plasma pur N₂ ne semble pas dépléter la surface en soufre. En revanche, dans cette chimie le carbone est fortement déplété à l'extrême surface de l'échantillon. Le Tableau 5 confirme alors la faible attaque du soufre par le plasma N₂. On peut en effet observer que l'environnement chimique du soufre est peu modifié par l'action du plasma, ce qui souligne la faible modification de la stœchiométrie et de la structure des QD par l'action du plasma N₂. L'environnement chimique de l'élément plomb semble quant à lui pollué par la contamination au chlore, mais Pb reste en grande partie lié avec le soufre, par opposition au plasma H₂ qui rompait aisément ces liaisons. L'analyse de l'environnement chimique du carbone révèle en revanche que le plasma N₂ modifie fortement la matrice organique du QF en surface. Presque la moitié des liaisons formées par le carbone se font en effet avec l'azote après gravure N₂, alors que la référence montrait près de 90% de liaisons C-C initialement. Notons que l'azote a la capacité de réagir chimiquement avec le carbone mais nettement

moins que l'hydrogène ou l'oxygène, par exemple. La volatilité des radicaux de type CN_x est relativement faible et la gravure du graphite par les plasmas de N_2 à faible énergie de bombardement est lente⁹⁷. Il faut donc fortement nitrurer le carbone pour le graver et par la suite cette couche dense de CN sera gravée lentement par pulvérisation chimique. Ce processus favorise la gravure uniforme des éléments présents en surface, en déstabilisant peu la structure du QF en profondeur pendant la gravure.

De la même manière que pour la gravure utilisant un plasma H_2 , on retrouve une concentration de plomb plus importante à la surface après gravure utilisant un plasma N_2 que dans la référence, ce qui souligne une nouvelle fois que cet élément est relativement plus difficile à graver que les autres éléments. Cependant, le plasma de N_2 ne génère pas de rugosité en surface, ce qui est avantageux pour le contrôle du procédé. Cela est probablement dû au fait que la couche nitrurée freine considérablement la vitesse d'attaque des ligands entre les QD de PbS, ce qui laisse le temps au plasma de pulvériser le Pb. Par ailleurs, il est probable que la faible quantité de Cl résiduel dans le plasma accélère notablement la gravure du Pb (cf Figure 41).

En opérant la gravure du QF avec un plasma utilisant un mélange de H_2 et de N_2 à 15% de N_2 , la Figure 41 et le Tableau 5 relèvent des propriétés de gravures hybrides entre la gravure H_2 et la gravure N_2 . L'hydrogène, fortement présent dans le plasma, favorise la gravure rapide du soufre dans les premiers nanomètres en surface, ce qui se retrouve dans les pourcentages atomiques après cette gravure, ainsi que dans l'environnement chimique de ces atomes. En effet, on peut voir dans le Tableau 5 que le soufre n'est plus que minoritairement lié au plomb par opposition à la référence, et de la même manière, la liaison majoritaire du plomb n'est plus le soufre mais devient la liaison métallique Pb-Pb. En parallèle, en présence de 15% d'azote dans le plasma l'XPS détecte la présence de 5% de N en surface (parmi les éléments principaux du QF : C, S, Pb et N) et cet azote est lié au carbone des ligands/passivateurs comme l'illustre la signature typique des liaisons C-N dans le spectre C1s du carbone. Cela montre que l'ajout de 15% de N_2 dans le plasma suffit à modifier de manière significative la matrice organique du QF. Il est alors pertinent de rappeler que cette modification de la matrice organique empêche la diffusion de l'élément hydrogène en profondeur dans le film (Cf Figure 40), ce qui favorise la gravure uniforme de la surface et empêche la formation d'une surface rugueuse (Cf Figure 39). Le mécanisme le plus probable est qu'en présence de N dans la matrice carbonée, une partie importante de l'hydrogène incident est « perdue » en surface pour éliminer N en formant NH_3 : il existe une compétition entre la nitruration du carbone par N (et N^+) et la gravure par H. Lorsque le flux de N est suffisant, cela freine considérablement la vitesse de gravure du carbone par rapport à un plasma d' H_2 pur (qui forme directement CH_4) et rend impossible la diffusion de H en profondeur car il est consommé en surface par ses réactions avec N et C. En parallèle, il est également possible que la nitruration du carbone rende cette couche plus dense et donc plus imperméable à H.

De plus, les résultats ToF-SIMS (Figure 40) montraient que la modification de la surface n'est pas profonde en utilisant un plasma de ce type (diffusion de l'azote sur quelques dizaines de nanomètres). De surcroît, l'azote étant une composante du film initial, son implantation sur quelques nanomètres ne paraît pas être une menace critique pour l'intégrité du film. La composition de ce plasma semble ainsi permettre une gravure plutôt uniforme en surface et affectant faiblement le restant du film. Il aurait été idéal de trouver une chimie de plasma permettant la gravure du plomb à une vitesse comparable aux autres éléments du QF, mais le plasma H_2/N_2 paraît être un compromis suffisant pour garantir une vitesse de gravure intéressante, une gravure uniforme et une faible diffusion des agents graveurs dans le film.

Par manque de temps et en raison de problèmes liés à l'équipement XPS relié sous vide à l'équipement de gravure du LTM, nous n'avons pas pu investiguer davantage d'autres dilutions de H_2/N_2 avec cet équipement. Il aurait pu ainsi être intéressant de chercher les dilutions de H_2 et de N_2 optimales en termes de vitesse de gravure, d'uniformité de gravure entre les différents éléments du QF, tout en vérifiant la diffusion d'azote et d'hydrogène dans le film. Ceci est un axe intéressant de poursuite de ces travaux.

Notons enfin qu'à la vue de ces résultats, une idée intéressante était d'utiliser un mélange de gaz contenant du Cl_2 pour graver efficacement le plomb et du N_2 pour prévenir la diffusion de chlore dans le film en nitrurant la matrice organique. Nous nous sommes alors basés sur une chimie contenant 2,5% de Cl_2 dans un plasma de N_2 pour réaliser une gravure partielle de QF, dont le profil généré est représenté en Figure 42.

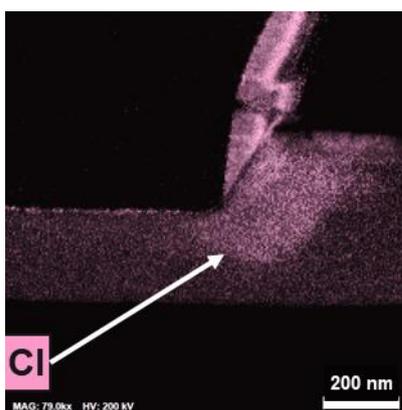


Figure 42 : Image prise au TEM-EDX représentant un profil de gravure du QF généré par un plasma composé de 47,5% de N_2 et 2,5% de Cl_2 .

Cette Figure 42 montre que la diffusion du chlore n'est pas empêchée par la forte présence de N_2 dans le plasma. Cela illustre que la nitruration de la surface n'empêche pas la diffusion du chlore dans le film. Ceci n'aboutissant pas à un résultat conforme à nos attentes, nous n'avons pas poussé plus loin ces expériences. Cependant, nous évoquions précédemment que la nitruration du carbone en surface pouvait être à l'origine d'une densification de celle-ci, ce qui la rendrait moins perméable aux agents graveurs (notamment l'H). Il semblerait alors que cette éventuelle densification ne soit pas un phénomène majeur, car le Cl n'est pas bloqué à la surface malgré sa nitruration.

Il aurait alors été possible d'imaginer une combinaison de gaz réactif encore plus complexe comprenant H_2 pour graver le film efficacement, N_2 pour protéger les ligands et Cl_2 pour accélérer la gravure du plomb. Nous n'avons pas eu le temps de réaliser ces expériences, et il est d'ailleurs probable que l'interaction entre l'hydrogène et le chlore, capable de former du HCl fortement volatil, ralentisse l'action de gravure.

C'est ainsi que nous avons décidé d'expérimenter le plasma H_2/N_2 utilisant 15% de N_2 pour la suite de nos études concernant l'industrialisation du procédé de gravure du QF. Celui-ci permettait en effet des propriétés convenables à son industrialisation, nous avons donc mené diverses études pour l'implémenter et en utilisant les divers enseignements apportés par cette première étude. Le prochain chapitre a ainsi pour objet l'intégration de nos résultats dans un procédé industriel. Nous pouvons par ailleurs souligner que les demandes vis-à-vis de cette intégration en industrie intervenaient en parallèle de cette première étude de compréhension des phénomènes. Pour cette raison, nous nous sommes rapidement tournés vers cette dilution qui apportait des résultats satisfaisants.

Chapitre 4. Intégration des résultats obtenus vers l'industrialisation du procédé

Dans le chapitre précédent, nous avons investigué diverses chimies de gravure et ciblé un mélange de gaz nous paraissant pertinent pour la structuration des films contenant des boîtes quantiques de PbS (matériau que l'on nomme QF). Nous avons ainsi réalisé plusieurs analyses morphologiques et de surface permettant d'améliorer notre compréhension des mécanismes de gravure du QF lors de son exposition à des plasmas de différentes natures. Nous avons alors identifié le mélange des gaz Ar, H₂ et N₂ comme étant pertinent pour structurer le QF, car celui-ci permet de générer un profil de gravure anisotrope avec une vitesse de gravure satisfaisante, et affiche également une gravure uniforme de la surface, ne générant pas de rugosité significative et montrant une faible diffusion des radicaux du plasma dans le matériau. Cependant, l'ensemble de ces résultats a été obtenu en caractérisant le QF940 dont les boîtes quantiques de faibles dimensions permettent la détection de longueurs d'onde proches de 940 nm, tandis que les développements les plus récents auprès de STMicroelectronics tendent vers l'utilisation du QF1.4, dont la détection est centrée autour de 1,4 μm de longueur d'onde. Le QF1.4 utilise des QD de plus grande dimension que le QF940, il a été introduit par STMicroelectronics après le développement de notre chimie de gravure et il n'est pas évident a priori que le comportement de ces deux types de QF lors de l'exposition à un plasma soit le même. La première partie de ce chapitre visera donc à analyser de potentielles différences entre les propriétés de gravure de ces deux matériaux, et ainsi étudier l'impact de la taille des boîtes quantiques présentes dans le film lors de sa gravure. De plus, nous avons également étudié les impacts de certains paramètres de contrôle du réacteur sur les mécanismes de gravure, dont certains permettent d'améliorer l'uniformité ou la vitesse de gravure, tout en restant dans la chimie Ar/N₂/H₂ étudiée précédemment. Nous nous servirons alors de ces enseignements pour proposer des procédés de gravure permettant la gravure complète du film pour atteindre la morphologie souhaitée. La dernière partie du chapitre utilisera enfin ces procédés de gravure complète pour structurer des plaques destinées à des mesures électro-optiques. Cette dernière caractérisation permettra donc d'étudier de potentiels impacts de la gravure du film sur les propriétés de vraies photodiodes, ce qui permettra de conclure ces travaux de thèse.

1. Gravure du QF1.4

La première partie de cette section vise à étudier de potentielles différences de comportement de gravure entre le QF940, précédemment étudié, et le QF1.4 dont le développement s'est accéléré à STMicroelectronics au cours de cette thèse. Ces matériaux présentent comme différence principale la taille des boîtes quantiques qui les composent, plus élevée dans le cas du QF1.4. Des modifications mineures peuvent également avoir été apportées lors des derniers développements de ce matériau pour viser des meilleures performances du film (stabilité, absorption...). Ces changements concernent principalement la nature chimique des passivateurs et des ligands constituant la matrice organique du QF. De plus, l'arrangement des boîtes quantiques varie selon leur taille : des petits QD (jusqu'à environ 3 nm) de PbS se forment plutôt selon des octaèdres ou des octaèdres tronqués (entre 3 nm et 4 nm), alors que des plus gros QD de PbS (de taille supérieure à 4 nm) forment plutôt des cuboctaèdres⁹⁸. Cette variation d'arrangement des QD peut également modifier la stœchiométrie des QD (proportion de S par rapport au Pb). Bien que l'ensemble de ces modifications semblent être des nuances mineures, il est primordial d'investiguer les différences qu'elles peuvent provoquer lors de la gravure du film.

1.1 Impact de la taille des QD sur les propriétés de gravure

Nous avons donc commencé cette étude par la réalisation de gravures partielles de substrats de QF1.4 en utilisant les procédés de gravure précédemment utilisés pour graver du QF940. La première partie de cette étude est ainsi axée sur l'étude de l'influence de la taille des QD lorsque l'on expérimente des plasmas de différentes chimies (H_2 , N_2 et H_2/N_2 contenant 35% de H_2 et 15% de N_2 pour 50% d'Ar). Nous essaierons ensuite de nous rapprocher de notre objectif qui est de proposer une gravure complète optimale du QF, en étudiant sa gravure partielle par un plasma identifié comme étant pertinent. Nous nous servirons donc des différents résultats précédemment obtenus pour proposer un procédé de gravure efficace du QF.

1.1.1 Gravure partielle des QF par des plasmas de H_2/N_2

Nous avons suivi une méthodologie comparable à celle utilisée dans le chapitre précédent, en réalisant en premier lieu des analyses morphologiques, puis en nous penchant sur des analyses chimiques, afin de mieux comprendre les interactions en jeu. Cette étude ayant pour but d'investiguer les différences d'interaction entre le plasma et les QF940 et QF1.4, nous rappellerons régulièrement, à titre comparatif, des résultats déjà présentés lors de l'étude du QF940.

1.1.1.1 Analyses morphologiques comparatives des deux types de QF

Après avoir gravé des plaques de QF1.4 à partir de plasma de H_2 , N_2 et H_2/N_2 composé de 15% de N_2 , nous commençons les caractérisations par des analyses au MEB incliné dont les images résultantes sont exposées en Figure 43. Nous calculons ensuite les vitesses de gravure en suivant la méthode détaillée dans le Chapitre précédent, puis nous mesurons la rugosité de surface grâce à des analyses AFM. Ces dernières valeurs sont recensées dans le Tableau 6.

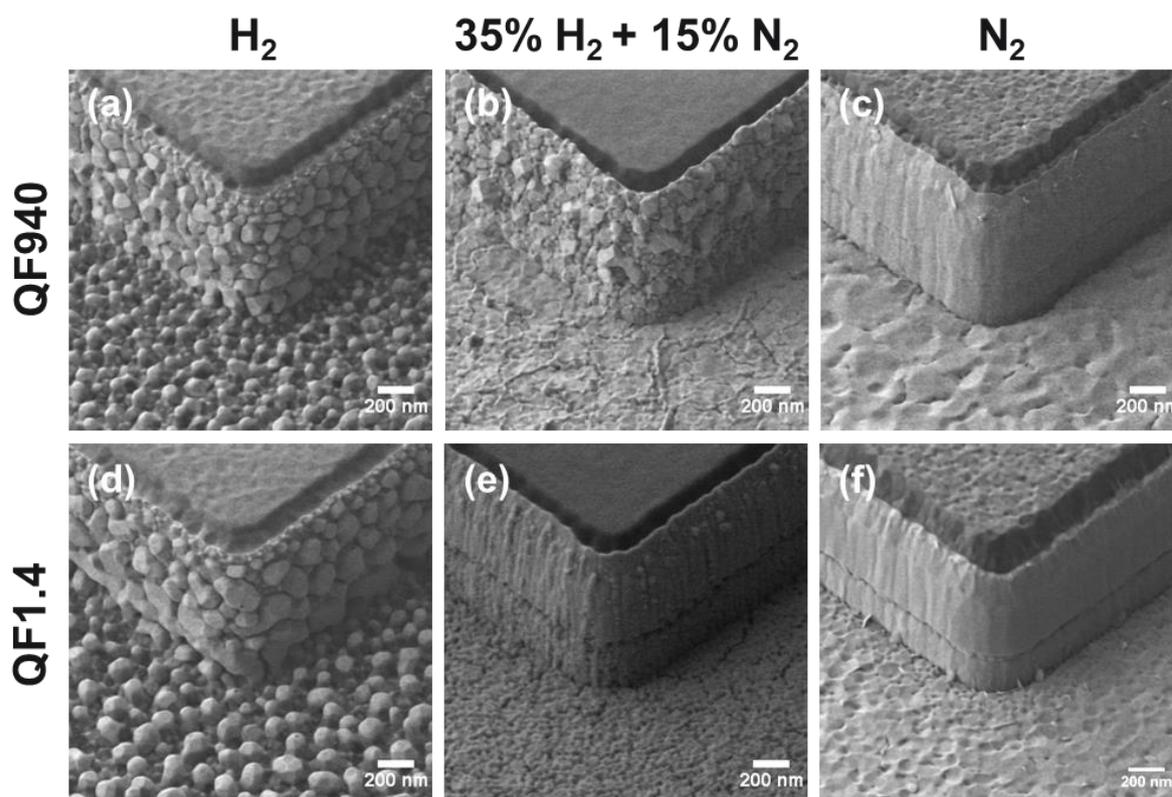


Figure 43 : Images prises au MEB incliné comparant les profils après gravures partielles de plaques de QF940 (a-c) et de QF1.4 (d-f) utilisant des plasmas composés de 50% d'Ar et d'H₂ (a, d), 50% d'Ar, 35% d'H₂ et 15% de N₂ (b, e) et 50% d'Ar et de N₂ (c, f). Toutes les échelles ont été fixées à 200 nm.

<i>Composition des plasmas = 50% Ar avec :</i>	<i>50% H₂</i>	<i>35% H₂ + 15% N₂</i>	<i>50% N₂</i>
	<i><u>QF1.4</u> / <u>QF940</u></i>	<i><u>QF1.4</u> / <u>QF940</u></i>	<i><u>QF1.4</u> / <u>QF940</u></i>
<i>Vitesses de gravure (nm.min⁻¹)</i>	<u>400</u> / 450	<u>260</u> / 250	<u>190</u> / 150
<i>Rugosités RMS (nm)</i>	<u>48</u> / 33	<u>6.1</u> / 10	<u>5.7</u> / 8.6

Tableau 6 : Vitesses de gravure et rugosités mesurées après gravure partielle de substrats de QF1.4 (valeurs en gras soulignées). Les valeurs précédemment calculées pour le QF940 sont rappelées à titre comparatif.

Le Tableau 6 et la Figure 43 (a) et (d) montrent que lors de la gravure par un plasma H₂, le substrat de QF1.4 produit une rugosité plus importante que celui de QF940 (48 nm de rugosité RMS contre 33 nm). Rappelons que nous avons conclu dans le Chapitre précédent que la gravure du QF par un plasma H₂ est pilotée par l'attaque chimique de l'hydrogène sur les atomes de soufre et de la matrice organique carbonée. Le plomb est quant à lui gravé plus lentement par H, et sa gravure est favorisée par la pulvérisation physique du Pb par des ions énergétiques. Les résultats suggéraient ainsi que le déséquilibre entre la lente gravure du plomb et la rapide gravure des autres éléments entraînait la coalescence d'agrégats riches en Pb, formant ainsi la rugosité apparaissant sur les images MEB. Le QF1.4 étant formé de QD de plus grande dimension que le QF940, cela peut justifier que les agrégats de plomb, se formant lors de la gravure par un plasma H₂, puissent être de plus grande taille. Ce phénomène pourrait de plus être amplifié par la structure cuboctaédrique des gros QD du QF1.4.

La Figure 43 (e) montre également que l'ajout de 15% de N_2 dans le plasma H_2 génère des flancs de gravure moins rugueux lors de la gravure du QF1.4 que de celle du QF940 (Figure 43 (b)). Ces flancs de gravure rugueux, présents dans le QF940, sont riches en plomb et sont issus de la pulvérisation de cet élément peu volatil suivi de son redépôt sur les flancs de gravure. Il semblerait donc qu'en utilisant ce type de plasma, il soit moins aisé de pulvériser le plomb sur les flancs lors de la gravure d'un substrat de QF1.4. La nitruration de la surface, observée lors de la gravure du QF940 et qui favorise une gravure plus uniforme de la surface, est probablement un élément important permettant d'empêcher que le plomb ne se redépose sur les flancs des motifs du QF1.4. Le tableau montre aussi que la rugosité de surface post gravure diminue significativement en passant du QF940 au QF1.4, ce qui suggère que la gravure du QF1.4 se réalise de manière légèrement plus uniforme en surface. Il est cependant difficile de se prononcer sur la raison de ce changement, entre la modification de la taille et forme des QD, ou des autres légères différences entre QF940 et QF1.4 (modification de ligands et/ou de passivateurs, possible densification du film...). Des analyses chimiques ultérieures permettront d'éclaircir ce point et tendent à indiquer une meilleure résistance des ligands et passivateurs dans le cas du QF1.4. Par ailleurs, le profil généré par un plasma N_2 ne semble pas montrer de différence significative selon le type de QF (Figure 43 (c) et (f)).

Enfin, nous retiendrons que les dynamiques de gravure observées lors de l'étude du QF940 semblent globalement se reproduire lors de la gravure du QF1.4. Le mécanisme de création de rugosité lors de la gravure au plasma H_2 présente des similarités quel que soit le QF, bien que la taille des QD semble avoir une influence sur la dimension de la rugosité formée. L'ajout de N_2 dans le plasma semble également avoir le même effet et empêche la formation de rugosité en surface. De plus, les faibles différences que l'on peut observer entre les vitesses de gravure de ces différents films ne sont pas flagrantes. Rappelons que les incertitudes autour du calcul de la vitesse de gravure sont assez élevées (les valeurs sont données à $22 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ près), particulièrement lorsqu'une forte rugosité de surface est créée par la gravure. Nous ne pouvons donc pas conclure quant à une potentielle accélération ou décélération de la gravure selon la taille des QD.

Nous avons alors procédé à des analyses chimiques, pour repérer d'éventuelles différences entre le QF940 et le QF1.4, en commençant par des analyses ToF-SIMS.

1.1.1.2 Analyses chimiques comparatives des QF940 et 1.4

A. ToF-SIMS

Nous utilisons les substrats partiellement gravés de l'étude morphologique précédente pour réaliser les analyses ToF-SIMS, dont la méthode a été détaillée précédemment. Les profils de densité des éléments H, Pb, S, C et liaisons CN sont tracés et représentés en Figure 44. Nous représentons également les résultats précédemment obtenus lors de l'étude du QF940 afin de souligner les différences entre ces matériaux, et avons de la même manière normalisé les profils de densité des liaisons CN et du C de telle sorte qu'ils aient une valeur identique dans le matériau non modifié (c'est à dire en profondeur).

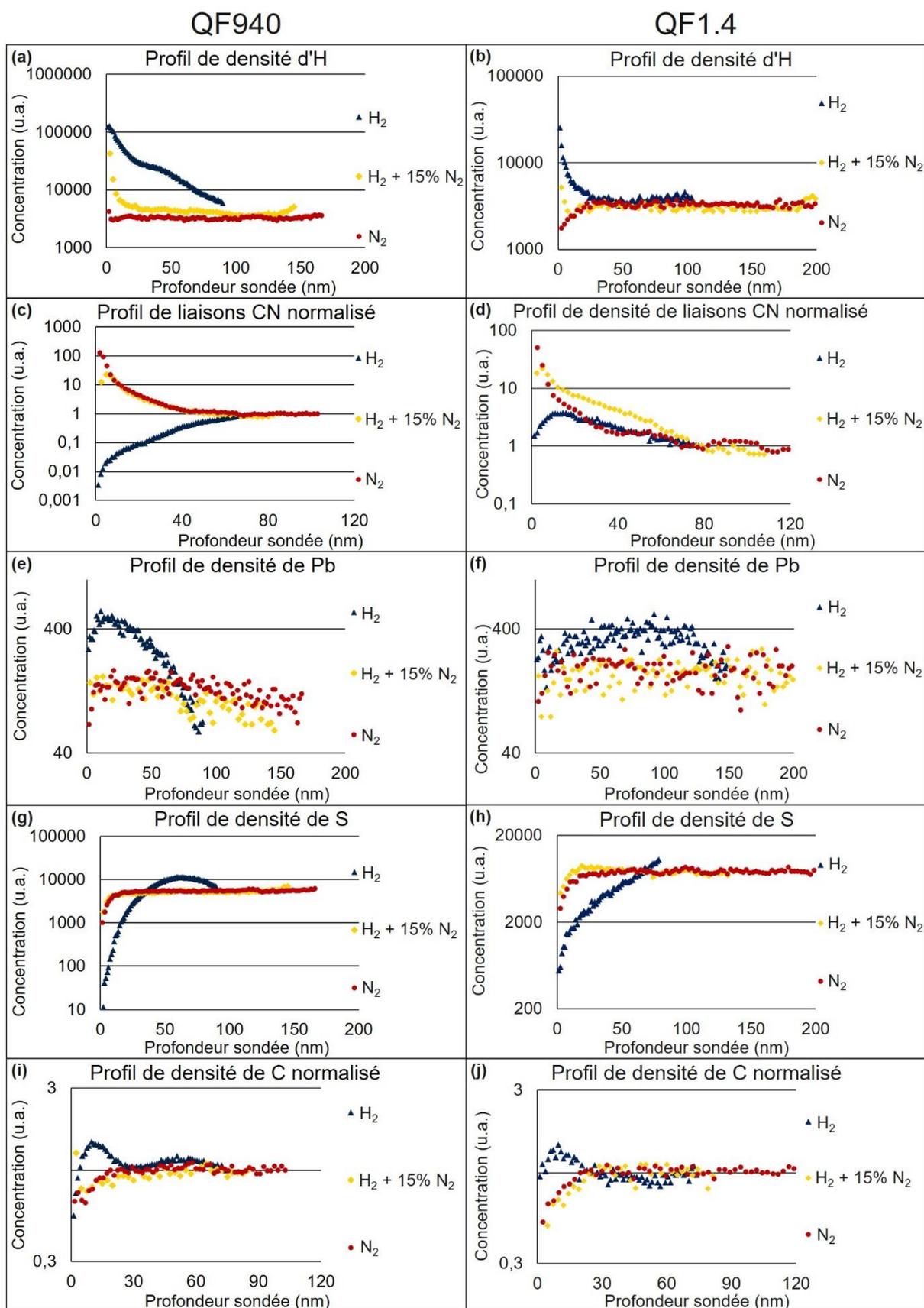


Figure 44 : Profils de densité des éléments H (a, b), Pb (e, f), S (g, h), C (i, j) et liaisons CN (c, d) du QF940 (a, c, e, g, i) et du QF1.4 (b, d, f, h, j) après gravures partielles par des plasmas H₂, 35% H₂ + 15% N₂ et N₂.

Les profils de densité d'H (Figure 44 (a) et (b)) révèlent une différence notable quant à la diffusion de l'hydrogène dans le QF1.4 par rapport au QF940. Alors que cet élément diffuse profondément dans le

QF940 lors de l'exposition à un plasma H_2 , on remarque ici que l'hydrogène ne diffuse pas plus profondément qu'une trentaine de nanomètres dans le QF1.4, ce qui correspond à la rugosité de surface. En plasma de H_2 pur, la diffusion en profondeur de H semble donc bloquée et se limite à une vingtaine de nm dans le QF1.4 contre 100 nm dans le QF940. Par ailleurs, nous avons montré dans le chapitre précédent que l'ajout de N_2 dans H_2 permettait de nitrurer la surface et de bloquer la diffusion de H dans le QF940 (alors que cette nitruration ne bloquait pas la diffusion du Cl). Il semblerait donc que la sensibilité chimique de l'élément graveur avec le film soit un critère prépondérant à la diffusion de celui-ci dans le QF. Or, en augmentant uniquement la taille des QD (ou en modifiant leur structure), la nature des liaisons chimiques présentes dans le film varie peu. En revanche, la modification de ligands et passivateurs peut changer significativement la nature des liaisons dans le QF. Il est de ce fait plausible que ce soit les modifications apportées au QF1.4 pour améliorer ses propriétés de stabilité et de détection (optimisation des ligands, passivateurs, méthode de dépôt...) qui aient l'impact le plus important quant à la prévention de la diffusion d'H dans le film. La nature exacte de ces améliorations apportées au QF1.4 nous est cependant inconnue (et est confidentielle), et nous ne pouvons de ce fait pas détailler plus précisément le changement moteur à cette limitation de la diffusion d'hydrogène dans le film QF1.4 par rapport au QF940.

Le profil de densité des liaisons CN montre quant à lui une plus faible déplétion après une gravure en plasma H_2 dans le cas du QF1.4 par rapport au QF940 (Figure 44 (c) et (d)). Lors de la gravure du QF940 par un plasma H_2 , la profonde diffusion de l'hydrogène dans le film entraîne une gravure des liaisons CN du film et résulte en une déplétion de celles-ci en profondeur. Dans le cas de la gravure du QF1.4 par un plasma H_2 , la Figure 44 (b) montre que l'hydrogène ne diffuse pas profondément dans le film, mais est en présence excessive uniquement dans la région correspondante à la rugosité de surface. Parallèlement, les liaisons CN sont déplétées uniquement lorsque l'on sonde la rugosité de surface, et reviennent ensuite à un niveau comparable aux profils de densité après gravures N_2 et $H_2 + 15\% N_2$. Ainsi, les liaisons CN présentes dans le QF1.4 sont moins impactées par le plasma H_2 que le QF940, dont l'amplitude des variations était bien plus importante. De même, les profils de densité du plomb et du soufre (Figure 44 (e) à (h)) montrent que le QF1.4 est moins impacté par le plasma de H_2 que le QF940, et enregistre des moins grandes variations de concentration. Nous retiendrons donc que le QF1.4 est moins endommagé par le plasma H_2 que le QF940, dans lequel la nature des liaisons chimiques était perturbée profondément dans le film. Comme évoqué précédemment, il semblerait plausible que les améliorations apportées au QF permettant de meilleures propriétés de stabilité aient permis de réduire cette vulnérabilité au plasma H_2 , bien que le changement de taille et de structure des QD ait pu aussi y contribuer. Afin d'obtenir plus de détails sur l'environnement chimique des éléments principaux du QF1.4, et éventuellement déterminer quel est le changement majeur ayant permis de bloquer la diffusion d'hydrogène, nous avons réalisé des mesures XPS qui seront détaillées ci-dessous.

Enfin, la Figure 44 montre que les profils de densité générés par les plasmas composés de H_2 avec 15% de N_2 et uniquement de N_2 sont en revanche fortement ressemblants entre le QF940 et le QF1.4. Les dynamiques de gravure sont ainsi majoritairement conservées en utilisant des plasmas H_2/N_2 , ce qui est avantageux pour notre utilisation, car nous avons ciblé cette chimie de plasma pour graver efficacement le QF. Les résultats obtenus lors de l'étude du QF940 avec ces chimies de plasma paraissent donc transposables au QF1.4. De surcroît, les vitesses de gravure et rugosités enregistrées (Tableau 6) sont relativement proches entre ces deux types de QF, ce qui s'aligne bien avec les résultats ToF-SIMS.

Des mesures XPS ont alors été réalisées sur le matériau QF1.4 sans exposition à un plasma et après exposition à un plasma H_2 , afin d'explorer davantage les sources de variation entre le QF1.4 et le QF940 repérées par ToF-SIMS.

B. Analyses XPS du QF1.4

Nous avons l'intention d'effectuer une comparaison systématique des substrats QF940 et QF1.4 avant et après exposition à un plasma de H_2 . Malheureusement, les mesures du QF1.4 n'ont pu être effectuées qu'en fin de thèse et se sont avérées inexploitable car nous n'avons pas réussi à abraser suffisamment l'épaisse couche surfacique d'Alumine qui protège le QF de l'exposition à l'air en utilisant le canon à ions Ar^+ de l'XPS. Cela complique grandement l'analyse d'élément Pb et S dans la référence (avant plasma) et empêche totalement l'analyse du QF1.4 après gravure H_2 (dont l'analyse serait déjà compliquée par la forte rugosité de surface indépendamment de la présence d' Al_2O_3 résiduelle). Couplé à une panne de l'équipement XPS en fin de thèse, cela ne nous a pas permis une analyse détaillée qui aurait été intéressante. En revanche, l'analyse du pic C1s avant gravure a été possible et la comparaison de la chimie des ligands/passivateurs carbonés entre les 2 QF est intéressante. La Figure 45 compare ainsi le pic C1s des deux QF tel que déposés (et mesurées à travers l' Al_2O_3 d'encapsulation).

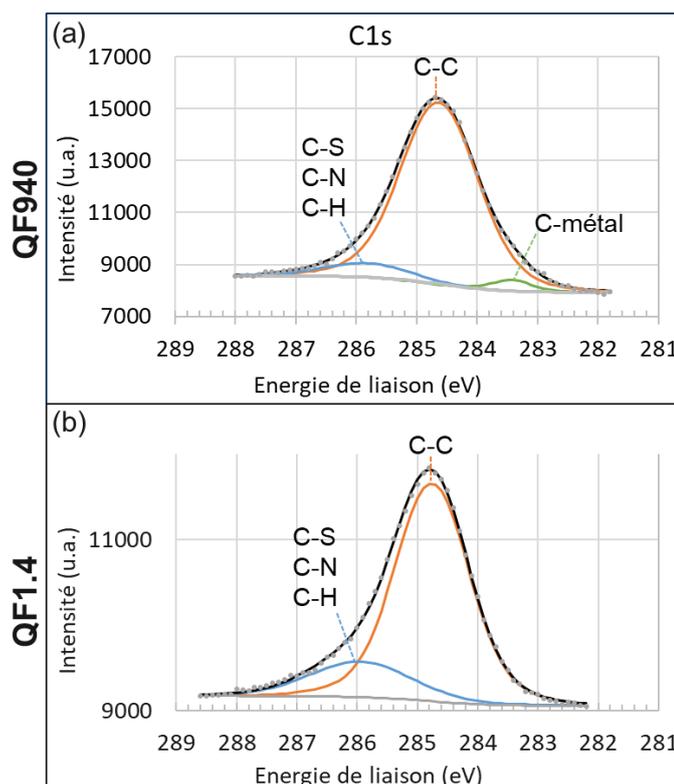


Figure 45 : Pics C1s des QF940 (a) et QF1.4 (b) mesurés à l'XPS à travers une fine couche d'alumine, sans exposition à un plasma.

Dans un premier temps, soulignons que nous avons décidé de ne pas séparer les différentes contributions liées aux liaisons du C avec les éléments S, N et H, en raison de la faible intensité des pics qu'ils auraient générés. Bien que la littérature⁹⁹ suggère la possibilité de séparer ces pics, notre faible connaissance des matériaux composants la matrice organique de surcroît à leur faible intensité ne nous permet pas de déconvoluer ces pics avec certitude. Cependant, il apparaît sur la Figure 45 que ces liaisons avec S, N et H apparaissent en plus forte proportion et à plus basse énergie de liaison dans le QF1.4. L'explication la plus plausible à cette observation est que les ligands soient formés par des chaînes carbonées plus

courtes dans le but de rapprocher les QD entre eux dans le QF1.4. Cette hypothèse est étayée par le fait que, comme expliqué dans le chapitre 2, une étape de rapprochement des QD à travers un échange de ligands est souvent utilisée pour améliorer les propriétés de conductivité du film, et ainsi éviter les pertes d'informations par des électrons qui ne se transfèreraient pas d'un QD à l'autre. Il est donc probable que cette étape d'échange de ligands ait été optimisée pour le QF1.4, ce qui justifierait également la plus faible part occupée par le carbone dans ce film (environ 30% de moins dans le QF1.4). De plus, les ligands à longues chaînes carbonées étant majoritairement formés de liaisons C-C et se terminant par des liaisons avec de l'azote ou du soufre par exemple, un raccourcissement des chaînes carbonées entraînerait une diminution de la part occupée par les liaisons C-C par rapport aux liaisons C-N et C-S. Cette explication pourrait justifier la part plus importante de liaisons C-N et C-S observée dans le QF1.4. Il est difficile d'analyser plus en profondeur ces résultats, mais ils suggèrent néanmoins que la plus grande taille des QD et l'optimisation des ligands/passivateurs se traduit par un espace inter-QD plus petit et qui plus est occupé par des chaînes carbonées plus courtes et plus nitrurées dans le QF1.4, ce qui est cohérent avec une diffusion plus restreinte de l'hydrogène en profondeur lors de son exposition au plasma par comparaison au QF940.

Pour conclure quant à cette partie, nous pouvons rappeler que nous cherchions à inspecter la potentielle influence de la taille des QD sur le comportement de gravure du QF. Les résultats présentés ici ne suggèrent pas d'impact majeur, et il semblerait que les dynamiques de gravure observées lors de l'étude du QF940 soient reproductibles sur du QF1.4. Seule la diffusion de l'hydrogène dans le film, observée dans le QF940, est nettement moins profonde dans le QF1.4 en chimie H₂ pure. Ce comportement est attribué à des améliorations de propriétés du QF1.4, apportées lors de son développement auprès de STMicroelectronics et qui se traduisent par une matrice carbonée plus dense entre les QD.

Rappelons maintenant que l'objectif de ce chapitre est de proposer des procédés de gravure fonctionnels pour graver le QF1.4. Nous avons donc mené des gravures complètes de ce film en nous basant sur les résultats obtenus et sur les chimies de plasmas jugées pertinentes pour cela : les plasmas à base de H₂ et de N₂. Pour cela, nous avons tenu à prendre en compte l'ensemble des résultats jugés intéressants lors de nos précédentes études. Nous avons ciblé la chimie de plasma composée de 50% d'Ar, 35% de H₂ et 15% de N₂ pour graver efficacement le QF940. Nous pouvons alors nous servir des résultats obtenus dans le Chapitre 3 lors de l'étude de l'effet des paramètres du réacteur sur la morphologie de gravure pour proposer une nouvelle amélioration au procédé actuel. En effet, nous avons observé que dans les plasmas de H₂ il était possible de réduire la rugosité et d'améliorer la vitesse de gravure en réduisant la pression de travail. Vu que cela est avantageux pour un procédé industriel, nous avons donc décidé d'analyser l'impact d'une réduction de la pression de travail sur les qualités de la gravure des 2 QF dans les mélanges H₂/N₂.

1.1.2 Proposition de procédés de gravure du QF optimisée : plasma H₂/N₂ à basse pression

Nous réalisons les gravures partielles d'un substrat de QF940 et d'un substrat de QF1.4 à partir d'un plasma composé de notre mélange optimal (Ar, H₂ et de 15% de N₂) mais à plus basse pression (-50% par rapport au procédé précédemment utilisé), et observons les profils obtenus par MEB incliné et par TEM (Figure 46).

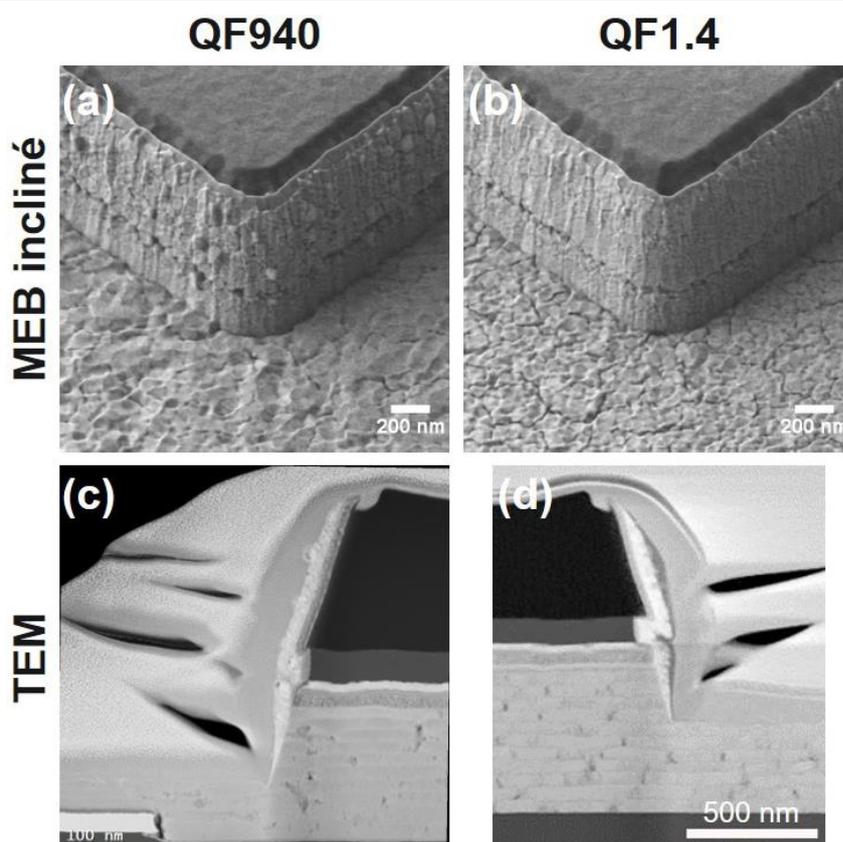


Figure 46 : Profils de gravure obtenus par MEB incliné (a, b) et par TEM (c, d), après gravure partielle d'un substrat de QF940 (a, c) et d'un substrat de QF1.4 (b, d) à partir d'un plasma composé de Ar, H₂ et de 15% de N₂ à basse pression.

Nous calculons ensuite les vitesses de gravure correspondantes en utilisant la méthode précédemment décrite. Ces vitesses de gravure sont toutes deux calculées à 290 nm.min⁻¹, et les profils générés par MEB incliné et TEM (Figure 46) après gravure des substrats de QF940 et QF1.4 sont très ressemblants. Il ne paraît donc pas y avoir de différence majeure de comportement de gravure entre ces deux films. Nous avons tout de même réalisé des analyses ToF-SIMS pour investiguer de potentielles différences d'impacts du plasma sur les liaisons présentes dans les deux types de substrats.

Les résultats ToF-SIMS affichés en Figure 47 ne montrent pas de différences flagrantes entre les QF940 et QF1.4 gravés dans le plasma à basse pression. Ces substrats étant obtenus avec deux matériaux différents, les concentrations de chaque élément dans la profondeur du film (non exposée au plasma) peuvent être différentes, mais le profil de la concentration en fonction de la profondeur de chaque élément est très similaire entre les deux substrats. Cela illustre que les mécanismes de gravure sont identiques entre les deux substrats lors de l'exposition à ce plasma. Il est également intéressant de noter que la concentration en soufre est supérieure dans le QF1.4 alors que la concentration de plomb est égale entre les deux substrats. Ceci s'aligne avec la littérature qui fait état d'un rapport Pb/S qui augmente lorsque la taille des QD diminue⁹⁸. Notons enfin que le fait d'avoir diminué la pression de travail (à chimie constante) ne modifie pas la caractéristique principale de cette chimie de plasma : la présence de N en quantité suffisante permet d'éviter la déplétion de C et S en profondeur et ainsi d'éviter la diffusion de H dans le matériau bulk.

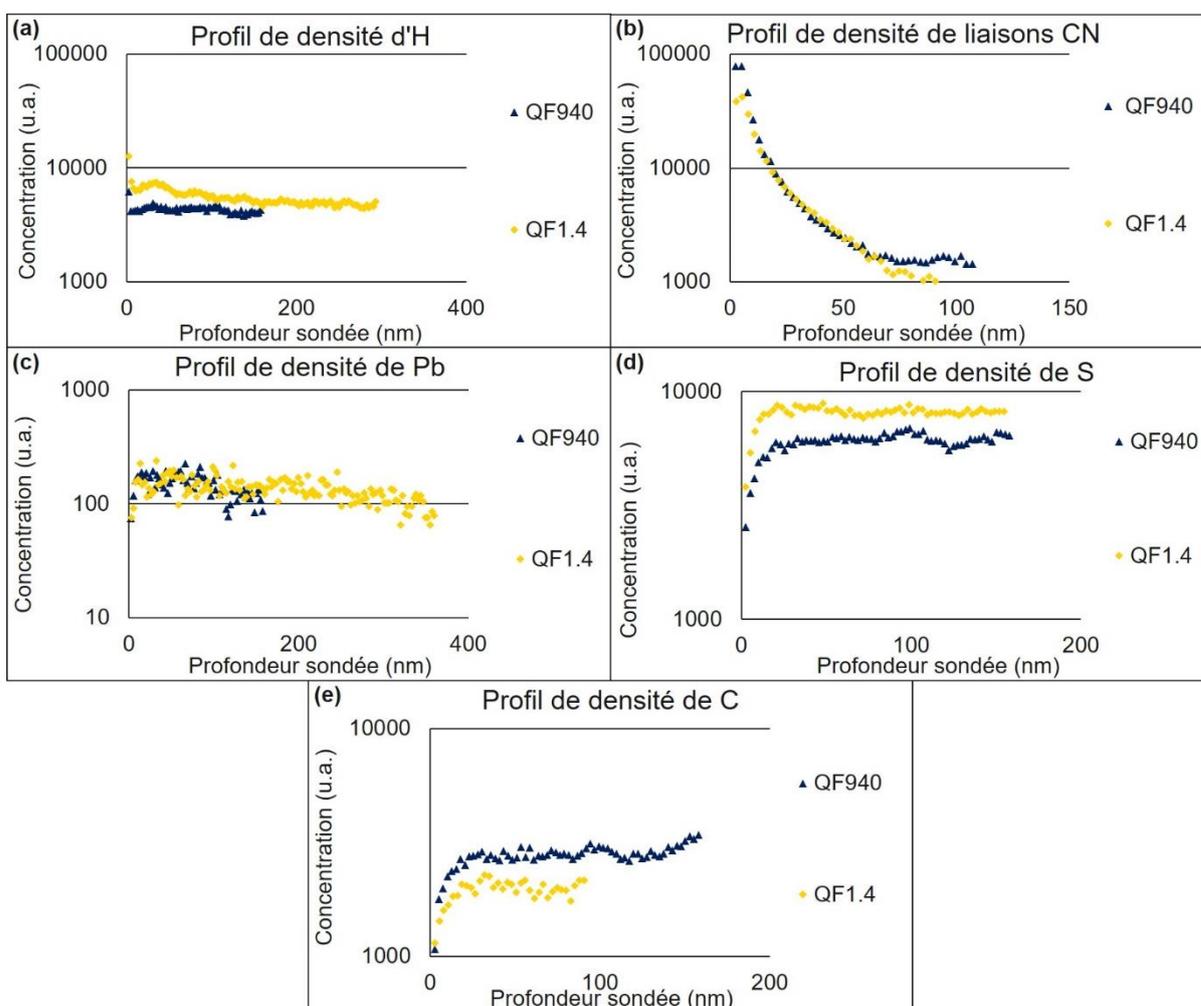


Figure 47 : Profils de densité générés par analyse ToF-SIMS de substrats de QF940 et de QF1.4 après gravure partielle utilisant un plasma H_2/N_2 à basse pression. Les éléments suivis sont l'hydrogène (a), les liaisons CN (b), le plomb (c), le soufre (d) et le carbone (C).

Ces résultats ToF-SIMS suggèrent ainsi qu'indépendamment de la taille et de la structure des QD, la gravure du QF par un plasma composé de 50% d'Ar, 35% d' H_2 et 15% de N_2 à basse pression est efficace. L'utilisation de ce plasma permet en effet la création d'un profil de gravure anisotrope, elle impacte peu la structure du QF en profondeur et elle permet une vitesse de gravure convenable. Nous nous sommes donc basés sur ce procédé de gravure pour expérimenter la gravure complète du QF1.4.

1.2 Gravure complète du QF

Le but de cette étude n'est plus d'apporter une compréhension fondamentale des interactions plasma/surface entrant en jeu lors de la gravure du QF, mais a plutôt pour objectif d'utiliser les résultats obtenus afin de les rendre fonctionnels sur un procédé industriel. Pour rappel (voir Chapitre 2), la gravure complète du film a pour but d'éliminer totalement le QF de la zone à graver tout en s'arrêtant sur la sous couche. On utilise donc une détection de fin d'attaque pour arrêter la gravure du QF lorsque les émissions optiques liées à sa gravure commencent à décroître (en pratique nous suivons une raie d'émission optique du Pb à 406 nm, selon une table fournie par l'équipementier Lam®), puis on procède à une étape de surgravure, permettant à la fois d'éliminer tous les résidus potentiels en fond de motif, et également d'éliminer toute la résine restante au-dessus de la couche à protéger. De plus, une étape de gravure

humide est réalisée après la gravure complète du film, afin de nettoyer les flancs de gravure ainsi que d'éventuels résidus persistants en fond de motif.

Après avoir réalisé ces diverses étapes de structuration du QF, nous observons alors les substrats par MEB incliné afin de vérifier que les profils générés soient conformes à nos attentes. Il n'est maintenant plus question de réaliser des caractérisations de surface pour analyser les interactions plasma/surface, nous ne réalisons donc plus de mesures XPS, ToF-SIMS ou de vitesses de gravure, car il n'est pas possible de réaliser celles-ci sur des substrats complètement gravés. Nous pouvons tout de même mesurer les temps de gravure des étapes de gravure principale (gravure du QF) et de surgravure (élimination de la résine restante), afin de comparer les procédés de gravure entre eux. Cependant, la durée de l'étape de surgravure est liée à l'épaisseur de résine initiale, modifiable par l'optimisation de l'étape de photolithographie préalable. La durée de cette étape est de ce fait peu liée au procédé de gravure étudié, c'est pourquoi nous avons décidé de ne présenter que la durée de l'étape de gravure principale du QF.

La première partie de cette étude s'est tournée vers l'optimisation des paramètres du réacteur de gravure, en se basant sur notre chimie de plasma optimale composée de 50% d'Ar, 35% de H₂ et 15% de N₂. Nous avons ciblé la pression imposée au plasma comme étant un paramètre intéressant pour améliorer la vitesse de gravure et pour améliorer les propriétés de gravure (gravure plus uniforme en surface). Nous nous sommes donc basés sur le procédé opérant à basse pression étudié dans la section précédente 1.1.2. Ensuite, la seconde partie de cette étude s'est tournée vers l'essai de différentes dilutions de chimies H₂ et N₂ pour former le plasma, afin d'étudier les impacts que cette dilution peut avoir sur le profil de gravure, et ainsi proposer un procédé optimal pour graver le QF.

1.2.1 Optimisation des paramètres du réacteur de gravure

Nous avons remarqué dans le chapitre 3 que la diminution de la température du substrat permettait de limiter la diffusion d'agents graveurs dans le film. Nous avons donc expérimenté un procédé de gravure complète opéré à basse pression et à faible température de substrat, afin d'essayer d'améliorer encore plus la robustesse du procédé en rendant la gravure plus uniforme en surface et en minimisant le risque de diffusion d'hydrogène dans le QF. De plus, nous avons également expérimenté un procédé de gravure à encore plus basse pression (diminution de 20% de la pression par rapport à la gravure basse pression servant ici de référence), que nous avons effectué en baissant également de 20% la puissance ICP, afin d'opérer dans un régime supportable pour l'équipement.

Dans le but de rendre plus facilement compréhensible les différentes pressions utilisées lors de nos expériences, nous allons utiliser des annotations pour nous référer à chacune d'entre elles. La pression A désignera ainsi la pression initialement utilisée en début de thèse, il s'agit de la pression la plus élevée parmi celles utilisées. La pression B réfère à la « basse pression », servant de référence dans le cadre de cette étude et est 2 fois plus basse que la pression A. Enfin, la pression C dite « très basse pression », expérimentée dans cette section est encore diminuée de 20% par rapport à la pression B.

Pour atteindre la pression C, en plus de réduire légèrement la puissance ICP, nous avons aussi dû diminuer les flux totaux de gaz entrants dans le réacteur de 15% tout en conservant le même rapport entre chaque gaz (50% Ar, 35% H₂ et 15% N₂). Notons par ailleurs que pour opérer dans des conditions de basse puissance source, nous avons adapté l'étape de surgravure, afin de compenser la gravure plus

lente de la résine dans ces conditions. Cette modification de l'étape de surgravure a été appliquée à tous les procédés opérant à basse puissance source.

Nous avons aussi réalisé une gravure en ne baissant que la puissance source, étape intermédiaire avant d'opérer à très basse pression. Les profils générés par MEB incliné sont présentés en Figure 48, et les temps de gravure associés donnés dans le Tableau 7, et exprimés en relatif par rapport au substrat de référence, qui utilise un plasma basse pression B de H₂/N₂ avec 15% de N₂.

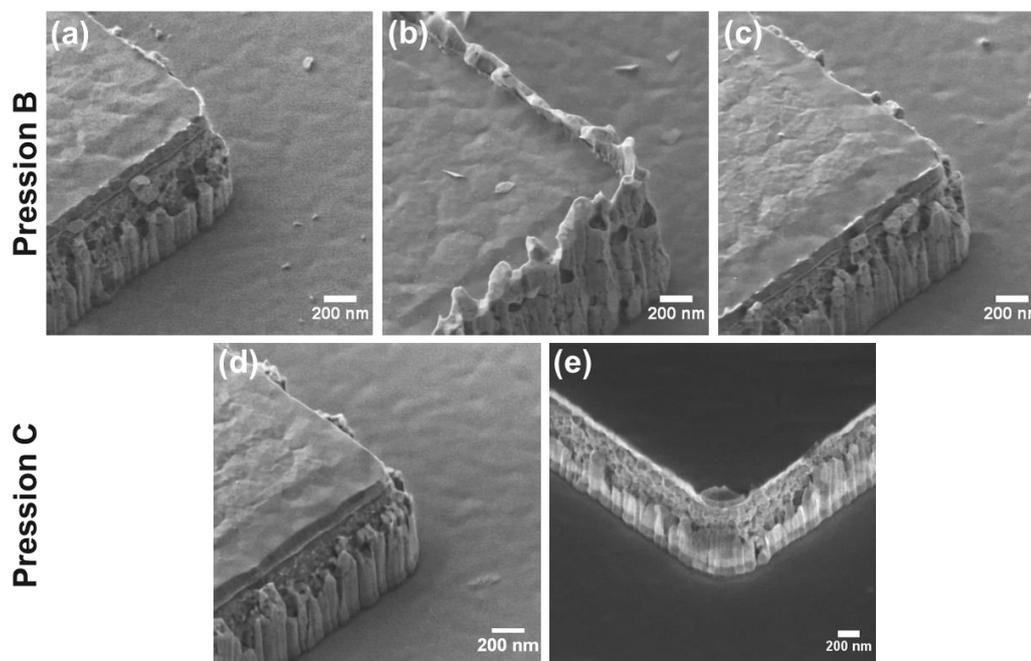


Figure 48 : Images prises au MEB incliné de profils de gravures complètes (y compris nettoyage en chimie liquide post-gravure) utilisant un plasma de 50% Ar, 35% H₂ et 15% N₂. Les conditions d'opération sont les suivantes : (a) référence (pression B), (b) faible température, (c) faible puissance source, (d) faible puissance source et pression C, (e) faible puissance source, pression C, et faible flux total de gaz.

	<i>Référence</i>	<i>Basse température</i>	<i>Faible puissance source</i>	<i>Faible puissance source et pression C</i>	<i>Faible puissance source, pression C et faible flux</i>
<i>Temps de gravure du QF (u.a.)</i>	100	109	128	119	129

Tableau 7 : Temps de gravure du QF par un plasma composé de 50% d'Ar 35% d'H₂ et 15% de N₂, en faisant varier certains paramètres du réacteur de gravure. Exprimés en relatif par rapport à la référence.

Pour clarifier les observations des gravures complètes (Figure 48), nous avons représenté schématiquement l'action que peut avoir l'étape de gravure humide (nettoyage en chimie liquide) sur les couches de passivation se formant pendant la gravure plasma en Figure 49. Un « arrachement » mécanique peut ainsi se produire par l'action du liquide sur les parties des couches de passivation dépassant du dessus du motif. Ces dernières peuvent être plus ou moins épaisses selon le procédé de gravure, ce qui favorise ou non leur arrachement durant l'étape de gravure humide. La nature et l'épaisseur de ces couches jouent alors un rôle important en déterminant si la chimie liquide va mener à leur conservation (Figure 48 (b)), à leur arrachement partiel (Figure 48 (a, c, d et e)) ou à leur arrachement

total. L'éventuel arrachement permet ainsi d'obtenir une idée sur l'épaisseur de la couche de passivation formée : une couche épaisse sera difficile à arracher alors qu'une couche plus fine se retirera plus aisément.

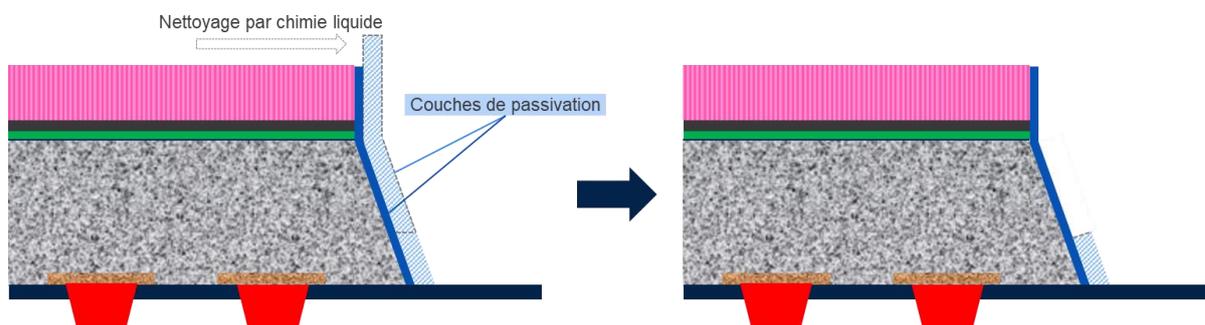


Figure 49 : Représentation schématique du potentiel arrachage partiel de la couche de passivation par l'étape de nettoyage par chimie liquide.

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer sur la Figure 48 (b) que la diminution de la température du substrat provoque le redépôt d'une épaisse couche de passivation sur les flancs de gravure, qui dépasse même en hauteur le niveau du motif formé (c.à.d. là où se trouvait le masque en résine). Ce surplus de couche de passivation n'est pas conforme à la structure que nous sommes supposés former par l'étape de gravure plasma. Elle peut en effet perturber les étapes de dépôts ultérieures et ainsi altérer les propriétés du dispositif. En abaissant la température du substrat, la réactivité chimique du plasma avec la surface à graver est réduite, ce qui provoque à la fois un ralentissement de la gravure (tel que le montre le Tableau 7), et également une gravure plus pilotée par la pulvérisation de la surface. Même si ce deuxième aspect apporte l'avantage de graver la surface plus uniformément, ce qui limite le risque de laisser des résidus en fond de motif, il se traduit aussi par la formation de produits de gravure moins volatils qui ont tendance à se redéposer plus facilement sur les flancs des motifs. De plus, en abaissant la température la probabilité de collage en surface des radicaux a aussi tendance à augmenter. Nous pouvons voir ici que cela entraîne la formation d'une épaisse couche de passivation sur les flancs des motifs et du masque. L'étape de gravure humide qui est utilisée après l'étape de gravure plasma ne parvient pas à éliminer cette couche de passivation trop épaisse, ce qui est dangereux pour la robustesse du procédé. De plus, la diminution de la température ralentit également la gravure, ce qui n'est pas avantageux. Nous n'avons donc pas retenu la diminution de la température comme étant un paramètre intéressant à utiliser dans le cadre de notre développement.

Par ailleurs, nous pouvons également remarquer sur les autres images de la Figure 48 que cette couche de passivation, problématique dans le cadre de la gravure à basse température de substrat, semble avoir été arrachée, probablement par l'étape de gravure humide, lors des autres conditions de gravures présentées ici. On peut en effet voir qu'une couche de passivation est présente sur l'ensemble des images (hormis l'image (b)), et que celles-ci ne sont présentes que sur le bas du motif. Cela suggère que l'étape de gravure humide, qui fait suite à la gravure plasma, a pu arracher cette couche de passivation par le haut des motifs. Il est ainsi probable qu'après la gravure plasma, la couche de passivation formée sur les flancs des motifs présentés ici dépasse le motif en hauteur de manière comparable à ce qui est observé pour la gravure à basse température. En revanche, cette couche plus fine est plus aisément arrachée, ce qui permet de s'en débarrasser avec une étape de gravure humide standard.

Toutefois, on peut aussi voir, particulièrement sur les Figure 48 (a) et (c), que cet arrachement de la couche de passivation par l'étape de gravure humide peut être accompagné de la présence de résidus

en fond de motif, provenant probablement de fragments de cette couche de passivation. Ces résidus sont de potentiels risques pour les propriétés de la photodiode, il est donc intéressant d'éviter la formation d'une couche de passivation trop épaisse ou laissant des résidus en fond de motif après l'étape de gravure humide. Ainsi, il paraîtrait que l'utilisation de la très basse pression C (Figure 48 (d) et (e)) est avantageuse. Il est donc probable que les couches de passivation soient moins épaisses en opérant à basse pression, ce qui facilite leur élimination par l'étape de gravure humide. L'utilisation d'une plus basse pression favorise la gravure anisotrope en diminuant le nombre d'espèces réactives (y compris la densité des produits de gravure qui se redéposent sur les flancs des motifs) tout en augmentant l'énergie des ions dirigés vers la surface. De plus, lorsque la puissance source ICP diminue, les produits de gravure volatils sont moins fragmentés par impact électronique dans le plasma et ont donc moins de chance de mener à la formation de radicaux peu volatils qui viendraient se redéposer sur les flancs des motifs du fait de leurs coefficients de collage en surface élevée. Il reste donc plausible que la combinaison d'une diminution de pression avec une diminution de puissance source puisse permettre de diminuer l'épaisseur des couches de passivation formées sur les flancs de gravure. Enfin, il semblerait que la diminution des flux de gaz totaux n'ait pas un impact très significatif sur la passivation, ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où cette diminution n'est que de 15% et ne modifie donc guère le temps de résidence des espèces réactives dans le réacteur. Les couches formées semblent légèrement plus fines en Figure 48 (e) que (d) mais cela reste difficile à déterminer. Dans tous les cas il est intéressant du point de vue de l'équipement de diminuer légèrement le flux de gaz total pour pouvoir opérer de manière stable à très basse pression.

Pour conclure, il semblerait que le procédé le mieux adapté à la gravure complète du QF dans cette étude soit le procédé utilisant la très basse pression C, à faible puissance source et faible flux de gaz total. Ce procédé montre un profil de gravure anisotrope, uniforme en surface et créant des flancs de gravure relativement fins. Il aurait pu être intéressant de confirmer cela en réalisant des images TEM pour pouvoir comparer plus précisément l'épaisseur des flancs de gravure, mais nous n'avons pas eu le temps pour cela, et poursuivons notre étude en expérimentant diverses dilutions de plasmas à base de H₂ et de N₂.

1.2.2 Etude de diverses dilutions de N₂ dans les plasmas Ar/H₂/N₂

Afin de compléter l'étude précédente, nous avons étudié la gravure complète du QF en jouant sur la chimie des plasmas à base de H et de N₂. Pour ces gravures, nous avons opéré dans les meilleures conditions trouvées précédemment : très basse pression C et à basse puissance source. A titre de comparaison, la référence utilisée dans cette expérience correspond alors à la gravure ayant produit l'image MEB (d) de la Figure 48.

Les procédés utilisés sont une nouvelle fois composés à 50% d'Ar, et les proportions de H₂ et de N₂ sont modifiées pour chaque gravure expérimentées de la manière suivante : 35% d'H₂ pour 15% de N₂, 25% d'H₂ et de N₂ et 50% N₂. Nous avons également expérimenté l'ajout de faibles quantités de H₂ et de CH₄ à des plasmas riches en N₂. La composition de ces plasmas est alors 45% d'Ar, 45% de N₂ et 10% de H₂ ou CH₄. Nous représentons les profils correspondant à ces gravures complètes en Figure 50, et les temps de gravure correspondants sont indiqués dans le Tableau 8, en valeurs relatives par rapport à la gravure utilisant 50% d'Ar, 35% de H₂ et 15% de N₂.

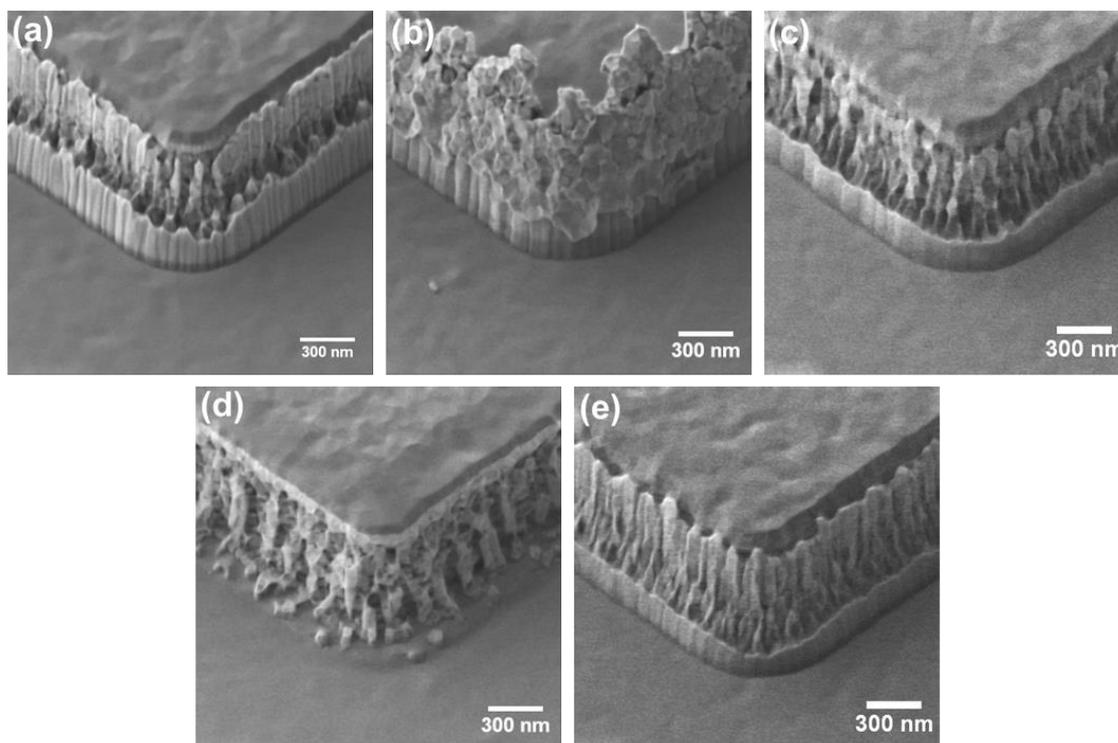


Figure 50 : Images prises au MEB incliné présentant les profils générés par les gravures complètes du QF1.4 par des plasmas contenant : (a) 50% Ar, 35% H₂ et 15% N₂, (b) 50% Ar, 25% N₂ et 25% H₂, (c) 45% Ar, 45% N₂ et 10% H₂, (d) 50% Ar et N₂, (e) 45% Ar, 45% N₂ et 10% CH₄.

	50% Ar 35% H₂ 15% N₂	50% Ar 25% H₂ 25% N₂	45% Ar 10% H₂ 45% N₂	50% Ar 50% N₂	45% Ar 10% CH₄ 45% N₂
<i>Temps de gravure du QF (u.a.)</i>	100	112	124	140	142

Tableau 8 : Temps de gravure du QF par des plasmas de différentes dilutions de H₂ et de N₂. Exprimés en relatif par rapport à la référence utilisant 35% de H₂ pour 15% de N₂ dans 50% d'Ar.

Alors que la référence (Figure 50 (a)), qui utilise majoritairement du H₂ devant le N₂, mène à la formation d'une couche de passivation sur les flancs des motifs qui est ensuite arrachée pendant les étapes de surgravure et de nettoyage en chimie liquide, cela n'est plus le cas avec la dilution utilisant autant d'H₂ que de N₂ : en effet la Figure 50 (b) montre que des résidus de la couche de passivation qui s'étaient formés sur le masque en résine restent en place et dépassent au-dessus du motif gravé. En revanche, dans des plus fortes dilutions de N₂ (Figure 50 (c) et (d)), il semblerait que la couche de passivation se formant sur les flancs soit à nouveau plus aisément enlevable par l'étape de gravure humide. La nature, l'épaisseur et/ou la densité de cette couche de passivation varient donc lorsque nous modifions la dilution de N₂ et de H₂ dans le plasma, ce qui permet à l'étape de gravure humide de l'enlever plus ou moins efficacement. Il semblerait même que le plasma de pur N₂ (Figure 50 (d)) génère une couche de passivation qui s'enlève intégralement tout en laissant des flancs de motifs très rugueux. Nous ne connaissons cependant pas l'impact du retrait de ces couches de passivation sur les propriétés de la photodiode dont la fabrication nécessite encore plusieurs étapes technologiques après la gravure. Il est ainsi possible que ces couches soient utiles à la prévention de la diffusion d'éléments contaminants dans

le film durant ces étapes. Dans ce cas, les couches de passivation devraient être laissées pour améliorer la conservation du film à son état initial. Il est également possible que ces couches, partiellement retirées par l'étape de gravure humide, dégradent les propriétés du dispositif en perturbant les étapes ultérieures à la gravure, notamment pour le dépôt de la couche permettant le transport des charges positives (trous) vers leurs électrodes dédiées. Toutefois, il est essentiel de veiller à ce que les couches de passivation restantes ne dépassent pas en hauteur le motif de la structure initiale, car cela modifierait la morphologie de la structure formée, et constituerait un danger pour les étapes de dépôts ultérieures et donc pour les propriétés du dispositif final.

Il est donc intéressant d'étudier ces aspects en réalisant les gravures complètes de plaques destinées à la fabrication de vrais dispositifs et à leurs caractérisations électriques et optiques, afin de déterminer l'impact de ces flancs de gravure, qui paraissent être la différence majeure entre ces procédés. En effet, les études ToF-SIMS ne suggéraient pas de différence significative d'impacts sur le film par les plasmas ne contenant que du N_2 et ceux contenant un rapport élevé de N_2 dans un plasma H_2 (à partir de 15% de N_2 pour 35% d' H_2), en termes de concentration de chaque espèce dans le QF après gravure partielle.

Finalement, la Figure 50 (e) montre que l'ajout de 10% CH_4 dans un plasma de N_2 modifie de manière significative l'apparence de la couche de passivation sur les flancs bien qu'ayant une très faible influence sur la vitesse de gravure. Il est cependant difficile de se prononcer sur l'effet que peut avoir cette couche de passivation sur les propriétés du dispositif, en comparaison des autres couches formées en utilisant du H_2 dans le plasma. Il serait donc intéressant d'évaluer ceci dans la suite de nos études.

Hormis les différences observées sur les couches de passivation au niveau des flancs de gravure, la morphologie des profils créés est tout à fait satisfaisante, sans résidus et paraissant anisotrope. On peut toutefois noter les différences de temps de gravure entre ces différents procédés (Tableau 8). Comme il avait été relevé précédemment, le plasma composé uniquement de N_2 grave le QF bien plus lentement que les plasmas H_2/N_2 . Les résultats affichés ici montrent même qu'une faible part d' H_2 dans un plasma de N_2 semble accélérer la gravure du QF, ce qui n'est pas le cas lors de l'ajout de CH_4 dans le plasma de N_2 . En effet, la Figure 50 et le Tableau 8 montrent que l'ajout de 10% de CH_4 ou 10% de H_2 mène à des profils de gravure similaires mais que H_2 a l'avantage d'une vitesse de gravure nettement supérieure. Nous ne pouvons que spéculer sur l'impact de CH_4 mais il est probable que la « polymérisation » induite en surface par les radicaux CH_x freine la gravure du QF et ne permette donc pas de bénéficier de l'avantage de la présence d'atomes de H dans cette chimie (comme le suggère l'observation d'une vitesse de gravure identique avec ou sans CH_4 dans le mélange Ar/N_2). Cette « polymérisation » se traduit aussi par une vitesse de gravure de la résine réduite par rapport au mélange contenant 10% de H_2 . L'étude des propriétés électro-optiques du dispositif en fonction de la chimie de gravure utilisée est donc essentielle afin de déterminer si la perte de vitesse de gravure enregistrée lors de l'utilisation d'un plasma N_2 peut être compensée par un gain sur les propriétés de la photodiode. Avant de réaliser cette étude, nous avons alors combiné les résultats obtenus dans la partie précédente 1.2.1 pour proposer des procédés utilisant des paramètres de réacteur nous paraissant optimaux, tout en opérant avec les différentes chimies de plasma que nous avons repérées ici comme étant pertinentes. Ainsi, nous avons exclu le procédé de gravure dont le plasma comporte autant de N_2 que d' H_2 , car nous avons observé que la couche de passivation restait au-dessus du motif après gravure humide, ce qui est une menace sérieuse pour la robustesse du procédé.

1.2.3 Proposition de procédés de gravure pour l'étude d'impact des propriétés électro-optiques

L'objectif de cette section est de comparer des procédés de gravure fonctionnels en évaluant l'impact de différents plasmas sur les propriétés électro-optiques du dispositif. Nous nous servons donc des résultats obtenus dans les études précédentes pour cela. Les conditions opératoires du plasma jugées intéressantes pour graver le QF sont l'utilisation d'une très basse pression (pression C), qui est rendue possible à long terme par l'utilisation d'une plus basse puissance source ICP (diminution de 20%) ainsi que l'introduction de plus faibles flux de gaz dans le réacteur (diminution de 15%). Il nous a alors été demandé de sélectionner trois procédés de gravure pour ces expériences, qui incluent une gravure totale avec son étape de surgravure et le nettoyage en gravure humide. Nous avons pour cela sélectionné des plasmas utilisant chacun 50% d'Ar, et composés par ailleurs de 35% de N₂ pour 15% de H₂, de 50% de N₂ et enfin de 35% de N₂ pour 15% de CH₄. Ces procédés sont comparés au procédé de référence, utilisant 35% d'H₂ et 15% de N₂. La Figure 51 illustre les profils générés par MEB incliné ainsi que par TEM, puis les temps de gravure sont donnés dans le Tableau 9, exprimés en relatif par rapport à la référence décrite ci-dessus.

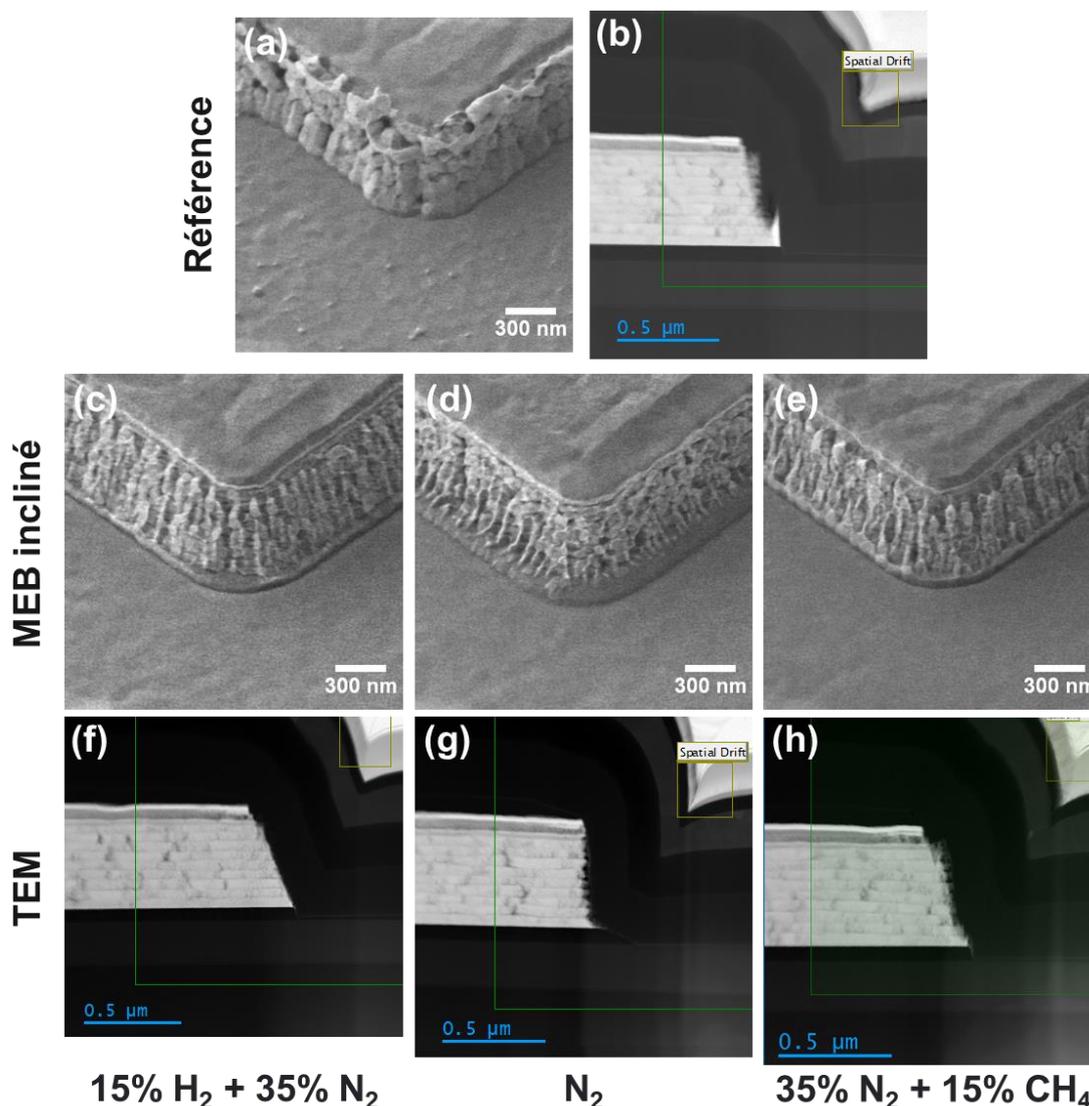


Figure 51 : Profils observés par MEB incliné (a, c-d) et par TEM (b, f-h) des gravures générées dans des plasmas de différentes natures : 50% d'Ar et (a, b) 35% H₂ pour 15% N₂ ; (c, f) 15% H₂ pour 35% N₂ ; (d, g) 50% N₂ ; (e, h) 35% N₂ pour 15% CH₄.

	50% Ar 35% H₂ 15% N₂	50% Ar 15% H₂ 35% N₂	50% Ar 50% N₂	50% Ar 15% CH₄ 35% N₂
<i>Temps de gravure du QF (u.a.)</i>	100	142	140	144

Tableau 9: Temps de gravure selon différents plasmas jugés intéressants à tester électriquement.

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer sur les Figure 51 (a) et (e) que les couches de passivation restants sur les flancs suite à la gravure par le plasma de référence et au procédé de nettoyage en chimie liquide ne sont pas très uniformes de haut en bas. En revanche, les couches de passivation formées par les autres plasmas (Figure 51 (b-d)) paraissent plus fines et plus similaires entre elles. Les images TEM montrant les profils après gravure par des plasmas composés majoritairement de N₂ avec du H₂ et uniquement de N₂ (Figure 51 (f) et (g)) illustrent la formation de flancs de gravure rectilignes, respectivement avec et sans génération d'une pente. Cette observation est très intéressante, car il peut être avantageux de générer des profils avec ou sans pente. Un profil droit (sans pente) correspond ainsi au profil de gravure idéal, et permet un très bon contrôle des dimensions de la structure de QF générée. D'un autre côté, la création d'un profil pentu peut également avoir ses avantages. Il est en effet généralement plus aisé de déposer uniformément une couche sur une structure possédant des bords pentus que droits. Les étapes suivant la structuration par gravure sont de ce fait favorisées lorsque l'on génère un profil pentu, ce qui peut également tendre à optimiser les propriétés de la photodiode. Il sera donc intéressant de comparer les propriétés électro-optiques des dispositifs présentant des flancs de gravure pentus et droits, afin de choisir la structure optimale. Par ailleurs, le profil généré par le plasma contenant du CH₄ (Figure 51 (h)) génère une pente intermédiaire aux deux profils précédemment décrits. Cependant, le flanc de gravure illustré sur cette image TEM paraît moins rectiligne, potentiellement perturbé par la création d'une couche de passivation plus épaisse en utilisant du CH₄ que du H₂. Le CH₄ est en effet connu pour ses propriétés de « polymérisation », et facilite généralement la création de couches de passivation¹⁰⁰.

Ces résultats suggèrent ainsi que lors de la gravure du QF par des plasmas contenant 35% de N₂ et de l'hydrogène (15% de H₂ ou CH₄), la formation d'une épaisse couche de passivation sur les flancs de gravure se traduit par une pente dans le profil gravé. En effet, le dépôt de cette couche de passivation pendant la gravure agit comme un masque dont la largeur augmente avec la profondeur gravée. La composition de ce masque étant riche en plomb (comme suggéré par l'imagerie TEM/EDX du chapitre 3 Figure 39), ce dernier ne se grave pas ou très peu par rapport au QF. La dimension latérale de ce masque augmente donc constamment pendant la gravure et est à l'origine de la pente observée par TEM, un phénomène bien connu en gravure par plasma¹⁰¹. Une fois la couche de passivation retirée, le profil gravé présente ainsi une pente dont l'angle α par rapport à la verticale est donné par $\tan(\alpha) = \frac{\text{vitesse de dépôt de la passivation}}{\text{vitesse de gravure du matériau}}$. La couche de passivation formée semble alors suffisamment épaisse et résistante pour générer une pente au niveau des flancs de gravure, tout en étant suffisamment fine et de composition telle que son retrait reste aisé par gravure humide ultérieurement. Par opposition, le plasma uniquement composé de N₂ ne permet pas la formation de cette couche de passivation qui agit

comme un masque lors la gravure du QF. Cela suggère que la couche de passivation formée lors de la gravure au plasma N_2 est suffisamment fine pour ne pas agir comme masque, ou que sa composition est telle que sa gravure est favorable et ne résiste pas à l'action du plasma. Rappelons que lors de l'étude de la gravure partielle du QF940 à partir d'un plasma N_2 (Chapitre 3 section 2.3.1), le profil résultant montrait un « microtrenching », c'est-à-dire la formation d'une tranchée proche des flancs de gravure. La nature des flancs de gravure du QF1.4 est potentiellement différente de ceux du QF940, et ce microtrenching n'apparaît plus en gravure complète. Cependant, le phénomène de microtrenching indique une focalisation d'ions lourds par des flancs pentus qui se traduit par une pulvérisation accrue et localisée au pied des motifs et en effet, au Chapitre 3 Figure 39 il apparaissait bien que la gravure partiel en Ar/N_2 générait une passivation suffisante pour se traduire par des flancs pentus. Cependant, nous sommes ici dans des conditions différentes du Chapitre 3 : outre l'utilisation du QF1.4 (au lieu du QF940), nous opérons à plus basse pression et plus faible puissance ICP, ce qui favorise le phénomène de pulvérisation. Or, la pulvérisation physique tend à graver les matériaux avec un angle préférentiel, généralement très pentu : cela se voit très bien sur la sous-couche (apparaissant en bleu dans la Figure 52) qui n'est gravée chimiquement par N mais uniquement par pulvérisation : les profils de gravure résultants sont très pentus. De la même manière, il est fort probable que la couche de passivation riche en plomb qui se redépose sur les flancs soit pulvérisée au fur et à mesure de sa formation : la couche résultante demeure alors fine et les profils de gravure relativement anisotropes ce qui évite l'apparition de microtrenching. Notons de plus que la présence d'une pente dans le masque dur suggère que le masque en résine a été entièrement consommé pendant la gravure du QF et que la passivation riche en Pb ne peut donc pas s'accumuler sur ses flancs ce qui limite également la possibilité de former des couches de passivation épaisses.

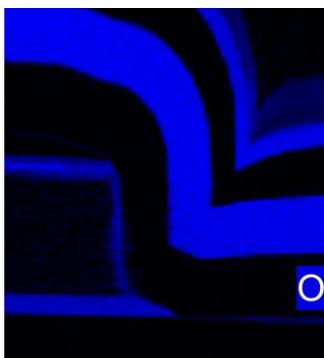


Figure 52 : Image EDX d'un substrat de QF1.4 gravé par un plasma contenant 50% d'Ar et 50% de N_2 . L'élément oxygène apparaît ici en bleu.

Par ailleurs, la fine couche de passivation formée dans ces conditions semble être aisément retirable par une étape de gravure humide standard, ce qui est avantageux.

Enfin, nous pouvons voir que les temps de gravure du QF sont identiques pour les trois procédés proposés, tandis que la référence est plus rapide. Cela est attendu car la référence comporte plus d' H_2 que de N_2 , chimie que nous avons identifiée comme gravant plus rapidement le QF. De plus, la diminution du flux total des gaz lors de l'étape de gravure du QF ralentit également la gravure, ce qui justifie que les procédés proposés gravent plus lentement le QF que la référence, dont les flux de gaz introduits dans le réacteur n'ont pas été diminués. En revanche, l'ajout de H_2 dans le plasma de N_2 ne semble pas avoir accéléré la gravure du QF, ce qui n'était pas attendu. Toutefois, le temps de gravure total, comprenant la gravure du QF ainsi que l'étape de surgravure permettant d'éliminer le reste de la résine, est plus court. Il est possible que l'H provenant du plasma consomme favorablement la résine et soit par ce phénomène

moins disponible pour la gravure du QF. Ce phénomène pourrait être dû à la diminution du flux total des gaz introduits dans le réacteur, car non observé auparavant. Ce phénomène n'est alors pas très problématique, car il est nécessaire d'éliminer toute la résine pendant l'étape de surgravure. Il est même préférable que l'étape de surgravure soit plutôt courte, afin que la résine restante après gravure du QF soit aisément retirée, et que la couche située sous le QF ne soit pas trop gravée par la surgravure. Notons tout de même que l'épaisseur de la résine peut être modifiée par l'étape de photolithographie. Un plasma peu réactif à la résine pendant l'étape de gravure du QF est donc utilisable, à condition d'optimiser l'épaisseur de résine en parallèle.

Pour conclure, nous avons proposé ici trois procédés de gravure permettant de générer des morphologies adéquates à la structuration de photodiodes de QF. Nos suggestions d'améliorations de la référence permettent même de proposer des flancs de gravure plus uniformes, avec la possibilité de conserver des flancs droits ou de choisir des flancs plus pentus. Ces résultats sont très intéressants d'un point de vue morphologique, mais il reste à vérifier l'impact que les changements proposés peuvent avoir sur les propriétés électro-optiques de la photodiode finale. Ceci est donc l'objet de la section à venir.

2. Impacts de la gravure sur les propriétés électro-optiques

Nous avons donc ciblé plusieurs procédés de gravure permettant d'obtenir des morphologies intéressantes, mais nous ne connaissons pas l'impact de ces procédés sur les propriétés électriques et optiques de la photodiode finale. L'objectif de cette section est d'étudier ces impacts, en suivant plusieurs critères couramment utilisés dans l'industrie pour juger du bon fonctionnement d'un capteur d'image. Nous expliquerons dans un premier temps quels sont ces critères, avant de détailler les résultats obtenus.

Pour réaliser cette étude, il est nécessaire d'utiliser des substrats ayant subi le procédé de fabrication complet afin de pouvoir mesurer des paramètres optiques des photodiodes fabriquées. Les procédés de gravures proposés ont donc été intégrés au procédé habituel de fabrication des substrats. De cette manière, il est possible de déterminer l'impact du procédé de gravure du QF sur les paramètres étudiés, en observant les variations de ceux-ci par rapport au procédé habituel.

2.1 Paramètres étudiés

Lors du développement des photodiodes à base de QF, et lors du développement de photodiodes en général, beaucoup de tests peuvent être effectués pour vérifier leur bon fonctionnement. Nous commencerons donc par évoquer les différentes catégories de paramètres étant surveillés lors du développement d'un dispositif capteur d'image, avant de détailler plus spécifiquement ceux que nous avons choisi d'étudier.

2.1.1 Paramètres permettant de caractériser des capteurs optiques

Premièrement, lors du développement d'un capteur d'image, on définit les propriétés géométriques et physiques que l'on souhaite appliquer au capteur. On choisit ainsi le matériau utilisé pour la détection, les dimensions des matrices de pixels utilisées, et la taille des pixels eux-mêmes. Ces caractéristiques sont très importantes pour garantir de bonnes propriétés au capteur d'image, et sont définies avant de procéder à l'étape de structuration que nous étudions ici. Il est donc primordial de vérifier que notre structuration confère une morphologie conforme au cahier des charges préalablement défini. Ce travail a été le cœur de l'étude précédente, et nous avons été en mesure de proposer une gravure anisotrope, uniforme, et qui ne laisse pas de résidus en fond de motif.

Ensuite, plusieurs propriétés de performance sont généralement mesurées pour juger du bon fonctionnement du capteur optique¹⁰². Pour rappel, un capteur optique est constitué de pixels qui fonctionnent par l'absorption de photons qui sont convertis en des paires électron-trou par le pixel puis enfin converties en information par le transport des charges générées jusqu'à un circuit de mesure. Ces charges sont ainsi extraites de chaque pixel individuel et retranscrites pour former une image selon les rayonnements lumineux incidents. On désigne alors les propriétés électro-optiques comme étant l'efficacité à laquelle les rayons lumineux incidents sont retranscrits en information par le détecteur. Les paramètres électro-optiques les plus suivis sont les suivants :

- La sensibilité : quantité de signal en sortie de pixel pour une illumination donnée sur une durée précise.
- Le rendement (ou efficacité) quantique : pourcentage de charges effectivement créées et collectées par le pixel pour un nombre donné de photons incidents.
- La linéarité : proportionnalité entre le signal de sortie d'un pixel et l'intensité de l'illumination qu'il reçoit.
- La diaphotie (ou « cross-talk ») : signal parasite provenant d'un pixel voisin et venant perturber le signal du pixel étudié.

Additionnellement et même lorsque les propriétés électro-optiques sont bonnes, il faut tout de même veiller à ce que les propriétés électriques du dispositif soient satisfaisantes. Celles-ci englobent plusieurs paramètres permettant d'évaluer la capacité du dispositif à transformer le signal créé en information exploitable. Parmi les paramètres électriques couramment étudiés, on retrouve :

- Le facteur de conversion charge-tension : quantité de signal électrique utile, mesurée en sortie de pixel et fournie par une charge stockée dans le pixel.
- La charge à saturation : quantité maximale de charges pouvant être stockée dans la région de stockage d'un pixel.
- La rémanence : quantité de charges n'ayant pas été évacuées du pixel entre deux cycles de lecture, du fait d'une phase de réinitialisation incomplète.
- Le courant d'obscurité : quantité de charges parasites collectées dans des conditions d'obscurité par unité de temps.
- Divers bruits et non-uniformités. Le bruit désigne tout signal aléatoire non désiré mais présent dans le système : le plus bas niveau de signal exploitable est lié au niveau de bruit. On distingue alors le bruit temporel du bruit spatial. Le premier entraîne la différence de niveau entre deux échantillons successifs d'un même pixel sous illumination constante. Le second représente les non-uniformités de pixel à pixel.

Enfin, des paramètres de performances globales sont également souvent regardés. Parmi ceux-ci, les principaux sont le rapport signal sur bruit (« Signal to Noise Ratio » ou SNR), défini comme le rapport entre le signal utile et le bruit total pour une illumination donnée, et la dynamique du pixel (« Dynamic Range » ou DR), définie comme le rapport entre le signal maximum et minimum détectable. Le premier paramètre caractérise alors la qualité du capteur dans les conditions réelles de fonctionnement, tandis que le second désigne plutôt la plage d'utilisation du capteur.

La mesure de chacun de ces paramètres peut être coûteuse et demander à la fois du temps et des équipements spécifiques. Lors du développement d'un capteur optique, on décide généralement de cibler certains de ces paramètres, afin d'avoir rapidement une vue globale des performances du dispositif sans réaliser la mesure de l'ensemble de ces paramètres. Il peut également être demandé de fournir des paramètres particuliers à de potentiels clients, ce qui rend prioritaire la mesure de certains paramètres. De plus, certaines étapes de fabrication exposent certains paramètres plus que d'autres. L'architecture du capteur peut ainsi influencer sur certains paramètres, tandis que les étapes de fabrication telle que la structuration par gravure plasma peut améliorer ou dégrader plus significativement d'autres paramètres. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi quatre paramètres couramment utilisés pour révéler de potentiels impacts de la structuration sur les propriétés de la photodiode. Nous allons maintenant les décrire plus en profondeur avant d'évoquer les résultats obtenus.

2.1.2 Paramètres étudiés dans le cadre de notre étude

Les principaux paramètres que nous avons étudiés sont le courant d'obscurité (aussi appelé I_{dark}) et la non-uniformité de réponse sous éclairage (Photo Response Non-Uniformity PRNU), qui sont tous deux des paramètres électriques.

Comme évoqué, le courant d'obscurité correspond à l'apparition d'un signal lors de conditions d'obscurité, dans lesquelles il conviendrait qu'aucun signal ne soit détecté. Ce signal vient donc s'ajouter au signal de détection, avec plusieurs effets : limitation du temps d'intégration, génération d'un bruit temporel et contribution au bruit spatial fixe. Il conduit à la dégradation des images, en particulier celles prises à faible niveau d'éclairage. Il existe de nombreuses sources de courant d'obscurité : courant de diffusion dans les zones de quasi-neutralité, génération thermique de porteurs, ionisation par impact, effet tunnel bande à bande... Celles-ci peuvent être favorisées par la présence de défauts apparus lors des étapes de fabrication, par le manque de compatibilité entre certains matériaux, ou autres facteurs d'imperfections des matériaux, ce qui fait que les courants d'obscurité ne sont jamais nuls en pratique. Nous mesurons ainsi ce paramètre dans le cadre de notre étude pour nous assurer que l'étape de structuration du QF ne provoque pas d'excès de courant d'obscurité, qui peut notamment apparaître lors de l'exposition d'un matériau à un plasma.

La PRNU, que l'on étudie également, correspond à la composante du bruit spatial que l'on mesure sous illumination. Le but de cette mesure est ainsi d'évaluer les disparités d'un pixel à un autre, provoquées par les procédés de fabrication. Le principe de mesure est de comparer la réponse de chaque pixel par rapport à la valeur moyenne des signaux en sortie des pixels voisins de celui-ci. De cette manière, tout pixel sous éclairage constant ayant une réponse trop éloignée de la valeur moyenne des réponses de ses voisins est considéré comme « défaillant ». On peut alors exprimer la PRNU en partie par million (ppm) si on mesure la proportion de pixels défaillants en fonction d'une différence de réponse donnée, ou en pourcentage, si on mesure l'écart relatif des réponses de chaque pixel. Il faut toutefois enlever la contribution de la non-uniformité de réponse de courant d'obscurité (appelée DSNU pour « Dark Signal Non-Uniformity »), qui ne rentre pas dans le cadre de la PRNU. Ces non-uniformités de réponse sont dues aux procédés de fabrication utilisés, c'est pourquoi il est pertinent de mesurer ce paramètre pour juger de l'impact de la gravure plasma du QF sur le dispositif final.

La prochaine section présentera ainsi les résultats obtenus par ces deux types d'analyses. Nous avons également ciblé deux autres caractérisations pour évaluer l'impact de la gravure du QF sur les propriétés de la photodiode, mais ces résultats ne sont pas disponibles. La première analyse concernait l'efficacité quantique de la photodiode. Ce paramètre électro-optique permet d'évaluer la capacité de détection de la photodiode, et exprime en pourcentage la part des photons détectés sur le nombre de photons incidents sur le dispositif. Ce résultat étant clé et confidentiel, nous ne pouvons pas dévoiler les mesures obtenues. Cependant, nous pouvons affirmer que nos essais n'ont pas dégradé ce paramètre, ce qui est un résultat encourageant. Enfin, nous cherchions également à réaliser une caractérisation de fiabilité, appelée uHAST (unbiased Highly Accelerated Stress Test), permettant de contrôler le vieillissement du dispositif. Le principe de cette mesure est d'appliquer des conditions difficiles au dispositif (hautes température et humidité) pour le faire « vieillir » et essayer de reproduire une version accélérée de son comportement dans le temps. Ce test de fiabilité est donc pertinent pour repérer de potentiels dégâts opérés au dispositif, notamment lors de l'exposition à un plasma. Il est en effet possible que le plasma ait endommagé la photodiode et causé l'apparition de défauts qui ne seraient pas retranscrits sous forme de courant

d'obscurité ou de PRNU. Nous n'avons toutefois pas disposé du temps nécessaire à la réalisation de cette caractérisation, et ne pouvons de ce fait pas en dire davantage concernant l'impact de la gravure du QF sur la fiabilité du dispositif.

2.2 Résultats obtenus

Pour rappel, nous avons identifié trois procédés de gravure que nous jugeons pertinents pour graver le QF. Le procédé de référence utilise ainsi 50% d'Ar, 35% d'H₂ et 15% de N₂ pour former son plasma. Nos propositions de procédés utilisent quant à eux 50% d'Ar et une majorité de N₂ pour former le plasma : 35% de N₂ avec 15% de H₂ ou de CH₄, et 50% de N₂. Les procédés proposés sont détaillés plus haut (section 1.2.3), et permettent d'obtenir des morphologies de gravure avantageuses. Nous allons donc présenter les résultats électro-optiques obtenus en utilisant ces procédés de gravure, en comparaison avec le procédé de référence.

Avant de présenter ces résultats, il nous a été remonté par la filière de fabrication de STMicroelectronics que le lot de plaques auquel appartient les plaques que nous avons gravées pour réaliser cet essai possédait intrinsèquement une grande variabilité, en raison d'un problème lié au matériau QF en lui-même (avant structuration). Cette présence de variabilité au sein du QF est un problème intervenant parfois, et nécessite un travail de développement dédié au sein de STMicroelectronics et de ses fournisseurs, indépendamment de l'étape de structuration que nous étudions dans cette thèse. Quelle que soit l'origine de cette variabilité entre les différentes plaques du lot et parfois entre différents dispositifs d'une même plaque, celle-ci est problématique pour l'interprétation de nos résultats. Il est notamment difficile d'affirmer que les procédés de gravure que nous proposons améliorent les propriétés électro-optiques des photodiodes lorsque les résultats de la référence que nous utilisons ne sont pas conformes à nos propres standards. Toutefois, il reste pertinent de réaliser l'étude des paramètres électro-optiques évoqués, afin d'identifier de potentielles dégradations importantes de propriétés suite à l'implémentation de nouveaux procédés de gravure. Si de telles dégradations intervenaient, nous pourrions alors discréditer les procédés utilisés, ce qui constituerait un résultat significatif.

Nous commençons nos analyses par le courant d'obscurité. Nous réalisons cet essai à une température de 60°C et dans des conditions d'obscurité, en recueillant le courant mesurable aux bornes de la photodiode, que nous exprimons en ke⁻.s⁻¹ (nombre de milliers d'électrons recueillis par seconde). L'idéal est de minimiser cette valeur, qui pour rappel tend à perturber le signal perçu par la photodiode, particulièrement sous un faible éclairage. Les valeurs de courant d'obscurité obtenues étant de nature confidentielle, nous ne pouvons pas dévoiler les valeurs obtenues, mais nous pouvons tout de même les exprimer de manière relative par rapport à la référence. Le Tableau 10 ci-dessous présente donc les valeurs relatives des courants d'obscurités obtenus pour chaque procédé de gravure proposé par rapport à la référence. Nous réalisons la mesure du courant d'obscurité sur un grand nombre de dispositifs, et sommes ainsi en mesure d'évaluer la disparité entre les différents dispositifs présents sur une même plaque. Ces disparités sont exprimées par l'écart-type des courants d'obscurité mesurés, ici donnés en pourcentage par rapport à la valeur de courant d'obscurité moyenne du procédé correspondant.

	<i>Référence</i>	<i>Procédé 1</i>	<i>Procédé 2</i>	<i>Procédé 3</i>
	50% Ar	50% Ar	50% Ar	50% Ar
	35% H₂	15% H₂		15% CH₄
	15% N₂	35% N₂	50% N₂	35% N₂
<i>Courant d'obscurité normalisé (u.a.)</i>	100	102	95	103
<i>Ecart-type relatif (%)</i>	12,8	12,2	15,1	13,8

Tableau 10 : Courants d'obscurité mesurés sur des plaques ayant été mises en forme par diverses procédés de gravure du QF.

Les variations de courant d'obscurité relevées dans le Tableau 10 entre les différents procédés de gravure sont faibles, et il est difficile d'attribuer ces différences au procédé de gravure du QF utilisé. Notons cependant qu'il n'y a pas de dégradation notable quel que soit le procédé de gravure utilisé, ce qui indique que la modification de plasma opérée pour graver le QF ne dégrade pas le courant d'obscurité, ce qui est encourageant. Les écart-types ne sont pas non plus modifiés de manière significative par rapport à la référence.

Nous avons ensuite étudié le second paramètre évoqué précédemment, à savoir la non-uniformité de réponse sous éclairage PRNU. Nous mesurons donc la PRNU et l'exprimons en pourcentage, afin de révéler l'écart relatif des réponses de chaque pixel sous illumination constante. Ce test a été réalisé dans des conditions de forte illumination (permettant de générer 20 ke-) et à 60°C. Nous relevons alors les valeurs de PRNU en pourcentage selon le procédé de gravure utilisé, ainsi que l'écart-type correspondant, que nous extrayons dans le Tableau 11 ci-dessous.

	<i>Référence</i>	<i>Procédé 1</i>	<i>Procédé 2</i>	<i>Procédé 3</i>
	50% Ar	50% Ar	50% Ar	50% Ar
	35% H₂	15% H₂		15% CH₄
	15% N₂	35% N₂	50% N₂	35% N₂
<i>PRNU (%)</i>	1,66	0,85	0,81	0,84
<i>Ecart-type (%)</i>	0,366	0,047	0,025	0,025

Tableau 11 : PRNU mesurée sur des plaques ayant été mises en forme par divers procédés de gravure du QF.

Le Tableau 11 ne montre pas de différence significative entre les 3 procédés proposés. En revanche, on peut voir que la valeur de non-uniformité sous éclairage est plus importante pour la référence que pour les 3 procédés étudiés. Cette expérience révèle donc que les améliorations de procédé de gravure que nous avons proposées ont tendance à nettement améliorer les propriétés d'uniformité pixel-à-pixel. Cependant, les variabilités intrinsèques au matériau évoquées précédemment ne nous permettent pas d'affirmer que ce sont les procédés de gravure qui apportent cette diminution de PRNU. Nous pouvons ainsi affirmer qu'il n'y a pas de dégradation notable de la PRNU lorsque nous opérons la gravure du QF

avec les procédés proposés, mais ne pouvons pas affirmer que ceux-ci améliorent les propriétés de PRNU.

Pour conclure quant à ces résultats électro-optiques, le problème de variabilité identifié sur le lot utilisé dans notre étude nous empêche d'affirmer quelconque progrès quant au courant d'obscurité et à la PRNU lorsque l'on utilise les procédés de gravure du QF que nous avons proposés. Cependant, nous montrons avec ces études que nos procédés de gravure n'endommagent pas de manière critique les propriétés électriques de la photodiode à base de QF que nous étudions. Nous retiendrons tout de même que nos procédés permettent d'améliorer remarquablement la morphologie des profils générés par la gravure du QF. Nous pouvons ainsi proposer des procédés de gravure du QF capables de générer une pente pour faciliter le dépôts des couches après l'étape de gravure, et nous pouvons également proposer des flancs de gravure droits et uniformes, qui est habituellement la structure idéale lors de gravures plasma.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce présent travail était d'étudier la gravure plasma d'une couche mince contenant des boîtes quantiques (QD) de sulfure de plomb (PbS) dans le cadre de l'industrialisation d'un capteur optique au sein de l'usine de Crolles de STMicroelectronics. Ce matériau, appelé QF, est en effet jugé très prometteur pour la détection de longueurs d'onde infrarouges, qui sont de plus en plus utilisées pour des applications « more than Moore », dans des produits visant des secteurs très variés (téléphonie, automobile...). Cette thèse vise donc à aider l'industrialisation d'un dispositif de type photodiode contenant ce matériau QF, en étudiant particulièrement l'étape de structuration de ce matériau en milieu industriel, par l'utilisation du procédé de gravure plasma. Ainsi, nous avons explicité dans le premier chapitre de ce manuscrit les motivations à la détection des longueurs d'onde infrarouge, puis nous avons mis en exergue l'intérêt de notre matériau d'étude pour cette application, et enfin nous avons souligné la pertinence et les contraintes de la gravure par plasma pour la structuration du QF. Nous avons alors pu souligner l'intérêt de ce travail de thèse, permettant de mieux appréhender l'interaction entre notre matériau d'étude et des plasmas de différentes natures, mécanisme très peu détaillé dans la littérature mais essentiel à l'industrialisation à grande échelle de photodiodes à base de QF.

Nous étudions ainsi la gravure plasma de substrats 300mm de QF dans un réacteur ICP. Le QF est composé de nanoparticules de PbS reliées entre elles par des ligands carbonés, et il est important de choisir une chimie de plasma adaptée à la gravure sélective et anisotrope de ce matériau. La première étude s'est donc tournée autour de l'investigation de plusieurs chimies de plasma couramment utilisées en industrie. Chacune des expériences s'est faite avec un plasma composé de 50% d'Ar mélangé avec 50% d'un ou plusieurs autres gaz réactifs pour graver la surface de manière sélective. Nous avons montré que les chimies halogénées ne sont pas utilisables pour graver le QF : les chimies HBr et Cl₂ montrent une diffusion particulièrement profonde et dangereuse du brome et du chlore dans le QF sous le masque de résine. Malgré la forte réactivité de la chimie Cl₂ avec le QF, qui se traduit par une forte vitesse de gravure, nous ne recommandons pas d'utiliser les chimies HBr et Cl₂ en raison de cette diffusion qui menace l'intégrité du dispositif final. De manière comparable, la chimie CF₄ montre également une légère diffusion du fluor sous le masque pendant la gravure, et de plus ce plasma apparaît comme étant faiblement réactif avec le QF. Ce dernier point se traduit par une faible vitesse de gravure et la formation d'une épaisse couche de passivation sur les flancs des motifs gravés, ce qui ne rend pas cette chimie pertinente pour la gravure du QF.

Enfin, la gravure du QF par un plasma H₂ provoque une gravure non uniforme de la surface, avec la formation de rugosité en surface et sur les flancs de gravure. Des études approfondies de cette chimie

de plasma à partir notamment du ToF-SIMS et de l'XPS ont permis de mieux appréhender ce phénomène de création de rugosité. Il semblerait ainsi que l' H_2 grave préférentiellement le soufre et le carbone présents dans le QF. La gravure préférentielle du soufre devant le plomb déstabilise la structure des QD, alors que la gravure rapide de la matrice organique carbonée qui liait les QD entre eux et assurait leur séparation déstabilise l'ensemble du film : en son absence, les QD appauvris en S coalescent pour former des agrégats riches en plomb et mener à une très forte rugosité surfacique. De surcroît, l'étude par ToF-SIMS a permis de montrer que l'hydrogène diffuse profondément dans le QF lors de la gravure, ce qui favorise la gravure du soufre et de la matrice organique en profondeur du QF et tend également à accentuer la formation de rugosité de surface. Cette formation de rugosité en surface constitue un danger pour la robustesse du procédé, notamment pour maîtriser la profondeur gravée et s'arrêter correctement sur la couche d'arrêt.

Nous avons donc expérimenté plusieurs stratégies pour réduire cette formation de rugosité. Dans un premier temps, nous avons réduit la polarisation du substrat, ce qui est équivalent à abaisser l'énergie des ions bombardant la surface. De cette manière, l'action de gravure physique favorisée par les ions a été diminuée, alors qu'elle permet de graver la surface uniformément et est essentielle à la gravure du plomb. Par conséquent, cet essai n'a pas montré de diminution de la formation de rugosité, et a provoqué une baisse de la vitesse de gravure. En revanche, les essais opérant à plus basse température de substrat et à plus basse pression de plasma ont permis d'obtenir une réduction de la rugosité de surface formée après gravure. En abaissant la température du substrat, l'action de gravure chimique préférentielle du soufre et de la matrice organique est diminuée. Cela réduit la formation de rugosité en surface et diminue la profondeur de diffusion de l'hydrogène dans le QF, mais cela réduit aussi la vitesse de gravure du QF. Enfin, en abaissant la pression du plasma, le flux d'atomes H vers le substrat est réduit et le flux d'ions augmente, ce qui tend à augmenter le caractère physique de la gravure par rapport à son caractère chimique : la gravure du Pb est favorisée alors que celle du carbone est réduite. Ainsi, diminuer la pression du plasma permet de graver plus uniformément la surface, la formation de rugosité est donc diminuée, mais la diffusion d'H dans le film n'est que peu modifiée.

Nous avons ensuite expérimenté l'ajout de gaz additionnels dans le mélange Ar/ H_2 , et avons montré que l'ajout de CH_4 ne permettait pas de réduire significativement la rugosité de surface comme escompté (CH_4 aurait pu mener au collage de radicaux CH_x en surface et ainsi protéger les ligands carbonés). En revanche, en ajoutant du N_2 dans le plasma Ar/ H_2 , nous avons réussi à réduire notablement la rugosité de surface ainsi que la diffusion de l'hydrogène dans le film, jusqu'à les éliminer en augmentant suffisamment la quantité de N_2 par rapport au H_2 . La chimie de gravure composée de 50% Ar, 35% H_2 et 15% N_2 montre ainsi une surface lisse après gravure partielle, ainsi qu'une vitesse de gravure convenable pour un procédé industriel. Nous avons par ailleurs expérimenté un procédé de gravure comprenant 50% d'Ar et 50% de N_2 , mais la vitesse de gravure est fortement diminuée et un léger microtrenching néfaste à la sélectivité de gravure apparaît. Bien que permettant de graver uniformément la surface, ce plasma paraît donc moins pertinent que celui composé de 35% de H_2 et 15% de N_2 pour graver le QF. Les analyses chimiques (ToF-SIMS et XPS) ont alors pu nous aider à mieux appréhender les phénomènes en jeu lors de la gravure du QF. Alors que le plasma de H_2 pur favorisait la gravure chimique du soufre et de la matrice organique devant le plomb et était accompagnée par la diffusion d'H dans le film, l'ajout de N_2 permet de créer une fine couche nitrurée en surface. Cette couche est le résultat de l'interaction du plasma avec la matrice organique carbonée par la formation de liaisons CN_x peu volatiles dans des plasmas N_2 . Par ce phénomène, la matrice organique est moins rapidement gravée que dans un plasma H_2 , la gravure est plus uniforme en surface et l'hydrogène ne diffuse plus dans le QF (probablement car

la couche CN surfacique est dense et que de plus, il est vraisemblable qu'elle consomme une partie de l'hydrogène incident à la surface pour former des produits volatiles de type NH_3). Les liaisons formées par le soufre ne sont également pas ou peu modifiées par le plasma en surface, et cet élément est beaucoup moins déplété de la surface que lors d'une gravure par un plasma H_2 , ce qui est avantageux..

Du fait de contraintes industrielles, la suite de nos études s'est tournée autour d'un autre type de QF, appelé QF1.4, qui se différencie du QF940 précédemment étudié jusqu'ici par la taille des QD qui le composent et par une légère modification des ligands utilisés. Nous avons alors montré qu'il n'y a pas de différences majeures de comportement de gravure entre le QF1.4, possédant des QD de plus grandes dimensions, et le QF940 dans le cas des chimies de plasma composés d'Ar avec du H_2 , du N_2 , et 35% d' H_2 pour 15% de N_2 . On peut toutefois noter qu'en chimie de gravure H_2 , la rugosité formée est plus importante pour le QF1.4 (les nodules formés sont plus gros), ce qui est en lien avec la taille initiale des QD, plus élevée dans le cas du QF1.4. De plus, les modifications apportées au QF1.4 quant à sa matrice organique permettent également de prévenir la diffusion d'H profondément dans le film, même lors d'une gravure H_2 . Nous retiendrons donc que les dynamiques de gravure sont similaires entre le QF1.4 et le QF940, bien que le QF1.4 paraisse plus stable et s'endommage moins profondément lors d'une exposition à un plasma.

Après avoir terminé ces travaux permettant de mieux appréhender les interactions entre des plasmas et notre matériau QF, nous avons pu utiliser ces résultats pour proposer des procédés fonctionnels et pertinents pour une production industrielle. Nous avons ciblé l'utilisation d'un plasma Ar/ H_2 / N_2 et avons fait varier certains paramètres dans un premier temps avant de modifier le rapport des flux de gaz H_2 et N_2 introduits dans le réacteur de gravure. Nous n'avons pas retenu la baisse de température du substrat comme étant pertinente pour optimiser le procédé de gravure du QF, car celle-ci génère des couches de passivation très épaisses sur les flancs de gravure et qui demeurent présentes au-dessus de l'empilement après la gravure sèche et même après un nettoyage par gravure humide. De plus, la baisse de température diminue également la vitesse de gravure. En revanche, la diminution de la pression d'opération du plasma a été identifiée comme pertinente pour accélérer la gravure, pour générer une gravure uniforme de la surface, et pour ne pas former de couches de passivation trop épaisses. Dans ce sens, nous avons également diminué la puissance du générateur source et le flux total de gaz, afin de pouvoir diminuer une nouvelle fois la pression d'opération tout en restant dans un régime d'opération supportable à long terme pour le réacteur de gravure.

Ensuite, nous avons examiné différents rapports de flux H_2 / N_2 et avons proposé des procédés permettant de générer une gravure anisotrope droite ou avec pente, dont les couches de passivation peuvent s'enlever des flancs après l'étape de nettoyage par gravure humide. Nous avons donc proposé ces procédés et les avons étudiés dans le cadre d'études électro-optiques pour observer l'influence que peuvent avoir nos procédés sur les propriétés du dispositif final. Nous avons ainsi proposé des chimies comportant 50% d'Ar, avec 15% d' H_2 pour 35% de N_2 (procédé 1), 50% de N_2 (procédé 2), et 35% de N_2 pour 15% de CH_4 (procédé 3). Ces procédés ont été comparés au procédé de référence composé de 50% d'Ar, 35% de H_2 et 15% de N_2 .

Malheureusement, un problème de variabilité des substrats étudiés nous a empêché d'obtenir des résultats permettant de montrer une quelconque amélioration quant aux propriétés électro-optiques du dispositif final. Cependant, nous avons pu montrer qu'aucune dégradation n'était repérée lors de l'étude des paramètres PRNU, courant d'obscurité et rendement quantique de dispositifs ayant été fabriqués

avec nos procédés proposés, ce qui est encourageant. De plus, les améliorations morphologiques que nos procédés apportent par rapport au procédé de référence sont prometteuses, et nous poussent à reproduire et approfondir ces dernières études sur les performances du dispositif final après structuration par nos procédés.

Par la suite, ces travaux peuvent donc être complétés par la réalisation de tests à haut volume des performances de photodiodes ayant été structurées par nos procédés. De plus, de nouvelles mesures XPS pourraient également être intéressantes pour améliorer encore notre compréhension des mécanismes de réaction entre les plasmas proposés et le QF1.4, et également pour approfondir notre compréhension des différences de comportement entre le QF1.4 et le QF940. Enfin, comme évoqué en fin de Chapitre 3, il peut également être intéressant d'explorer de nouvelles chimies de gravure comportant du chlore, car nous avons vu que cet élément est très réactif avec le QF. Nous pourrions ainsi améliorer grandement la vitesse de gravure. Cependant, nous avons repéré une difficulté majeure à l'utilisation du chlore qu'il faudra avoir à l'esprit si cette piste est explorée : sa diffusion dans le QF est dangereuse pour l'intégrité du dispositif. Il sera donc nécessaire de trouver une chimie capable de bloquer cette diffusion, ce qui ne sera pas aisé.

Enfin, il est également possible que de nouveaux matériaux à base de QD puissent être développés pour viser des applications similaires, mais n'étant plus composés de PbS. Les problématiques actuelles poussent effectivement à limiter l'usage du plomb, qui est dangereux pour la santé et pour l'environnement quand nous y sommes exposés. Il se pourrait ainsi que de nouveaux types de QF puissent être étudiés, et les travaux présentés ici pourraient alors être utilisés afin d'identifier d'éventuels mécanismes de gravure similaires, ce qui permettrait d'accélérer le développement de dispositifs utilisant ces nouveaux matériaux.

Tables

Table des figures

Figure 1: Schématisation des différentes gammes infrarouges. Schéma non à l'échelle.	11
Figure 2: Spectre de longueurs d'onde transmises par l'atmosphère. Le MWIR est fortement absorbé par l'atmosphère alors que le LWIR, appelé fenêtre atmosphérique infrarouge, laisse passer une grande partie des rayonnements incidents.	12
Figure 3: Absorption de rayonnements infrarouges par l'œil. Les rayons IR-A (780 nm - 1400 nm) peuvent endommager la rétine et le cristallin.	14
Figure 4 : Représentation de l'approche Top-Down : le matériau brut est façonné de manière à former des nanostructures.	19
Figure 5: Schéma représentatif de l'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM, ou MBE)	20
Figure 6: Techniques principales de déposition de solutions colloïdales de boîtes quantiques en couche mince. a) Drop Casting; b) Spin-coating; c) Spray Coating; d) Dip Coating e) Déposition Langmuir-Blodgett; f) Doctor Blading.	24
Figure 7: Schéma d'un réacteur à couplage capacitif.	35
Figure 8: Schéma d'un réacteur à couplage inductif.	36
Figure 9: Schéma représentant les différentes étapes de photolithographie.	38
Figure 10: Gravure plasma : gravure chimique physiquement assistée	39
Figure 11: Détections de fin d'attaque (DFA) selon l'espèce suivie : a) Selon un gaz entrant ; b) Selon un produit de réaction.	48
Figure 12: Schéma de fonctionnement d'une photodiode basée sur le QF.	49
Figure 13: Schéma illustrant la gravure du QF et des couches transparentes à l'infrarouge.	50
Figure 14: Schéma illustrant l'effet d'une gravure partielle du QF.	51
Figure 15 : a) Collision ionisante (inélastique) : émission d'un électron dit secondaire ; b) Collision quasi-élastique : électron rétrodiffusé. ⁷⁸	54
Figure 16 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement du TEM.	55
Figure 17 : Schéma illustrant le principe de l'AFM.	56
Figure 18 : Représentation illustrant le phénomène de relaxation responsable de l'émission de photons et les niveaux électroniques associés. ⁷⁸	57
Figure 19 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement du ToF-SIMS. ⁸³	59
Figure 20: Schéma représentant la zone analysée par ToF-SIMS après gravure partielle.	59
Figure 21: Diagramme de niveaux d'énergie, représentant l'éjection d'un électron de la liaison C1s par un photon d'énergie $h\nu$ et dont l'énergie cinétique (KE pour Kinetic Energy) est mesurable par un spectromètre.	60
Figure 22: Schéma représentatif des différents composants d'un analyseur XPS.	60
Figure 23 : Décomposition des pics $Pb4f_{7/2}$ et $Pb4f_{5/2}$ en plusieurs contributions.	62

Figure 24 : Profils de gravure générés par des plasmas composés de 35% d'H ₂ , 15% de N ₂ et 50% d'Ar (a, c) ou 50% d'He (b, d). Profils de gravure obtenus par MEB incliné (a, b) et TEM-EDX (c, d). Toutes les échelles ont été fixées à 200 nm.	66
Figure 25 : Exemple d'une image MEB en coupe vue de côté.	67
Figure 26 : Exemple d'images TEM permettant le calcul de la vitesse de gravure. Les surfaces résultantes de la gravure peuvent être : (a) Lisses ; (b) Rugueuses.	68
Figure 27 : Image MEB montrant le profil de gravure avant l'étape de gravure du QF.	69
Figure 28 : Vitesses de gravure calculées selon la chimie de gravure utilisée. Valeurs exprimées en nm.min ⁻¹ . Barres d'incertitudes indiquées sur chaque mesure.	72
Figure 29 : Profils de gravure obtenus par MEB incliné (a-d) et TEM-EDX (e-h) après gravure partielle utilisant des plasmas de différentes compositions : HBr (a, e), CF ₄ (b, f), Cl ₂ (c, g), H ₂ (d, h). Les échelles sont fixées à 400 nm pour les images MEB, et à 300 nm pour les images prises au TEM-EDX.	73
Figure 30 : Image TEM-EDX illustrant la zone étudiée par ToF-SIMS.	75
Figure 31 : Evolution de la concentration de plusieurs espèces présentes dans le QF après gravure H ₂ selon l'épaisseur sondée par ToF-SIMS.	75
Figure 32 : Evolution du pourcentage atomique de plusieurs éléments analysé par XPS quasi in-situ : a) Avant exposition à un plasma : QF de référence ; b) Après 15s de gravure au plasma H ₂ ; c) Après 22s de gravure au plasma H ₂ .	76
Figure 33 : Spectres XPS issus de l'échantillon de QF de référence. Pics C1s (a), Pb4f (b) et S2p (c) représentés.	77
Figure 34 : Images MEB représentant les gravures partielles du QF par un plasma H ₂ en faisant varier un paramètre à la fois : (a) Référence ; (b) Basse pression (-50%) ; (c) Basse température (-42%) ; (d) Basse polarisation (-50%).	80
Figure 35 : Profil de densité d'hydrogène dans le QF après gravure partielle au plasma H ₂ , faisant varier un paramètre du réacteur.	82
Figure 36 : Images au MEB incliné représentant les profils après gravure partielle utilisant les chimies de plasma : (a) Ar + H ₂ ; (b) Ar + H ₂ + CH ₄ ; (c) Ar + H ₂ + N ₂ .	83
Figure 37 : Profils de densité, acquis par ToF-SIMS, de plusieurs éléments après gravure partielle utilisant un plasma H ₂ et des chimies additionnelles : (a) Evolution de l'hydrogène ; (b) Evolution du carbone ; (c) Evolution du soufre ; (d) Evolution du plomb.	84
Figure 38 : Profil de densité des liaisons CN après gravure utilisant des plasmas H ₂ et H ₂ + 7,5% N ₂ . Ces concentrations ont été normalisées pour revenir à un niveau identique en profondeur dans le film.	86
Figure 39 : Profils des gravures partielles obtenus en utilisant des plasmas de plusieurs dilutions de H ₂ et de N ₂ . Images prises au MEB incliné (a-d) et par TEM-EDX (e-h). Les dilutions correspondantes sont : plasma pur H ₂ (a, e), H ₂ + 7,5% N ₂ (b, f), H ₂ + 15% N ₂ (c, g) et plasma pur N ₂ (d, h). Toutes les barres d'échelle ont été fixées à 200 nm.	87
Figure 40 : Profils de densité mesurés au ToF-SIMS de plusieurs éléments du QF et agents graveurs, après gravures partielles aux plasmas H ₂ /N ₂ contenant diverses dilutions de ce mélange de gaz. Profils de densité des éléments: (a) Hydrogène ; (b) Liaisons CN ; (c) Plomb ; (d) Soufre ; (e) Carbone.	89
Figure 41 : Pourcentages atomiques, obtenus par analyse XPS, des éléments présents à la surface du QF exposés ou non à un plasma : (a) Sans exposition à un plasma ; (b) Gravure H ₂ ; (c) Gravure H ₂ + 15% N ₂ ; (d) Gravure N ₂ .	91
Figure 42 : Image prise au TEM-EDX représentant un profil de gravure du QF généré par un plasma composé de 47,5% de N ₂ et 2,5% de Cl ₂ .	93
Figure 43 : Images prises au MEB incliné comparant les profils après gravures partielles de plaques de QF940 (a-c) et de QF1.4 (d-f) utilisant des plasmas composés de 50% d'Ar et d'H ₂ (a, d), 50% d'Ar, 35% d'H ₂ et 15% de N ₂ (b, e) et 50% d'Ar et de N ₂ (c, f). Toutes les échelles ont été fixées à 200 nm.	96
Figure 44 : Profils de densité des éléments H (a, b), Pb (e, f), S (g, h), C (i, j) et liaisons CN (c, d) du QF940 (a, c, e, g, i) et du QF1.4 (b, d, f, h, j) après gravures partielles par des plasmas H ₂ , 35% H ₂ + 15% N ₂ et N ₂ .	98

Figure 45 : Pics C1s des QF940 (a) et QF1.4 (b) mesurés à l'XPS à travers une fine couche d'alumine, sans exposition à un plasma. _____	100
Figure 46 : Profils de gravure obtenus par MEB incliné (a, b) et par TEM (c, d), après gravure partielle d'un substrat de QF940 (a, c) et d'un substrat de QF1.4 (b, d) à partir d'un plasma composé de Ar, H ₂ et de 15% de N ₂ à basse pression. _____	102
Figure 47 : Profils de densité générés par analyse ToF-SIMS de substrats de QF940 et de QF1.4 après gravure partielle utilisant un plasma H ₂ /N ₂ à basse pression. Les éléments suivis sont l'hydrogène (a), les liaisons CN (b), le plomb (c), le soufre (d) et le carbone (C). _____	103
Figure 48 : Images prises au MEB incliné de profils de gravures complètes (y compris nettoyage en chimie liquide post-gravure) utilisant un plasma de 50% Ar, 35% H ₂ et 15% N ₂ . Les conditions d'opération sont les suivantes : (a) référence (pression B), (b) faible température, (c) faible puissance source, (d) faible puissance source et pression C, (e) faible puissance source, pression C, et faible flux total de gaz. _____	105
Figure 49 : Représentation schématique du potentiel arrachage partiel de la couche de passivation par l'étape de nettoyage par chimie liquide. _____	106
Figure 50 : Images prises au MEB incliné présentant les profils générés par les gravures complètes du QF1.4 par des plasmas contenant : (a) 50% Ar, 35% H ₂ et 15% N ₂ , (b) 50% Ar, 25% N ₂ et 25% H ₂ , (c) 45% Ar, 45% N ₂ et 10% H ₂ , (d) 50% Ar et N ₂ , (e) 45% Ar, 45% N ₂ et 10% CH ₄ . _____	108
Figure 51 : Profils observés par MEB incliné (a, c-d) et par TEM (b, f-h) des gravures générées dans des plasmas de différentes natures : 50% d'Ar et (a, b) 35% H ₂ pour 15% N ₂ ; (c, f) 15% H ₂ pour 35% N ₂ ; (d, g) 50% N ₂ ; (e, h) 35% N ₂ pour 15% CH ₄ . _____	110
Figure 52 : Image EDX d'un substrat de QF1.4 gravé par un plasma contenant 50% d'Ar et 50% de N ₂ . L'élément oxygène apparaît ici en bleu. _____	112

Index des tableaux

Tableau 1 : Précisions sur l'environnement chimique des éléments principaux du QF de référence et après exposition à un plasma H ₂ . _____	78
Tableau 2 : Effets des paramètres de gravure sur les vitesses de gravure et sur la formation de rugosité de surface. _____	80
Tableau 3 : Vitesses de gravures et rugosités mesurées après gravures partielles utilisant des plasmas H ₂ et chimies additionnelles. _____	84
Tableau 4 : Vitesses de gravure et rugosités résultantes de gravure de plasmas H ₂ /N ₂ de différentes dilutions. _____	87
Tableau 5 : Précisions sur l'environnement chimique des éléments principaux du QF, avant et après exposition à des plasmas H ₂ /N ₂ de diverses dilutions. _____	91
Tableau 6 : Vitesses de gravure et rugosités mesurées après gravure partielle de substrats de QF1.4 (valeurs en gras soulignées). Les valeurs précédemment calculées pour le QF940 sont rappelées à titre comparatif. _____	96
Tableau 7 : Temps de gravure du QF par un plasma composé de 50% d'Ar 35% d'H ₂ et 15% de N ₂ , en faisant varier certains paramètres du réacteur de gravure. Exprimés en relatif par rapport à la référence. _____	105
Tableau 8 : Temps de gravure du QF par des plasmas de différentes dilutions de H ₂ et de N ₂ . Exprimés en relatif par rapport à la référence utilisant 35% de H ₂ pour 15% de N ₂ dans 50% d'Ar. _____	108
Tableau 9: Temps de gravure selon différents plasmas jugés intéressants à tester électriquement. _____	111
Tableau 10 : Courants d'obscurité mesurés sur des plaques ayant été mises en forme par diverses procédés de gravure du QF. _____	118
Tableau 11 : PRNU mesurée sur des plaques ayant été mises en forme par divers procédés de gravure du QF. _____	118

Bibliographie

- ¹ W. Herschel, "Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the Sun," *Phil. Trans.*, 284–292 (1800).
- ² A. Karim, and J.Y. Andersson, "Infrared detectors: Advances, challenges and new technologies," *Mater. Sci. Eng.* **51**, (2013).
- ³ L. Becker, "Influence of IR Sensor Technology on the Military and Civil Defense," **6127**, (2006).
- ⁴ G.H. Rieke, "History of infrared telescopes and astronomy," *Exp Astron* **25**, 125–141 (2009).
- ⁵ A. D'Amico, C.D. Natale, F.L. Castro, S. Iarossi, and A. Catini, "Volatile Compounds Detection by IR Acousto-optic Detectors," *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, (2008).
- ⁶ M.D.H. Jones, and A. Henderson-Sellers, "History of the greenhouse effect," *Progress in Physical Geography: Earth and Environment* **14**(1), 1–18 (1990).
- ⁷ G. Yang, C. Sun, T. Shaw, C. Wrigley, P. Peddada, E. Blazejewski, and B. Pain, "High dynamic range low-noise focal plane readout for VLWIR applications implemented with current mode background subtraction," (n.d.).
- ⁸ M.P. Hansen, and D.S. Malchow, "Overview of SWIR detectors, cameras, and applications," *SPIE Defense and Security Symposium* **6939**, (2008).
- ⁹ J. Voke, "Radiation Effects on the Eye, Part 1 – Infrared radiation effects on ocular tissue," *Optometry Today*, (1999).
- ¹⁰ C. Corsi, "History highlights and future trends of infrared sensors," *Journal of Modern Optics* **57**(18), 1663–1686 (2010).
- ¹¹ W.D. Lawson, S. Nielsen, E.H. Putley, and A.S. Young, "Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe," *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 325–329 (1959).
- ¹² A. Rogalski, "HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook," *Rep. Prog. Phys.* **68**(10), 2267 (2005).
- ¹³ A. Rogalski, "Infrared detectors: status and trends," *Progress in Quantum Electronics* **27**(2–3), 59–210 (2003).
- ¹⁴ G.H. Olsen, A.M. Joshi, and V. Ban, "Current status of InGaAs detector arrays for 1-3 μm ," *Proc. SPIE 1540, Infrared Technology XVII*, 596–605 (1991).
- ¹⁵ A.D. Stiff-Roberts, "Quantum-dot infrared photodetectors: a review," *Journal of Nanophotonics* **3**, (2009).
- ¹⁶ M.A. Reed, J.N. Randall, R.J. Aggarwal, R.J. Matyi, T.M. Moore, and A.E. Wetsel, "Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure," *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **60**(6), (1988).
- ¹⁷ P. Walter, E. Welcomme, P. Hallegot, N.J. Zaluzec, C. Deeb, J. Castaing, P. Veysiere, R. Breniaux, J.-L. Leveque, and G. Tsoucaris, "Early Use of PbS Nanotechnology for an Ancient Hair Dyeing Formula," *Nano Lett.* **6**(10), (2006).
- ¹⁸ A.L. Efros, and L.E. Brus, "Nanocrystal Quantum Dots: From Discovery to Modern Development," *ACS Nano* **15**(4), 6192–6210 (2021).

- ¹⁹ D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, and P.H. Holloway, "Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review," *Materials* **3**, 2260–2345 (2010).
- ²⁰ J. Sanmartín-Matalobos, P. Bermejo-Barrera, M. Aboal-Somoza, M. Fondo, A.M. García-Deibe, J. Corredoira-Vázquez, and Y. Alves-Iglesias, "Semiconductor Quantum Dots as Target Analytes: Properties, Surface Chemistry and Detection," *Nanomaterials* **12**, 2501 (2022).
- ²¹ A.I. Onyia, H.I. Ikeri, and A.N. Nwobodo, "THEORETICAL STUDY OF THE QUANTUM CONFINEMENT EFFECTS ON QUANTUM DOTS USING PARTICLE IN A BOX MODEL," *Journal of Ovonic Research* **14**(1), 49–54 (2018).
- ²² L.E. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state.," *J. Chem. Phys.* **80**(9), 4403 (1984).
- ²³ P. Atkinson, M.B. Ward, S.P. Bremner, D. Anderson, T. Farrow, G.A.C. Jones, A.J. Shields, and D.A. Ritchie, "Site-Control of InAs Quantum Dots using Ex-Situ Electron-Beam Lithographic Patterning of GaAs Substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2519–2521 (2006).
- ²⁴ K. Tsutsui, E.L. Hu, and C.D.W. Wilkinson, "Reactive Ion Etched II-VI Quantum Dots: Dependence of Etched Profile on Pattern Geometry.," *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 6233–6236 (1993).
- ²⁵ E. Chason, S.T. Picraux, J.M. Poate, J.O. Borland, M.I. Current, T. Diaz de la Rubia, D.J. Eaglesham, O.W. Holland, M.E. Law, C.W. Magee, J.W. Mayer, J. Melngailis, and A.F. Tasch, "Ion beams in silicon processing and characterization," *Journal of Applied Physics* **81**, 6513 (1997).
- ²⁶ E. Bauer, "Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I," *Zeitschrift Für Kristallographie* **110**, 372–394 (1958).
- ²⁷ A.Y. Cho, J.R. Arthur, B. Laboratories, and M. Hill, "Molecular Beam Epitaxy," *Progress in Solid-State Chemistry* **10**, 157–191 (1975).
- ²⁸ D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars, and P.M. Petroff, "Direct formation of quantum sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces," *Appl. Phys. Lett.* **63**(23), 3203 (1993).
- ²⁹ S. Nakamura, K. Kitamura, H. Umeya, A. Jia, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, M. Shimotomai, Y. Kato, and K. Takahashi, "Bright electroluminescence from CdS quantum dot LED structures," *Electronics Letters* **34**(25), 2435 (1998).
- ³⁰ T. Dhawan, R. Tyagi, R.K. Bag, M. Singh, P. Mohan, T. Haldar, R. Murlidharan, and R.P. Tandon, "Growth of InAs Quantum Dots on Germanium Substrate Using Metal Organic Chemical Vapor Deposition Technique," *Nanoscale Res Lett* **5**, 31–37 (2010).
- ³¹ M.M.D. Kumar, S. Devadason, and S. Rajesh, "Formation of CdSe/CdTe quantum dots in Multilayer Thin films using PVD Method," *Indian Vacuum Society Symposium on Thin Films: Science and Technology*, 176–178 (2012).
- ³² L. Spanhel, and M.A. Anderson, "Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids," *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2826–2833 (1991).
- ³³ L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, and A. Henglein, "Photochemistry of colloidal semiconductors .20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles," *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5649–5655 (1987).
- ³⁴ A. Sashchiuk, E. Lifshitz, R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Zelter, and A. Willenz, "Optical and Conductivity Properties of PbS Nanocrystals in Amorphous Zirconia Sol-Gel Films," *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **24**, 31–38 (2002).
- ³⁵ M.A. Malik, "Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials," *Arabian Journal of Chemistry* **5**, 397–417 (2012).
- ³⁶ A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T.E. Mallouk, S.E. Webber, and J.M. White, "Demonstration of a Shell-Core Structure in Layered CdSe-ZnSe Small Particles by X-ray Photoelectron and Auger Spectroscopies," *J. Phys. Chem.* **96**, 3812–3816 (1992).
- ³⁷ S. Ogawa, K. Hu, F.-R.F. Fan, and A.J. Bard, "Photoelectrochemistry of Films of Quantum Size Lead Sulfide Particles Incorporated in Self-Assembled Monolayers on Gold," *J. Phys. Chem. B* **101**, 5707–5711 (1997).

- ³⁸ C.B. Murray, C.R. Kagan, and M.G. Bawendi, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONODISPERSE NANOCRYSTALS AND CLOSE-PACKED NANOCRYSTAL ASSEMBLIES," *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545–610 (2000).
- ³⁹ T. Vetter, M. Iggländ, D.R. Ochsenbein, and F.S. Han, "Modeling Nucleation, Growth, and Ostwald Ripening in Crystallization Processes: A Comparison between Population Balance and Kinetic Rate Equation," *Cryst. Growth Des.* **13**(11), 4890–4905 (2013).
- ⁴⁰ J. Zhu, Y. Kolytyn, and A. Gedanken, "General Sonochemical Method for the Preparation of Nanophasic Selenides: Synthesis of ZnSe Nanoparticles," *Chem. Mater.* **12**, 73–78 (2000).
- ⁴¹ H. Qian, L. Li, and J. Ren, "One-step and rapid synthesis of high quality alloyed quantum dots (CdSe–CdS) in aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature," *Materials Research Bulletin* **40**, 1726–1736 (2005).
- ⁴² L. Wang, L. Chen, T. Luo, and Y. Qian, "A hydrothermal method to prepare the spherical ZnS and flower-like CdS microcrystallites," *Materials Letters* **60**, 3627–3630 (2006).
- ⁴³ D.E. Lee, S.Y. Kim, and H.W. Jang, "Lead-free all-inorganic halide perovskite quantum dots: review and outlook," *Journal of the Korean Ceramic Society* **57**, 455–479 (2020).
- ⁴⁴ Y. Zhang, C. Xie, H. Su, J. Liu, S. Pickering, Y. Wang, W.W. Yu, J. Wang, Y. Wang, J. Hahm, N. Dellas, S.E. Mohny, and J. Xu, "Employing Heavy Metal-Free Colloidal Quantum Dots in Solution-Processed White Light-Emitting Diodes," *Nano Letters* **11**(2), 329–332 (2011).
- ⁴⁵ W.M.M. Lin, M. Yarema, M. Liu, E. Sargent, and V. Wood, "Nanocrystal Quantum Dot Devices: How the Lead Sulfide (PbS) System Teaches Us the Importance of Surfaces," *Chimia* **75**(5), 398–413 (2021).
- ⁴⁶ J.M. Luther, M. Law, Q. Song, C.L. Perkins, M.C. Beard, and A.J. Nozik, "Structural, Optical, and Electrical Properties of Self-Assembled Films of PbSe Nanocrystals Treated with 1,2-Ethanedithiol," *ACS Nano* **2**(2), 271–280 (2008).
- ⁴⁷ M. Liu, O. Voznyy, and R. Sabatini, "Hybrid organic–inorganic inks flatten the energy landscape in colloidal quantum dot solids," *Nature Materials* **16**, 258–263 (2017).
- ⁴⁸ J. Yang, M.K. Choi, D.H. Kim, and T. Hyeon, "Designed Assembly and Integration of Colloidal Nanocrystals for Device Applications," *Adv. Mater.* **28**, 1176–1207 (2016).
- ⁴⁹ K. Song, J. Yuan, T. Shen, J. Du, R. Guo, T. Pullerits, and J. Tian, "Spray Coated Colloidal Quantum Dot Films for Broadband Photodetectors," *Nanomaterials* **9**, 1738 (2019).
- ⁵⁰ V. Nandwana, C. Subramani, Y.-C. Yeh, B. Yang, S. Dickert, M.D. Barnes, M.T. Tuominen, and V.M. Rotello, "Direct patterning of quantum dot nanostructures via electron beam lithography," *J. Mater. Chem.* **21**, 16859–16862 (2011).
- ⁵¹ R.D. Dupuis, and M.R. Krames, "History, Development, and Applications of High-Brightness Visible Light-Emitting Diodes," *JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY* **26**(9), (2008).
- ⁵² M. Green, "Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost," *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **9**, 123–135 (2001).
- ⁵³ R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, and N.H. Karam, "40% efficient metamorphic GaInP/ GaInAs/ Ge multijunction solar cells," *Appl. Phys. Lett.* **90**, (2007).
- ⁵⁴ A.J. Nozik, M.C. Beard, J.M. Luther, M. Law, R.J. Ellingson, and J.C. Johnson, "Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells," *Chem. Rev.* **110**, 6873–6890 (2010).
- ⁵⁵ H. Lee, H.-J. Song, M. Shim, and C. Lee, "Towards commercialization of colloidal quantum dot solar cells: perspective on device structures and manufacturing," *Energy Environ. Sci.* **13**, 404–431 (2020).
- ⁵⁶ M.R. Bergren, N.S. Makarov, K. Ramasamy, A. Jackson, and H. McDaniel, "High-Performance CuInS₂ Quantum Dot Laminated Glass Luminescent Solar Concentrators for Windows," *ACS Energy Letters* **3**(3), 520–525 (2018).
- ⁵⁷ R. Weissleder, "A clearer vision for in vivo imaging," *Nature Biotechnology* **19**, 316–317 (2001).
- ⁵⁸ L.A. Bentolila, Y. Ebenstein, and S. Weiss, "Quantum Dots for In Vivo Small-Animal Imaging," (n.d.).
- ⁵⁹ X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, A.M. Wu, S.S. Gambhir, and S. Weiss, "Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics," *Science* **307**(5709), 538–544 (2005).

- ⁶⁰ K.M. Tsoi, Q. Dai, B.A. Alman, and W.C.W. Chan, "Are Quantum Dots Toxic? Exploring the Discrepancy Between Cell Culture and Animal Studies," *Acc. Chem. Res.* **46**(3), 662–671 (2013).
- ⁶¹ R. Saran, and R.J. Curry, "Lead sulphide nanocrystal photodetector technologies," *Nature Photonics* **10**(2), 81–92 (2016).
- ⁶² L. Tonks, and I. Langmuir, "A General Theory of the Plasma of an Arc," *Physical Review* **34**, 876 (1929).
- ⁶³ A. Fridman, and L.A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*, CRC Press (Taylor & Francis, 2004).
- ⁶⁴ P. Chabert, and N. Braithwaite, *Physics of Radio-Frequency Plasmas*, Cambridge University Press (2011).
- ⁶⁵ N.G. Einspruch, and D.M. Brown, *Plasma Processing for VLSI* (Academic Press Inc., 1984).
- ⁶⁶ A. Senefelder, and J.W. Muller, *The Invention of Lithography*, The Fuchs and Lang Manufacturing Company (Creative Media Partners, 2019).
- ⁶⁷ B. Newhall, "The history of phtography," New York: Museum of Modern Art, 167 (1982).
- ⁶⁸ E. Akçal, K. Nemoto, and R. Uzsoy, "Cycle-Time Improvements for Photolithography Process in Semiconductor Manufacturing," *IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING* **14**(1), (2001).
- ⁶⁹ H. Kikyuama, N. Miki, K. Saka, J. Takano, I. Kawanabe, M. Miyashita, and T. Ohmi, "Principles of wet chemical processing in ULSI microfabrication," *IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING* **4**(1), 26 (1991).
- ⁷⁰ J. Luo, and D.A. Dornfeld, "Material removal mechanism in chemical mechanical polishing: theory and modeling," *IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING* **14**(2), (2001).
- ⁷¹ D.M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew (2010).
- ⁷² H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology and Applications*, William Andrew (1999).
- ⁷³ J.F. Ziegler, *Ion Implantation Science and Technology*, Elsevier (2012).
- ⁷⁴ M.A. Foad, C.D.W. Wilkinson, C. Dunscomb, and R.H. Williams, "CH₄/H₂: A universal reactive ion etch for II-VI semiconductors?," *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2531–2533 (1992).
- ⁷⁵ G. Yang, and B. Weng, "Reactive ion etching of PbSe thin films in CH₄/H₂/Ar plasma atmosphere," *Materials Science in Semiconductor Processing* **124**(105596), (2021).
- ⁷⁶ S. Ahn, W. Chen, and O. Vazquez-Mena, "High resolution patterning of PbS quantum dots/graphene photodetectors with high responsivity via photolithography with a top graphene layer to protect surface ligands," *Nanoscale Adv.* **3**, 6206–6212 (2021).
- ⁷⁷ J.I. Goldstein, D.E. Newbury, and J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Springer, 2017).
- ⁷⁸ Y. Canvel, Etude Du Procédé de Gravure de l'alliage Ge-Sb-Te Pour Les Mémoires à Changement de Phase, Université Grenoble Alpes, 2020.
- ⁷⁹ F. Louchet, J.-L. Verger-Gaugry, J. Thibault-Desseaux, and P. Guyot, "Microscopie électronique en transmission Transmission conventionnelle et balayage en transmission," **23** (1988).
- ⁸⁰ D. Sarid, R. Coratger, F. Ajustron, and J. Beauvillain, "Scanning force microscopy-with applications to electric, magnetic and atomic forces," *Microscopy Microanalysis Microstructures* **2**(6), 649 (1991).
- ⁸¹ J.-C. Rivoal, and C. Frétygny, "Microscopie à force atomique (AFM)," *Techniques de l'ingénieur*, (2005).
- ⁸² E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, and P. Lehuédé, "Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS - Principes et appareillages," (2014).
- ⁸³ D.W. Mogk, "Schematic diagram of the CAMECA IonTOF ToF-SIMS instrument," Montana State University, (n.d.).
- ⁸⁴ D. Lazarus, and B. Okkerse, "Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies," *Physical Review* **105**(5), 1676–1677 (1957).
- ⁸⁵ M.P. Seah, "The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review," *Surface and Interface Analysis* **2**(6), 222–239 (1980).

- ⁸⁶ M.P. Seah, and W.A. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids," *Surface and Interface Analysis* **1**(1), 2–11 (1979).
- ⁸⁷ S. Klassen, "The Photoelectric Effect: Reconstructing the Story for the Physics Classroom," *Science & Education* **20**, 719–731 (2011).
- ⁸⁸ J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Division (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
- ⁸⁹ J.H. Scofield, "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8**(2), 129–137 (1976).
- ⁹⁰ K.U. Riemann, "The Bohm criterion and sheath formation," *Journal of Physics D: Applied Physics* **24**, (1991).
- ⁹¹ A.H. Olafsdottir, "Assessing the Past and Future Sustainability of Global Helium Resources, Extraction, Supply and Use, Using the Integrated Assessment Model WORLD7," (2020).
- ⁹² K. Protassov, *Analyse Statistique Des Données Expérimentales* (2002).
- ⁹³ D.J.H. Cant, K.L. Syres, P.J.B. Lunt, H. Radtke, J. Treacy, P.J. Thomas, E.A. Lewis, S.J. Haigh, and W.R. Flavell, "Surface Properties of Nanocrystalline PbS Films Deposited at the Water–Oil Interface: A Study of Atmospheric Aging," *Langmuir* **31**, 1445 (2015).
- ⁹⁴ D. Chao, L. Feng, Z. Yaohong, H. Shuzi, M. Taizo, W. Ruixiang, Z. Yong, Y. Yingfang, Z. Zhigang, and S. Qing, "Passivation Strategy of Reducing Both Electron and Hole Trap States for Achieving High-Efficiency PbS Quantum-Dot Solar Cells with Power Conversion Efficiency over 12%," *ACS Energy Letters* **5**, 3224 (2020).
- ⁹⁵ N.S.J. Braithwaite, J.P. Booth, and G. Cunge, "A novel electrostatic probe method for ion flux measurements," *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 677–684 (1996).
- ⁹⁶ S.V. Nguyen, D. Dobuzinsky, S.R. Stiffler, and G. Chrisman, "Substrate Trenching Mechanism during Plasma and Magnetically Enhanced Polysilicon Etching," *J. Electrochem. Soc.* **138**(4), (1991).
- ⁹⁷ J. Hong, and G. Turban, "Etching process of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films in a dual ECR–r.f. nitrogen plasma," *Diamond and Related Materials* **8**, 572 (1999).
- ⁹⁸ H. Beygi, S.A. Sajjadi, A. Babakhani, J.F. Young, and F.C.J.M. van Veggel, "Surface chemistry of as-synthesized and air-oxidized PbS quantum dots," *Applied Surface Science* **457**, 1 (2018).
- ⁹⁹ C. Varodi, F. Pogacean, A. Ciorita, O. Pana, C. Leostean, B. Cozar, T. Radu, M. Coros, R.I. Stefan-van Staden, and S.M. Pruneanu, "Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene as Efficient Electrode Material for L-Cysteine Detection," *Chemosensors* **9**(6), 146 (2021).
- ¹⁰⁰ T.R. Hayes, M.A. Dreisbach, P.M. Thomas, W.C. Dautremont-Smith, and L.A. Heimbrook, "Reactive ion etching of InP using CH₄/H₂ mixtures: Mechanisms of etching and anisotropy," *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**(5), 1130 (1989).
- ¹⁰¹ X. Detter, R. Palla, I. Thomas-Boutherin, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and L. Vallier, "Impact of chemistry on profile control of resist masked silicon gates etched in high density halogen-based plasmas," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **21**(5), 2174–2183 (2003).
- ¹⁰² A. Tournier, *Pixel 1-Transistor à Modulation de Charges Pour Capteurs d'images CMOS à Haute Résolution*, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.