THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : EEATS - Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal
Spécialité : Nano électronique et Nano technologies
Unité de recherche : CEA LETI - Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information

Étude des mécanismes de transfert de structures 3D pour applications optoélectroniques

Study of 3D pattern etch mechanisms for optoelectronic applications

Présentée par :

Assia SELMOUNI

Direction de thèse :

Nicolas POSSEME DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA Leti	Directeur de thèse
Aurélien TAVERNIER INGENIEUR DOCTEUR, CEA Leti	Co-encadrant de thèse
Api WARSONO INGENIEUR, CEA Leti	Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Gilles CARTRY
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Aix-Marseille Université
Maxime DARNON
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Rhône Auvergne

Thèse soutenue publiquement le **10 juin 2026**, devant le jury composé de :

Thomas TILLOCHER, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université d'Orléans	Président
Nicolas POSSEME, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble	Directeur de thèse
Gilles CARTRY, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Aix-Marseille Université	Rapporteur
Maxime DARNON, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Rhône Auvergne	Rapporteur
Émilie DESPIAU PUJO, MAITRESSE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes	Examinatrice
Ana LACOSTE, PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université Grenoble-Alpes,	Examinatrice

Invités :

Sébastien Berard Bergery
INGENIEUR, ST microelectronics
Api Warsono
INGENIEUR, CEA Leti

Remerciements

Dearest gentle reader, soit le bienvenu dans la lecture incontournable de toute thèse. Avant de te laisser poursuivre, j'aimerais prendre le temps de remercier les personnes qui ont contribué à ces travaux. Car si cette thèse porte mon nom, elle est avant tout construite sur les travaux de mes prédécesseurs. Elle est le fruit de nombreuses discussions, et collaborations, que j'aimerais mettre à l'honneur ici.

Tout d'abord, je souhaite remercier les membres du jury. Les rapporteurs, Gilles Cartry et Maxime Darnon, qui ont pris le temps de lire ce (long) manuscrit. Je vous remercie pour l'intérêt porté à mes travaux, la qualité de vos rapports, ainsi que la précision des questions que vous avez choisi d'aborder. Je tiens également à remercier les examinateurs, Ana Lacoste, Émilie Despiau Pujo et Thomas Tillocher. Merci pour votre temps, et vos nombreuses questions. La diversité de vos spécialités respectives ont réellement participé à enrichir cette discussion, merci !

Il est également important d'adresser des remerciements à l'équipe encadrante, pour m'avoir accordé leur confiance avec ce sujet. Je tiens à remercier Nicolas Possémé, d'avoir dirigé cette thèse, partagé ses connaissances que ce soit en termes de gravure ou de métrologie. Ta culture scientifique a été inspirante et m'a encouragée à réellement explorer ce sujet, et pour cela je t'en suis reconnaissante. Merci à Aurélien Tavernier, pour les discussions et les connaissances que tu m'as transmises, qui ont contribué à mon parcours de recherche. Et puis, parce que la gravure et la lithographie sont le duo le plus iconique de la microélectronique, je tiens aussi à remercier Api Warsono. Reprendre la place de Sébastien après son départ pour ST était définitivement un sacré défi, mais tu l'as relevé avec brio. Merci d'avoir répondu à toutes mes questions, et d'avoir pris le temps de m'introduire aux équipements ! Enfin, un grand merci à Sébastien Bérard Bergery. Ta curiosité, ton implication et ton éthique de travail auront définitivement insufflé une sacrée énergie à ces travaux ! Mon plus grand regret aura été de ne pas avoir pu te compter dans l'encadrement jusqu'au bout, les futur.es thésard.es ST sont entre de bonnes mains !

Il me tient également à cœur de remercier les personnes qui ont permis la partie administrative de cette thèse. Les membres de mon CSI : Guillaume Claveau et Jérôme Vaillant. Ainsi que la direction de l'école doctorale, Gustavo Adolfo Ardila Rodriguez et Olivier Rossetto.

J'aimerais aussi remercier les spécialistes métrologie du LETI qui ont contribué à ces travaux. Christophe Lecouvey et Rémi Coquand pour toute leur aide sur l'AFM. Ainsi que les experts de la PFNC : Vincent Thoreton, Nicolas Gauthier, Névine Rochat, Christophe Licitra, et Denis Mariole d'avoir aidé à caractériser au mieux ces échantillons particuliers.

Je tiens également à remercier Pierre Ducluzaux (ainsi qu'Émilie Despiau Pujo et Délia Ristoiu !) pour ses travaux de thèse. La richesse de ton travail de recherche, et les discussions au détour de présentations publiques, auront été une contribution particulièrement intéressante à mes travaux !

Je tiens à remercier mes anciens collègues. Tout d'abord, Thierry Chevolleau, chef de laboratoire de gravure du CEA LETI, ainsi que Julie Inchaurtieta, pour toutes les tâches administratives, les impressions de dernière minute, mais surtout pour l'ambiance de la fête de fin d'année ! J'aimerais remercier Simon Ruel Kada, d'avoir été le meilleur encadrant de stage de fin d'étude ! Merci de m'avoir ouvert la porte au monde de la gravure plasma, et à la magie du clivage et des coupons.

Et puis, parce que le LGRA bouillonne de scientifiques prêts à partager leur savoir entre deux cafés (ou bouchée de purée de panais/tartelette destructurée), j'aimerais remercier l'ensemble de mes collègues pour leurs partages et leur accueil : Khatia Benthomane, Christelle Boixaderas, Christelle Giroud, Patricia Pimmenta Barros, Mathieu Stigliani, Aurélien Sarrazin, Pauline Burtin, Lucie Laraignou, François Boulard, Jérôme Dubois, Claire Fournier, Maxime Vachez et plus récemment Romuald Blanc, Mehdi Oujanba, Nicolas Le Blanc, et Mouaad Aliouat. En espérant que les rires partagés involontairement au travers des murs du bureau ne vous manquent pas trop… Même si je suis sûre que *quelqu'un* a repris le flambeau.

Je voudrais également remercier mes co-bureaux du 409 AAA. Andréa Fassion, je te remercie pour tes recommandations musicales plus originales les unes que les autres, pour les débats (scientifiques ou non) nombreux. Je garde de notre bureau le décompte de tes éternuements et tes excellentes recommandations de restaurants. Antoine Ronco, je te remercie pour toutes ces blagues farfelues qui auront définitivement participé à rendre ce bureau bruyant mais si joyeux. J'espère un jour atteindre ton niveau d'automation sur minecraft. Je tiens à te remercier particulièrement pour ces affiches des plus *inspirantes* placardées sur les murs du bureau. Bien que les températures soient globalement plus douces en Belgique, notre clim "yassifiée" me manque beaucoup.

Et puis, au meilleur duo du labo : Benjamin Fontaine et Antoine Catala. Je vous remercie d'avoir pris le temps de partager toutes vos connaissances avec nous, j'aime à croire que ce partage de qualité et toujours bienveillant a participé à améliorer ce manuscrit et contribué à mon expérience de thèse en général. Et puis, plus personnellement : Benjamin, j'aspire à un jour réussir une lasagne et une tarte au citron aussi bonne que les tiennes. Antoine, merci pour toutes ces discussions, sérieuses ou non, sur la vie, les croyances, la société, la politique, et bien d'autres. Je te souhaite de trouver beaucoup de joie dans les années à venir, et de profiter pleinement de tout ce qui compte pour toi ! Et surtout, j'espère qu'on n'a pas trop accéléré l'apparition des cheveux blancs de Laura cette année ! Je tiens également à remercier Maxime Pezzeril, jumeau de galère de fin de contrat !

Je voudrais aussi remercier la "jeune" génération de thésards à qui nous avons laissé le flambeau : Thibaut Chêne, David Cascales, Sandra Kozuch, Axel Messaoudi, Vincent Michaud, Naël Sylvestre, Nina Bernard, Giovanni Bedoui. J'aimerais remercier tout particulièrement Naël, merci d'avoir aussi bien porté ce projet de stage, tu as contribué à cette thèse (et bravé l'AFM 3D) et pour cela je t'en suis profondément reconnaissante. Merci pour la session Animal Crossing and tea. Je regrette que nous n'ayons pas eu l'occasion de tester plus de petites pâtisseries et autres douceurs du levant, mais je suis sûre que ce n'est que partie remise ! Je tiens à particulièrement remercier Thibaut, pour son humour noir, le bruit de sa machine à café et les divers parfums de cigarette électronique. Toutes mes félicitations pour ta soutenance. David, mon *presque* jumeau de CV, je te remercie pour tout ton soutien dans cette rédaction et cette année des plus mouvementées. Merci de toujours répondre présent, que ce soit pour écrire des codes d'analyse XPS, parler politique, ou tester de nouveaux

restaurants aux portions douteuses. Je te souhaite la bienvenue dans le quartier et beaucoup de courage pour la dernière ligne droite ! Hâte de te voir devenir docteur !

Le laboratoire aura également vu passer son lot de stagiaires. Je tiens à saluer Elise Davin, Félice Bonnin Henique, Benoît Barbier, Hugo Levices, Solène Lecré et, bien qu'il n'était pas vraiment stagiaire, Elliott Rouchouze. Je vous souhaite de garder votre curiosité. J'espère un jour avoir la joie de travailler à nouveau avec chacun d'entre vous.

I would also want to thank my new colleagues at IMEC. I want to thank Frédéric Lazzarino for putting so much trust in me and following up on this special lengthy recruitment. I would also like to thank my team lead, Jeongsoo Kim for always keeping room for scientific curiosity. In addition, I would also like to thank our department director, Katia Devriendt, for always finding a minute to listen.

I would like to thank everyone who made me feel welcomed in such a huge group. I would like to thank all my etch colleagues: Danny Goosens, Pranjal Srivastava, Nagesh Jagtap, Stefan Decoster, Sara Paolillo, Atefeh Fathzadeh, Leila Ghorbani, Mehrnoush Narimisa, Eric Kim, Nelson Huang, Yuchao Jiang, Shreya Kundu, Sunjin Lee, Subhobroto Choudhury, Harinarayanan Puliyalil, Jie Li, Jayant Kumar Lodha, Luke Zhang, Joyal Babu…. and all those I may have forgotten, not out of lack of gratitude, but simply because my sleep-deprived brain has unfortunately failed to recall. I would also like to thank especially our life-saving PAs: Rita Silva Reis and Dimeji Odunaiya. Your amazing work and happy mood has been a priceless help to survive writing this manuscript!

Je voudrais également remercier toute l'équipe francophone pour toutes les discussions, scientifiques ou non : Annaelle Demaude, Konstantina Filippidou (et future mini Konstantina), Vincent Brissonneau, Vincent Renaud, Sana Rachidi, Rémi Vallat, Emmanuel Dupuy, Julien Jussot, Nathali Franchina Vergel, Philippe Bezard et Jean-Francois de Marneffe. Je tiens particulièrement à remercier Vincent R et Rémi d'avoir soutenu la pause-café la plus chaotique de ma vie ! J'aimerais aussi remercier Timothée Choisnet pour sa bonne humeur, ton duo avec David a définitivement apporté un parfum du LETI à Louvain.

I would also like to thank all the colleagues who participated in making this ✨explosive✨ year easier: Konstantina Tourlouki, Deanna Lombardo, Iryna Zelenina, Ayesha Walikar, João Nunes Picarra, Filip Schleicher, Samuel Suhard, Nader Jedidi, Anne Jourdain, Kankana Paul, Gerald Beyer, Palaniappa Subramaniam, Gert Jan Coenegrachts and Reda Boufadil.

Words wouldn't be enough to thank Daniel Montero Alvarez. Thank you for mentoring me and being a true support during this very challenging time. I am grateful to count you as one of my colleagues (and friends!). I hope you will always keep your empathy, collaborative mindset and scientific curiosity. I also want to thank Laura for her numerous little hugs, now that this writing hell is over, I hope we can wander more museums together and finally visit your tapestry world!

I would also like to thank some of my (not dead yet) DiE colleagues. Quyang Lin, thank you for being so unhinged outside of work but so focused inside. Eoin Jackman, survivor of "special excursion". I can now confirm I haven't followed your steps during this crazy season of life, thank you for teaching me so much about the "spa life". Carlos Rodrigues Cunha, I want to thank you for all the little hand gimmicks that make our office insanely funnier, all the cake and teas shared, and all the train recommendations. Mathis, bien que tu ne fasses pas partie de l'équipe, je trouvais que le nom du groupe allait bien à ta spécialité, j'aimerais te remercier pour cette longue

session thé à discuter true crime, te féliciter pour ton diplôme, et d'avoir réussi à vaincre Head and Shoulders !

Je tiens également à remercier mes proches, toujours à l'affût des dernières aventures, et nombreux rebondissements de cette thèse.

J'aimerais aussi remercier Marina, pour toutes les aventures qui ont forgé la personne que je suis devenue ! Léa, ce voyage à Vancouver sur un coup de tête était magique, merci ! Je suis si heureuse de voir à quel point nos vies ont changé en 3 ans. Hayet, pour les nombreux appels chaotiques, merci de toujours me prêter une oreille. Comment pourrais-je oublier Amira, merci pour tous ces ftors, et l'installation chaotique de mes barres de rideaux. Merci à toutes les deux d'avoir apporté un parfum de chez moi à Grenoble. Sahla, et toute la petite famille Halitim, que j'aimerais remercier d'avoir toujours supporté mes débats nombreux autour de nombreuses sessions thé.

Ilya, parce que parfois il faut se re-rencontrer pour réellement se rencontrer. Merci pour ton amitié précieuse, ta présence, ton énergie, et ta bienveillance. Ma dernière année à Grenoble n'aurait définitivement pas été la même sans ces longues balades. Je suis tellement admirative du chemin que tu as parcouru.e ! Pour la suite de notre amitié je nous souhaite de profiter de ta future gigantesque maison de campagne.

Victoire, je n'aurais pas assez de quelques lignes pour t'exprimer ma gratitude. Tu es réellement l'une des femmes les plus courageuses et inspirantes que je connaisse, cette ~~thèse~~ vie ne serait pas la même sans toutes tes petites notes vocales, j'espère que le futur nous offrira un peu moins de ces notes, et un peu plus de visites ! Je garde de cette ère de notre amitié : la première chantilly ratée de ma vie, et le binge watching des épouses mormones. J'ai fini cette thèse sans réussir à répondre à "*will momtok survive this?*" mais j'ai hâte d'explorer cette question avec toi aux prochaines saisons.

Ces remerciements sont souvent l'occasion de remercier ceux qui nous attendent sur la ligne d'arrivée. Mais, je ne peux m'empêcher d'être reconnaissante vis à vis de ceux qui ne sont pas derrière cette ligne, mais ont pourtant participé à écrire la carte de cette épopée. Remercier ceux qu'on ne cite pas, pour des *raisons géopolitiques*[1]. Les remercier de m'avoir aidé à dessiner ce rêve un peu fou, d'avoir participé à adoucir cet esprit têtu, mais surtout, remercier d'avoir été une voix un peu plus forte que la tempête environnante. Baudelaire disait : "*tout ce qui fut beau conserve sa lumière*", je ne pourrais être plus d'accord avec lui aujourd'hui. Merci d'avoir créé tant de rires dans ma vie, de belles balades, de repas délicieux, de souvenirs mais surtout, merci pour toute cette lumière, qui participe toujours à éclairer le chemin.

[1] : emprunté à *A. Catala - Gravure Plasma du Nitrure de Gallium pour la réalisation de micro LEDs à hautes performances, 2024*

Enfin, à ma famille, qui ont été plus que jamais les piliers de cette dernière année de thèse. Merci pour les déménagements, les longs appels, les courses, les lessives, les préparations de repas. Cette thèse est définitivement aussi la vôtre.

Je remercie ma petite sœur, Asma, toujours friande à l'idée de rappeler à quel point le libre arbitre est notre faculté la plus précieuse, merci pour les heures de déménagement sous canicule. Merci d'avoir supporté mes réveils à l'aube pour visiter les musées Londoniens. J'ai adoré partager les vacances au soleil avec toi, et apprendre les secrets d'un bronzage réussi ! Merci pour tout. Je te souhaite de continuer d'évoluer, de rire, et de ne jamais te prendre trop au sérieux.

Je remercie Zakaria pour le montage de la fameuse commode, et pour les nombreux allers-retours. Je ne sais pas encore si je dois te remercier de m'avoir introduite à l'art des belles carrosseries. Je te souhaite de réussir tous tes beaux projets de qualité, sauf celui d'habiter dans un cube.

Et, pour clore la fratrie, je remercie Ibrahim, d'avoir été le meilleur des bras droits dans toutes les périodes charnières de ma scolarité. Merci d'avoir toujours trouvé les meilleurs animés, et les chemins de balade les plus farfelus. Ces quelques semaines à Caux m'auront définitivement nourrie d'une forme de calme, je t'en suis infiniment reconnaissante. Je te souhaite de vivre encore bon nombre d'histoires abracadabrantes, ici, ou ailleurs.

Enfin, je voudrais remercier mes parents. Maman, tu as suivi cette thèse de si près que tu mériterais ta place en encadrement ! Merci pour ton soutien à toute épreuve, ta disponibilité, ta chaleur et ta joie de vivre. Je te souhaite de te rétablir, pour qu'on puisse enfin faire tous ces voyages, et profiter de la vie. J'ai hâte de découvrir le sud de l'Espagne avec toi, et de notre premier tour de bateau ensemble !

Papa, merci d'avoir traversé le pays plus d'une fois à notre rescousse, pour les déménagements, les dents de sagesses, les rattrapages de peinture de plafond... Mais surtout, merci d'avoir encouragé le débat constant dans notre "petite" famille. Qui aurait pu penser que ces débats seraient le terreau de ma vie de scientifique. Je te souhaite de profiter de ta retraite pleinement.

Pour clôturer ces remerciements fleuves, j'ai une pensée pour toutes ces personnes à qui on appris à se faire plus discrets. Ceux qu'on a incité un jour à prendre moins de place, à parler moins, à rêver moins grand, et à choisir des chemins plus "raisonnables". La science, sous toutes ses formes, a besoin de personnes qui questionnent, creusent, et explorent. Même si le chemin est souvent difficile, il est plus que vital de toujours garder cette petite lueur de curiosité. Celle qui pousse à se poser une question de plus, quitte à parfois contredire, et même se tromper. Et surtout, il est primordial de ne jamais laisser quelqu'un définir les limites de ce dont vous êtes capables.

“Come what come may,

Time and the hour run through the roughest day.”

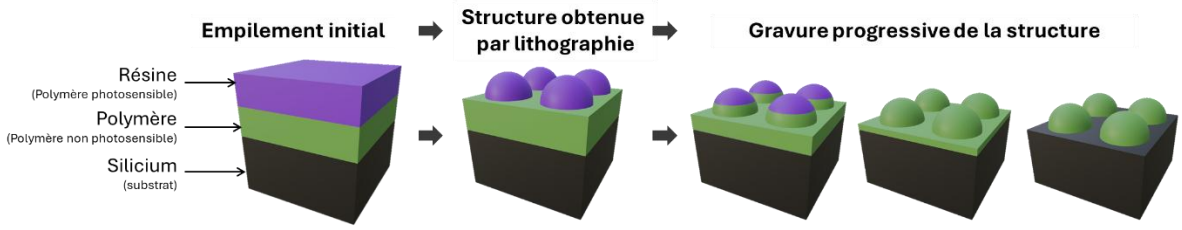
William Shakespeare, Macbeth

Introduction à la thèse

L'émergence de nouvelles applications optoélectroniques, telles que l'aide à la conduite, la reconnaissance faciale ou encore l'imagerie spectrale, s'accompagne d'exigences toujours plus importantes en matière de performances et de fonctionnalités. Aujourd'hui, les dispositifs imageurs reposent donc de plus en plus sur l'intégration de structures optiques sophistiquées. Parmi celles-ci figurent les microlentilles, utilisées pour optimiser la collecte de la lumière, ainsi que les structures multi-hauteurs permettant d'assurer un filtrage spectral précis.

L'élaboration de ces structures tridimensionnelles nécessite un contrôle fin de leur morphologie : la moindre variation de profil ou d'état de surface peut directement affecter les performances du dispositif final. La maîtrise de leur fabrication constitue donc un enjeu majeur.

La définition de ces formes 3D fait généralement appel à des techniques de photolithographie permettant de structurer un polymère organique photosensible. Toutefois, les applications optoélectroniques imposent des propriétés spécifiques pour leur matériau constitutif, notamment en termes d'indices n et k. Le matériau retenu dans le cadre de cette thèse est un polymère organique, mais il n'est pas photosensible, il ne peut donc pas être structuré par photolithographie. La réalisation des structures 3D repose donc sur une approche indirecte consistant à définir des motifs 3D dans une résine photosensible par photolithographie puis à les transférer dans le matériau final. Ce transfert est assuré par une étape de gravure plasma. L'étude de ce transfert de forme tridimensionnelle constitue le principal objectif de ces travaux.



Les différentes étapes du procédé sont schématisées ci-dessous pour des structures microlentilles. À ce jour, et malgré la nécessité de cette étape, le transfert total de motifs 3D reste peu documenté dans la littérature. Les travaux disponibles abordent généralement ce procédé sous un angle applicatif, bien que l'optimisation du procédé y soit souvent étudiée, les mécanismes physico-chimiques à l'origine de ce transfert ne sont pas encore totalement établis, en particulier dans une couche organique. Ce manuscrit tente de contribuer à combler cette lacune dans l'état de l'art par une approche expérimentale.

Pour mieux comprendre le contexte et les enjeux de ces travaux de recherche, le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à présenter l'état de l'art. Il présente notamment le contexte industriel, les méthodes de structuration par lithographie et la gravure plasma.

Sommaire

Introduction à la thèse 14

I. Chapitre 1 – État de l'art 17

I.A Application des structures 3D en optoélectronique 20

I.A.1 Contexte industriel des applications optoélectroniques 20

I.A.2 Principe d'utilisation des structures 3D dans des dispositifs imageurs 22

I.B Étapes de micro-fabrication des structures 3D 30

I.C Techniques de lithographie pour la fabrication de structures 3D 31

I.C.1 Introduction générale à la lithographie 31

I.C.2 Premières approches de structuration 3D de résines 33

I.C.3 Développement de technologies avancées dédiées à la structuration 3D 35

I.D La gravure plasma 41

I.D.1 Généralités sur la gravure plasma 41

I.D.2 Gravure de matériaux organiques 48

I.E Objectifs de la thèse 56

I.F Table des figures 57

I.G Références 59

Annexe A : Choix du procédé de référence 65

II. Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale : structuration 3D, équipements et techniques de caractérisation 66

II.A Protocole expérimental de structuration 3D 69

II.A.1 Lithographie : conditions de procédé et présentation des échantillons 69

II.A.2 Équipement de gravure 75

II.B Techniques de caractérisation et protocole associé 80

II.B.1 Caractérisations physiques 80

II.B.2 Caractérisations chimiques 89

II.C Table des figures 98

II.D Références 99

Annexe A : Images BSE de microlentilles non gravées 102

Annexe B : Incertitude combinée du rapport F/C calculé à partir de résultats XPS 102

III. Chapitre 3 – Étude du procédé de référence pour la gravure d'échantillons sans motifs 104

III.A Analyses préliminaires des couches organiques avant gravure 107

III.A.1 Caractérisation de la composition chimique de la surface (XPS) 107

III.A.2 Caractérisation du squelette carboné et des groupes fonctionnels en volume (FTIR) 112

III.A.3 Discussion des analyses chimiques des matériaux à graver 118

III.B Analyse des échantillons gravés 119

III.B.1 Analyse de la vitesse de gravure 119
III.B.2 Analyse chimique échantillons gravés 123
III.B.3 Étude de la génération de rugosité en absence de motifs 131
III.C Conclusion du chapitre 138
III.D Table des figures 139
III.E Références 141
IV. Chapitre 4 - Étude de l'évolution des dimensions lors de la gravure de motifs par le procédé de référence 144
IV.A Analyse qualitative de l'effet de la gravure sur le profil des structures 3D 146
IV.A.1 Marche 1 du damier 2 µm 146
IV.A.2 Marche 2 du damier 2 µm 148
IV.B Analyse quantitative de la perte de hauteur 149
IV.B.1 Effet de la hauteur initiale de la structure sur la perte de hauteur 149
IV.B.2 Effet de la largeur de la structure sur la perte de hauteur 151
IV.B.3 Discussion et analyse 153
IV.C Analyse quantitative de l'élargissement des structures 154
IV.C.1 Évolution temporelle des dimensions latérales 154
IV.C.2 Influence de la morphologie de la structure sur l'élargissement causé par la gravure 156
IV.C.3 Discussion et analyse 161
IV.D Conclusion du chapitre 165
IV.E Table des figures 166
IV.F Références 167
Annexe A : Effet de la hauteur initiale sur les pertes de hauteurs induites par la gravure - damier 10µm 168
Annexe B : Effet de la température du substrat sur l'élargissement induit par la gravure 169
Annexe C : Effet de l'addition de réactifs influençant la passivation sur l'élargissement latéral 171
V. Chapitre 5 - Étude de la génération de rugosité lors de la gravure de motifs par le procédé de référence 172
V.A Analyse qualitative de la rugosité générée lors de la gravure 174
V.A.1 Étude du damier 2 µm 174
V.A.2 Comparaison aux autres damiers 176
V.B Étude de la rugosité de flanc générée par la gravure 177
V.B.1 Influence de l'angle de flanc des damiers sur la rugosité de flanc 177
V.B.2 Discussion et proposition de mécanisme 180
V.C Analyse quantitative de la rugosité générée sur le haut des structures 186
V.C.1 Évolution temporelle de la rugosité 186
V.C.2 Impact de la morphologie de la structure sur la rugosité générée 190
V.C.3 Discussion des résultats et proposition de mécanismes 196
V.D Conclusion du chapitre 198

V.E Table des figures 199
V.F Références 200
VI. Chapitre 6 – Étude paramétrique de la gravure de structures 3D 202
VI.A Étude paramétrique de la puissance HF 204
VI.A.1 Effet de la puissance HF sur le transfert de formes 204
VI.A.2 Effet de la puissance HF sur la composition chimique d'échantillons sans motifs 213
VI.A.3 Analyse et discussion 217
VI.B Évaluation du rôle de la pulvérisation dans la passivation par une étude paramétrique de la puissance LF 221
VI.B.1 Stratégie expérimentale employée 221
VI.B.2 Effet de l'addition de puissance LF sur la gravure 222
VI.B.3 Analyse et discussion 232
VI.C Conclusion du chapitre 234
VI.D Table des figures 235
VI.E Références 237
Annexe A : Mesures TOF-SIMS quantitatives d'épaisseurs de couches 238
Annexe B : Analyse XPS de l'énergie du signal F-C (spectre F1s) en fonction de la puissance HF 240
Annexe C : Analyse TEM EDX d'une coupe de microlentille gravée 241
Annexe D : Addition de puissance LF – gravure de damiers 242
Annexe E : Addition de puissance LF – mise en évidence d'un effet de saturation observé à haute puissance 243
VII. Conclusion et perspectives 245
VII.A Synthèse des travaux et perspectives à court terme 247
VII.A.1 Étude du procédé de référence 247
VII.A.2 Étude paramétrique de la gravure de structures 3D 249
VII.B Perspectives à long terme à visée applicative 251
VII.B.1 Stratégies d'optimisation du procédé 251
VII.B.2 Transfert dans une couche d'oxyde de silicium 253
VII.C Table des figures 255
VII.D Références 256
Annexe A : Étude préliminaire de l'augmentation de la différence de fréquence entre les sources HF et LF 258
VIII. Abstract 261

Chapitre 1 – État de l'art

Introduction du chapitre

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à présenter un état de l'art de la gravure de structures tridimensionnelles (3D).

La première partie est consacrée à l'intérêt industriel de ces travaux. Elle présente le contexte industriel et les domaines d'application des structures 3D. Un intérêt particulier est porté aux dispositifs imageurs, pour lesquels on détaille le rôle et le principe de fonctionnement de ces structures.

Puis, une présentation succincte des étapes nécessaires à la fabrication de ces structures est réalisée.

La troisième partie propose un état des lieux des techniques utilisées pour la fabrication de structures 3D. Cette section introduit les notions de base de la lithographie et les défis associés à la structuration des matériaux photosensibles. Un accent particulier est mis sur la technique de photolithographie par niveau de gris (*grayscale*), qui est le procédé utilisé dans le cadre de cette thèse.

Ensuite, le principe de la gravure plasma est présenté, ainsi que les mécanismes physico-chimiques associés. Ce chapitre synthétise également les différents réactifs rapportés dans la littérature pour la gravure de matériaux organiques. Dans le cadre de cette thèse, cette gravure est réalisée à l'aide d'une chimie réactive fluorocarbonée. Toutefois, la gravure de ces matériaux avec ce type de réactifs n'est que peu documentée, cette partie propose donc une synthèse générale des principaux mécanismes identifiés à ce jour. Cette partie aborde également les enjeux morphologiques du transfert de structure 3D.

Enfin, ce chapitre se termine sur les objectifs de ces travaux. On y présente la problématique de cette thèse et les différents axes d'études identifiés pour y répondre, définissant les chapitres de ce manuscrit.

Sommaire du chapitre 1

I. Chapitre 1 – État de l'art 17

I.A Application des structures 3D en optoélectronique 20

I.A.1 Contexte industriel des applications optoélectroniques 20

I.A.1.1 Introduction à l'optoélectronique et contexte économique 20

I.A.1.2 Applications imageurs : intérêt industriel et tendances 21

I.A.2 Principe d'utilisation des structures 3D dans des dispositifs imageurs 22

I.A.2.1 Microlentilles pour les capteurs d'images 22

I.A.2.2 Structures multi-hauteur dans les spectro-imageurs 27

I.B Étapes de micro-fabrication des structures 3D 30

I.C Techniques de lithographie pour la fabrication de structures 3D 31

I.C.1 Introduction générale à la lithographie 31

I.C.2 Premières approches de structuration 3D de résines 33

I.C.2.1 Fabrication de structures multi-hauteur par succession d'étapes de photolithographie à dose variable 33

I.C.2.2 Fabrication de microlentilles par fluage thermique 34

I.C.3 Développement de technologies avancées dédiées à la structuration 3D 35

I.C.3.1 Techniques de lithographie par écriture directe 35

I.C.3.2 Photolithographie grayscale utilisant un masque 36

I.D La gravure plasma 41

I.D.1 Généralités sur la gravure plasma 41

I.D.1.1 Introduction aux plasmas 41

I.D.1.2 Utilisation de plasmas pour la gravure 42

I.D.2 Gravure de matériaux organiques 48

I.D.2.1 Introduction à la composition des matériaux organiques 48

I.D.2.2 Chimies & mécanismes de gravure de matériaux organiques 50

I.D.2.3 Principaux défis morphologiques de la gravure de structures 3D 53

I.E Objectifs de la thèse 56

I.F Table des figures 57

I.G Références 59

Annexe A : Choix du procédé de référence 65

I.A Application des structures 3D en optoélectronique

Le terme « 3D » peut être utilisé de différentes manières en microélectronique. Il est généralement employé pour faire référence à différentes architectures de transistors, comme les architectures GAAFET et CFET.[1],[2] Cependant, il peut aussi être utilisé pour désigner des structures intrinsèquement tridimensionnelles, et non une architecture, comme c'est le cas dans cette thèse. Les structures considérées ici présentent une géométrie complexe dans les trois dimensions de l'espace, c'est exclusivement cette définition qui est utilisée dans la suite de ce manuscrit.

Les structures 3D sont utilisées dans diverses applications comme l'électronique de puissance[3], l'amélioration des implants biologiques[4], ou le développement de dispositifs micro-fluidiques[5]. Dans le cadre de cette thèse le domaine d'application visé est l'optoélectronique. Cette partie introduit d'abord le contexte industriel de ce domaine, puis, elle présente le rôle des structures 3D dans ces dispositifs.

I.A.1 Contexte industriel des applications optoélectroniques

Cette première sous-partie introduit le domaine de l'optoélectronique et présente son contexte économique. Elle met ensuite en lumière le cas spécifique des dispositifs imageurs.

I.A.1.1 Introduction à l'optoélectronique et contexte économique

L'optoélectronique est une branche de l'optique qui fait appel à des notions d'électronique. Historiquement, l'avènement de ce domaine est souvent associé à l'invention du laser par Schawlow et Townes en 1958.[6] Cette découverte a notamment été récompensée par le prix nobel de physique en 1964.[7] Ce domaine peut être définit plus précisément comme l'étude, ou l'utilisation, de dispositifs qui convertissent les signaux électriques en signaux optiques (et inversement). Dans ces applications, les dispositifs permettent non seulement de détecter et d'émettre de la lumière, mais aussi de la manipuler à des longueurs d'ondes diverses.

Cette branche présente à la fois de forts enjeux économiques et industriels qui en font un marché significatif. En 2022 par exemple, le marché mondial de l'optoélectronique était évalué à 45 milliards de dollars. D'ici 2030, plusieurs sources s'accordent à dire que ce marché pourrait atteindre plus de 60 milliards de dollars.[8], [9] À titre de comparaison, cette somme est comparable aux 43 milliards d'euros investis dans le *European Chips Act*.[10] Ces sommes considérables, et cette croissance, peuvent s'expliquer par le développement de nombreuses applications. On peut par exemple citer l'exemple des circuits intégrés photoniques (PICs), notamment utilisés dans les data centers. Aujourd'hui, nos besoins grandissants en stockage et en transfert de données pourraient impacter directement ce marché. Entre 2024 et 2029, les projections estiment un taux de croissance de 45%.[11]

Les dispositifs optoélectroniques pourraient également jouer un rôle clef dans la photonique quantique et l'intelligence artificielle en permettant d'améliorer la vitesse, la précision et l'efficacité énergétique des systèmes de calcul.[12] Un rapport de Yole Group, publié en septembre 2024, évoque que les avancées dans le domaine de la photonique sur silicium, et en optique quantique, pourraient répondre à

d'importants besoins computationnels, notamment dans les domaines de l'intelligence artificielle et du *deep learning*. Le marché des processeurs optiques pourrait ainsi atteindre 3 milliards de dollars en 2034 avec un taux de croissance estimé à 50%.[13]

Enfin, certains acteurs du domaine évoquent que nous ne touchons qu'à la surface du potentiel de ce secteur. L'avènement de nouvelles applications grand public pourrait notamment contribuer significativement à cette croissance dans les prochaines années.[14]

I.A.1.2 Applications imageurs : intérêt industriel et tendances

Dans le cadre de cette thèse, les structures étudiées sont principalement utilisées dans les capteurs d'images et les spectro-imageurs. Ces imageurs sont une branche des applications optoélectroniques. Cette partie présente leur intérêt industriel et les tendances émergentes.

Ces dernières années, l'amélioration des capteurs d'image a été principalement motivée par les caméras des smartphones et leurs options de reconnaissance faciale. L'automobile pourrait cependant devenir un acteur majeur dans ces prochaines années. Des études projettent notamment que les besoins croissants de systèmes avancés pour l'aide à la conduite et la conduite autonome devraient entrainer une augmentation significative des nombre de capteurs par voiture.[15] De plus, l'automatisation des usines et le développement d'applications de vision industrielle (*machine vision*) pourraient également engendrer des besoins accrus.[16] Enfin, les technologies immersives de réalité augmentée dans les casques interactifs, couplées au développement de l'intelligence artificielle, pourraient ouvrir la voie à de nouveaux dispositifs grands publics. Ces évolutions montrent que, au-delà des smartphones, la demande pour ces capteurs continue de croître et que de nouvelles fonctionnalités encouragent ces développements.

Les spectro-imageurs sont des dispositifs imageurs plus complexes. Conjuguant à la fois des capacités d'imagerie et de spectrométrie, ils permettent non seulement de capturer la lumière incidente, mais aussi de l'analyser pour en extraire des informations spectrales détaillées. Contrairement aux capteurs d'images, leur utilisation n'est généralement pas spécifiquement adressée au grand-public. Historiquement, ils ont par exemple été utilisés pour la détermination du mètre étalon et l'étude de la structure fine des atomes.[17] Aujourd'hui, leur champ d'application s'est considérablement élargi. Ils jouent notamment un rôle dans la mesure de la pollution atmosphérique, en détectant les émissions de gaz à effet de serre.[18] En agriculture de précision, ils permettent d'analyser la santé des cultures en étudiant, par exemple, l'impact de l'irrigation et de l'apport en azote sur les cultures.[19] En astronomie, ces imageurs permettent l'analyse de l'empreinte spectrale de l'atmosphère d'exoplanètes, fournissant des indices sur leur composition chimique.[20]

Pour ces deux types d'imageurs, l'optimisation de la capture et de la manipulation de la lumière sont des enjeux majeurs. Ainsi, dans la partie suivante, nous examinons leur fonctionnement en détaillant deux structures 3D utilisées dans ces applications.

I.A.2 Principe d'utilisation des structures 3D dans des dispositifs imageurs

Nous avons introduit l'importance des applications imageurs. Dans cette partie, nous examinons les structures 3D conçues pour répondre aux besoins et enjeux de ces applications, en détaillant leurs principes de fonctionnement. On se concentre principalement sur les deux structures étudiées dans le cadre de cette thèse : les microlentilles et les structures multi-hauteur.

I.A.2.1 Microlentilles pour les capteurs d'images

Dans un premier temps, on considère les capteurs d'images. Historiquement, l'avènement des premières techniques de photographie date du début du 19e siècle. Elles ont alors pour objectif la capture de scènes fugaces, et leur fixation sur un support physique. Elles reposaient sur l'utilisation de substances chimiques photosensibles.[21] Aujourd'hui, plutôt que d'utiliser des composés chimiques, on utilise des capteurs d'images électroniques. Ils reposent sur un principe simple : ils convertissent le rayonnement électromagnétique d'une scène en un signal électrique analogique, qui est ensuite converti en une image numérique. Pour comprendre le rôle des microlentilles dans ces applications, il faut tout d'abord présenter le principe de fonctionnement des capteurs d'images.

A. Principe de fonctionnement physique des capteurs d'images

Pour comprendre leur fonctionnement, il est nécessaire de présenter le principe de l'effet photoélectrique. Lorsqu'un matériau est exposé à un rayonnement, les photons incidents peuvent être absorbés, et transférer leur énergie à un électron. Ce phénomène dépend à la fois des propriétés électroniques du matériau et de l'énergie des photons incidents.

Dans le cas des semi-conducteurs, qui nous intéresse ici, si l'énergie du photon incident est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite du matériau, un électron peut être promu de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans le cas des semi-conducteurs, aucun électron n'est émis hors du matériau. Dans ce cas, l'absorption du photon entraîne la création d'une paire électron-trou au sein du semi-conducteur, on parle d'effet photoélectrique interne.[22], [23] Cet effet est illustré dans le schéma de la Figure 1.

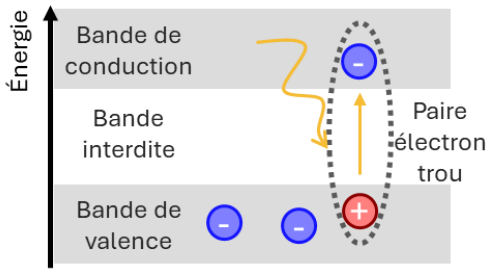


Figure 1. Schéma simplifié de l'effet photoélectrique interne.

Ces paires peuvent ensuite être séparées et collectées sous l'effet d'un champ électrique, permettant ainsi la conversion d'un signal optique en un signal électrique. C'est ce mécanisme qui est exploité dans les capteurs d'images.

Les photodiodes, constituées de jonctions semi-conductrices P-N, reposent sur cet effet pour convertir la lumière en signal électrique. Le principe de fonctionnement d'une photodiode à jonction P-N est illustré dans le schéma de la Figure 2.

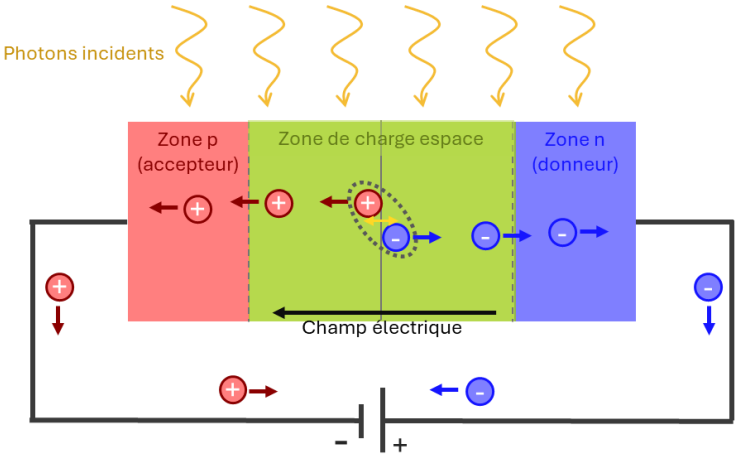


Figure 2. Schéma du fonctionnement d'une photodiode à jonction P-N.

Dans ces jonctions, une zone de charge d'espace se forme à l'interface entre les régions P (acceptrices) et N (donneuses). Le champ électrique interne présent dans cette région permet la séparation rapide des porteurs de charge photogénérés et leur collection, assurant ainsi la conversion efficace d'un signal optique en un signal électrique. En pratique, la jonction P-N des photodiodes est souvent polarisée en inverse par l'application d'une tension externe. Cela permet de renforcer le champ interne de la jonction et augmente la largeur de la zone de déplétion. Cette polarisation facilite ainsi la séparation des paires et réduit leur recombinaison.[22], [23], [24]

En pratique, les capteurs d'images sont constitués d'une matrice de photosites, chacun de ces photosites contient une photodiode. Cependant, ces photosites seuls permettent uniquement de former des images en noir et blanc. Pour reconstituer l'image colorée, il est nécessaire de diviser la lumière incidente en plusieurs contributions. Des réseaux de filtres colorés sont alors généralement utilisés. Différents agencements existent, comme la matrice de Bayer, constituée de filtres colorés *RGGB* (*Red Green Green Blue*).[25] Cet agencement spécifique est schématisé dans la Figure 3.

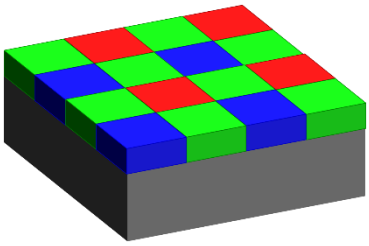


Figure 3. Schéma de la colorisation d'une image à l'aide d'une grille matrice de Bayer.

Cette grille s'interpose au-dessus de plusieurs photosites. Dans le cas de cette matrice, le pixel désigne alors l'ensemble de 4 sous pixels (*RGGB*) et chacun de leur photosite sous-jacent.

On note qu'il existe aussi d'autres techniques de filtrage, tentant par exemple d'améliorer les performances à bas niveau de signal, comme le matriçage RGBW (*Red Green Blue White*)[26] ou RGBC (*Red Green Blue Clear*)[27]. Il est également possible d'améliorer les performances des dispositifs en maximisant le nombre de pixels verts, c'est l'approche employée par Fujifilm dans la technologie X-trans.[28] Enfin, d'autres méthodes ne reposant pas sur l'utilisation de filtres colorés sont également employés dans l'industrie, comme le capteur Foveon X3.[29] Toutefois, les amélioration apportées par ces approches restent limitées : le motif Bayer reste le principal matriçage employé dans l'industrie.

Pour reconstituer des images à partir de ces signaux filtrés il est nécessaire de lire, puis, de convertir ces charges électriques en un signal analogique. Historiquement, les premiers dispositifs d'imagerie à voir le jour étaient les capteurs d'images à transfert de charge (*CCD*, *Charge Coupled Device)* dans les années 1970. Dans ces dispositifs, les charges générées au niveau des photosites sont transférées séquentiellement vers un registre de sortie. Dans ce registre, un seul amplificateur convertit la charge en une différence de potentiel. Cette tension est ensuite numérisée par un convertisseur analogique-numérique (CAN) qui reconstitue l'image numérique. Dans ce cas précis, les charges ne sont pas lues au niveau du site de génération.[24]
À partir des années 1990 d'autres capteurs d'images ont été développés : les capteurs à base de transistors à effet de champ CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), aussi appelés CIS pour *CMOS image sensors*. Dans ces derniers, la lecture est assurée directement au niveau du site de génération. Dans ce cas, chaque photosite contient un amplificateur. La différence de potentiel obtenue pour chaque photosite est ensuite transférée vers un CAN. Ces derniers peuvent comporter 3 à 5 transistors, leur présence au niveau du photosite réduit alors significativement la surface photosensible. Pour pallier cette limitation, les architectures à illumination par l'arrière (*BackSide Illumination, BSI*) ont été développées en opposition aux architectures à illumination par l'avant (*FrontSide Illumination, FSI*). Les architectures BSI permettent de limiter les obstructions en surface dues à la présence de transistors, et ainsi d'améliorer la collecte de la lumière.[30]

En termes de performances, historiquement, ces deux technologies étaient d'abord complémentaires. Alors que les CCD étaient considérés comme plus performants mais avec une consommation énergétique accrue, les CIS étaient considérés comme moins performants mais avec une vitesse accrue et une consommation énergétique plus faible.[31], [24] Toutefois, les CIS sont produits grâce à une chaine de production à 90% identique à celle des technologies mémoire comme les DRAM (*Dynamical Random Access Memory)*. Cela a permis de grandement diminuer les coûts de production et de développement.[32] Ainsi, aujourd'hui, les CIS sont l'architecture privilégiée pour la plupart des applications grand public. De plus, leur capacité à intégrer facilement des fonctionnalités avancées les rendent particulièrement adaptés aux dispositifs dits « *More than Moore* », qui visent à enrichir les circuits intégrés avec des fonctionnalités complémentaires.[33]
Ainsi, aujourd'hui, les technologies CCD sont de moins en moins présentes dans l'industrie, Sony aurait notamment annoncé la fin de leur fabrication en 2017.[34] Toutefois, elles restent employées dans certaines technologies scientifiques de pointe comme l'imagerie médicale et l'astronomie.[33]

B. Rôle des microlentilles dans les capteurs d'images

Les sections précédentes ont permis de présenter les différents types de capteurs d'images et leurs principes de fonctionnement. Dans cette partie, on met en lumière le rôle des microlentilles dans l'amélioration des performances des capteurs d'images.

Tout d'abord, plusieurs grandeurs permettent de caractériser les performances de ces capteurs. L'efficacité quantique (*Quantum Efficiency, QE*) est l'un des paramètres clefs, il caractérise la capacité du capteur à convertir la lumière en charge électrique. Un QE de 100% signifie que chaque photon incident est converti en une charge électrique.
La sensibilité permet également de caractériser les performances d'un capteur d'image. Cette grandeur caractérise la réponse d'un capteur à une longueur d'onde donnée. Elle est liée à l'efficacité quantique du capteur par la relation illustrée dans la Figure 4.[35]

$$QE_\lambda = \frac{R_\lambda}{\lambda} \times \frac{hc}{e} \approx \frac{R_\lambda}{\lambda} \times (1240\ \mathrm{W \cdot nm/A})$$

QE efficacité quantique (sans unité)
R_λ Sensibilité spectrale (W)
h constante de Planck (J/s)
c vitesse de la lumière dans le vide (m/s)
e charge élémentaire (C)

Figure 4. Formule de l'efficacité quantique en fonction de la sensibilité.

Les microlentilles jouent plusieurs rôles dans les capteurs d'images. Elles permettent notamment d'optimiser la collection lumineuse, en focalisant la lumière sur la zone photosensible comme schématisé dans la Figure 5. Cette capacité est particulièrement intéressante dans des conditions de lumière défavorables.

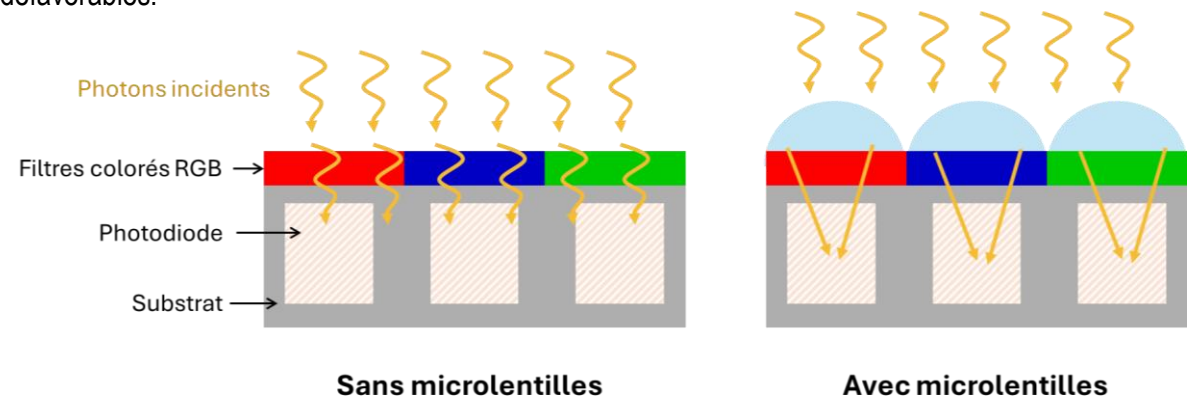


Figure 5. Schéma de la focalisation de la lumière sur les photodiodes avec microlentilles (droite) et sans microlentilles (gauche).

Les microlentilles sont ainsi particulièrement intéressantes dans les CIS en architecture FSI. Comme mentionné précédemment, pour ces architectures, l'espace dédié à la surface photosensible est limité. Une partie des photons peut alors être perdue par des phénomènes de réflexion et d'absorption entrainant une perte optique.[36], [37] L'intégration de microlentilles permet alors de limiter ces pertes en focalisant les photons sur la zone active des pixels, augmentant ainsi la quantité de lumière collectée efficacement. Les travaux de Wuu Et al.[37] ont par exemple montré que les réseaux de microlentilles permettent une amélioration de la sensibilité des capteurs de 20 à 30% pour la lumière visible. L'utilisation de microlentilles est également rapportée pour les CIS en architecture BSI, par exemple pour les séries X et GFX de Fujifilm.[38]

La forme des microlentilles impacte directement les facultés de focalisation de la lumière. Des simulations de performances optiques ont notamment montré que microlentilles sphériques à base carrée entrainent 7% de gain de lumière détectée par rapport aux bases circulaires.[42] De plus, la forme générale de la microlentille, comme son rayon de courbure, doit également être optimisé en fonction des exigences de focalisation, et en particulier du positionnement du plan focal dans le dispositif final. L'agencement spatial des lentilles, est aussi un point important. Il influence directement le facteur de remplissage du dispositif qui doit être maximisé pour optimiser la collection lumineuse. Il a notamment été montré que pour des microlentilles à base circulaire, l'agencement hexagonal présente un meilleur facteur de remplissage que l'agencement rectangulaire.[36]

Un des principaux phénomènes pouvant limiter les performances des capteurs d'images est la diaphotie (*cross-talk)*. Ce phénomène est observé lorsqu'un signal parasite passe d'un pixel vers un autre. On en distingue deux principaux types, ils sont schématisés dans la Figure 6.

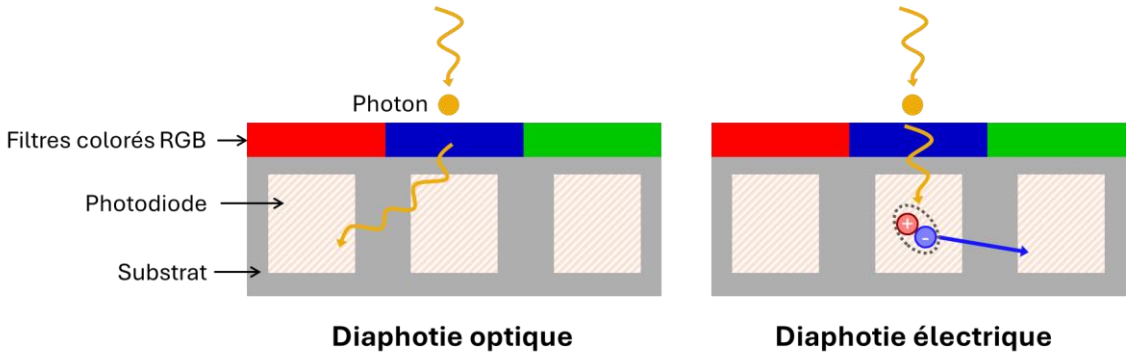


Figure 6. Schéma des deux principaux types de diaphotie : diaphotie optique (gauche) et diaphotie électrique (droite).

La diaphotie optique, représentée à gauche, se produit lorsqu'un photon incident n'est pas détecté par la photodiode à laquelle il était destiné, mais par une photodiode voisine.[39] Les microlentilles permettent de réduire cette diaphotie en focalisant les rayons sur la bonne photodiode.[30]

La diaphotie électrique, représentée à droite, résulte d'une interaction électrique indésirable entre pixels voisins, entraînant un transfert parasite de charges (électrons ou trous) entre photodiodes.[39] Les microlentilles ne permettant pas d'éviter ce phénomène, les architectures industrielles reposent sur l'utilisation de tranchées profondes d'isolation (*Deep Trench Insulation, DTI*) entre chaque photodiode pour diminuer efficacement ces signaux parasites. Des études ont montré que l'utilisation de DTI permet une diminution de 50% de la diaphotie.[40] Elle permet également d'améliorer significativement la fidélité des couleurs et la sensibilité angulaire.[39] On note que ces technologies d'isolation sont souvent associées à des microlentilles.[39], [40], [41]

I.A.2.2 Structures multi-hauteur dans les spectro-imageurs

La partie précédente nous a permis de présenter le principe de fonctionnement des capteurs d'images, en mettant en évidence l'importance des filtres colorés pour la reconstitution des couleurs d'une image. Ce filtrage peut également être réalisé en exploitant des phénomènes d'interférences, comme dans le cas des filtres dichroïques.[43] Ce même principe est utilisé dans les dispositifs spectro-imageurs, pour de décomposer la lumière incidente d'une scène en un ensemble de longueurs d'onde distinctes.

Dans cette partie on propose de présenter les principes physiques du filtrage spectral par interférences multiples. Avant d'aborder le principe de fonctionnement des spectro-imageurs et enfin, l'utilisation de structures multi-hauteur dans ces dispositifs.

A. Principe physique du filtrage spectral par interférences multiples

Cette partie propose d'introduire le principe physique du filtrage spectral. Pour cela, on s'intéresse plus particulièrement à l'interféromètre de Fabry-Perot. Cet interféromètre est un filtre spectral permettant de sélectionner une longueur d'onde spécifique à partir d'un phénomène d'interférences multiples.

Une cavité Fabry-Perot est constituée de deux miroirs parallèles séparés par une distance fixe, comme illustré Figure 7. Cette distance est appelée épaisseur optique. Lorsqu'une onde lumineuse polychromatique pénètre dans cette cavité, elle subit des réflexions multiples successives à la surface des miroirs. Ces réflexions, schématisées dans la Figure 7, entrainent une modification du chemin optique de la lumière, et induisent ainsi une différence du déphasage entre les ondes. Cela donne alors lieu à des interférences constructives et destructives, dont les conditions dépendent directement de l'épaisseur de la cavité. Ainsi, seules certaines longueurs d'onde satisfaisant la condition d'interférence constructive sont transmises efficacement à travers l'interféromètre, ce qui permet de réaliser un filtrage spectral sélectif.[44] Pour assurer cette transmission, les miroirs doivent être partiellement réfléchissants, afin que la lumière puisse être transmise à travers la cavité.

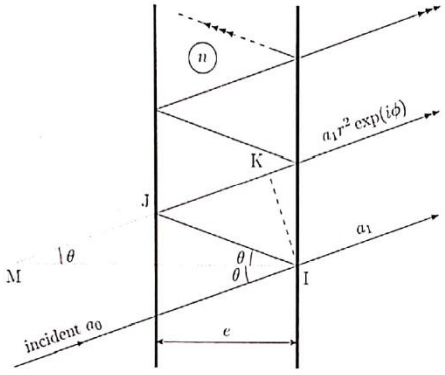


Figure 7. Schéma simplifié des réflexions dans une cavité de Fabry-Perot à partir d'une onde incidente. Extrait de [44].

Historiquement la capacité de discrimination spectrale des interféromètres est d'abord utilisée pour analyser une source lumineuse en séparant des longueurs d'onde très proches. Ils ont ensuite été utilisés dans les lasers pour sélectionner une longueur d'onde précise. Leur capacité de discrimination spectrale est également exploitée aujourd'hui pour la détection et l'analyse des gaz présents dans l'atmosphère ainsi qu'en imagerie spectrale, qui est le cas qui nous intéresse ici.[45], [18]

B. Principe de fonctionnement des spectro-imageurs

Dans la partie précédente nous avons expliqué comment les cavités de Fabry-Perot permettent de sélectionner une longueur d'onde précise. Ces propriétés peuvent être utilisées dans des dispositifs spectro-imageurs dont le principe de fonctionnement est détaillé dans cette partie.

Les spectro-imageurs basés sur des cavités de Fabry-Perot exploitent ces propriétés d'interférométrie pour réaliser une acquisition hyperspectrale instantanée. Dans ces dispositifs, la scène observée est décomposée en un ensemble de sous-images, chacune correspondant à une bande spectrale spécifique. Ce filtrage est assuré par des cavités contrôlant la transmission des longueurs d'ondes incidentes.[45] Leur principe de fonctionnement est schématisé dans la Figure 8.

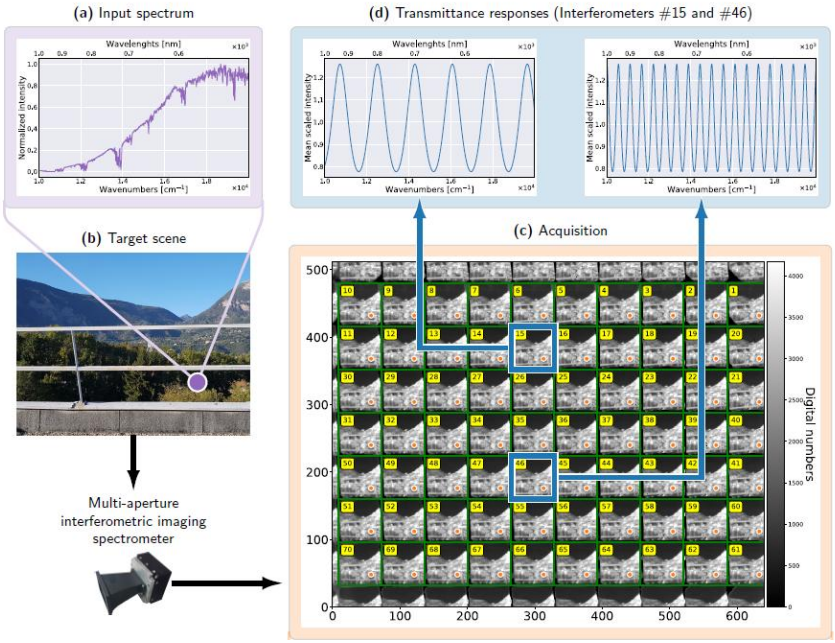


Figure 8. Représentation visuelle du principe de fonctionnement d'un spectromètre interférométrique basé sur une architecture multi-hauteurs.[45]

Cette figure présente le spectre lumineux initial (a), correspondant à un point spécifique d'une scène donnée (b). Ce spectre est analysé par un spectro-imageur qui enregistre le signal et le décompose en un ensemble de sous-images (c). Chaque sous-image est associée à une cavité Fabry-Perot distincte, permettant de sélectionner une plage spectrale spécifique. L'acquisition simultanée de ces sous-images permet de reconstituer un spectre échantillonné pour chaque point de la scène observée (d). L'ensemble des sous-images constitue ainsi une représentation spectrale échantillonnée de la scène.[45]

Le spectre de la lumière incidente, pour chaque point de la scène, peut être reconstitué à partir de cet ensemble de sous images grâce à des algorithmes complexes.[45] Selon l'échantillonnage du spectre incident, on distingue deux types d'imagerie spectrale. D'une part, l'imagerie hyperspectrale capture un spectre quasi-continu avec des bandes très étroites, permettant une analyse fine. D'autre part, l'imagerie multispectrale divise le spectre en un nombre limité de bandes larges et discontinues, ce qui réduit la précision spectrale mais reste suffisant pour certaines applications.[46] En pratique, la distinction entre ces deux types d'imagerie n'est pas définie de manière stricte, elle varie selon les applications et les conventions utilisées dans la littérature scientifique.

C. Rôle des structures multi-hauteur dans les spectro-imageurs

Dans la partie précédente nous avons présenté les principes physiques et le fonctionnement des spectro-imageurs. Dans cette partie on propose d'étudier comment des structures multi-hauteur, peuvent être utilisées dans ces dispositifs. Dans la littérature, ces architectures sont désignées par plusieurs termes, notamment *stepcase shape interferometers*, *multi-aperture spectrometers*, ou *multispectral filter array*.[45], [18] Dans ce type d'architectures, chaque marche forme une cavité interférométrique comme illustré par la Figure 9.

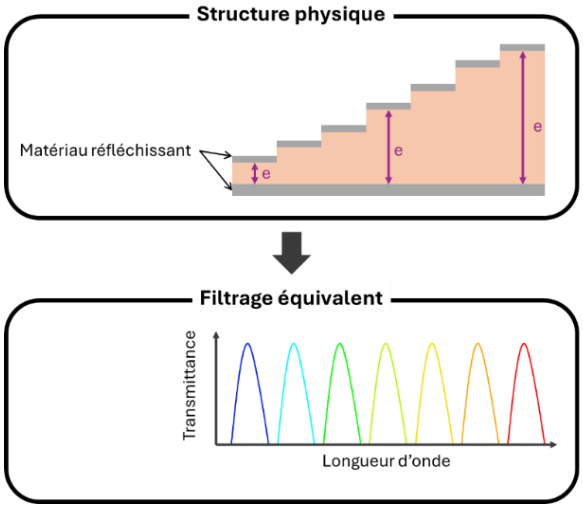


Figure 9. Schéma de l'utilisation de marches de hauteur variables pour le filtrage spectral. Adapté de Williams et al.[47]

Les couches réflectives situées de part et d'autre de chaque marche forment les deux miroirs de la cavité Fabry-Perot. Chaque hauteur de marche définit une distance entre ces miroirs, notée e sur le schéma, modifiant ainsi l'épaisseur optique de chaque cavité. Cette épaisseur influence directement la condition d'interférence constructive des ondes lumineuses, déterminant la longueur d'onde transmise. Par conséquent, chaque marche sélectionne une longueur d'onde spécifique à transmettre.[47]

Pour améliorer la focalisation de la lumière filtrée sur un détecteur, on note qu'il est également possible d'ajouter des structures microlentilles à ces architectures, comme présenté dans la Figure 10.[45]

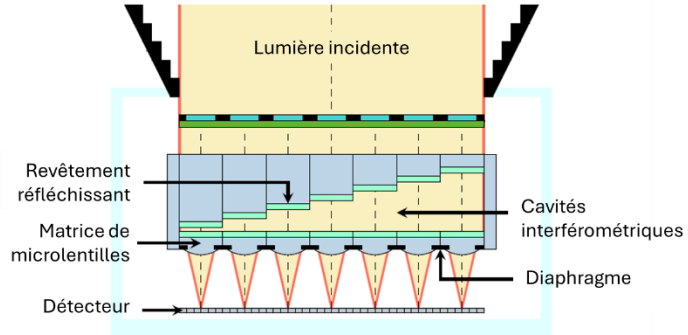


Figure 10. Schéma simplifié d'un système multi-hauteurs formant des cavités de Fabry-Perot avec des structures microlentilles. Traduit et adapté de [45].

Comme pour les microlentilles, la morphologie de ces marches est un paramètre important. La différence de hauteur entre chaque marche est un enjeu clé qui doit être optimisé en fonction des exigences du dispositif final.

I.B Étapes de micro-fabrication des structures 3D

La partie précédente a permis de présenter le principe et l'intérêt des structures tridimensionnelles dans les dispositifs imageurs. Les microlentilles ont été identifiées comme un élément clé dans les capteurs d'images, tandis que les structures multi-hauteur constituent une architecture essentielle pour les spectro-imageurs. La suite de ce chapitre étant consacrée à l'étude de la fabrication de ces structures, on propose ici de présenter succinctement leurs étapes de fabrication.

En microélectronique, la structuration des matériaux repose généralement sur des techniques de photolithographie. Ces méthodes permettent de structurer un polymère organique photosensible selon un motif souhaité. Ce matériau est communément appelé résine photosensible. Ainsi, il est possible de créer ces formes 3D, de microlentilles et de damier, dans une résine photosensible. Cependant, les dispositifs optoélectroniques imposent des exigences strictes pour leur matériau constitutif. La longueur d'onde d'application impose notamment une gamme d'indices optiques (n,k) adaptée aux propriétés d'absorption et de transmission du dispositif. D'autres paramètres, tels que la résistance aux contraintes mécaniques et thermiques, ainsi que la stabilité des propriétés optiques au cours du vieillissement du matériau, sont également importants.

Dans le cadre de cette thèse, la résine photosensible ne satisfait pas ces exigences. Le matériau retenu, sélectionné en amont de ces travaux dans le cadre d'un projet industriel, est un polymère organique non photosensible. Ces exigences de matériaux engendrent une contrainte technique. En effet, la structuration de la forme 3D est obtenue en résine grâce à une étape de photolithographie. Or, la résine n'est pas compatible avec les besoins du dispositif final, et le matériau polymère n'étant pas photosensible, il ne peut pas être directement structuré par cette méthode. Il est donc nécessaire de transférer la structure en résine dans le polymère. Pour cela, on effectue une gravure complète de la structure 3D en résine afin de la répliquer dans le polymère, ce transfert total est assuré par gravure plasma et est illustré dans la Figure 11.

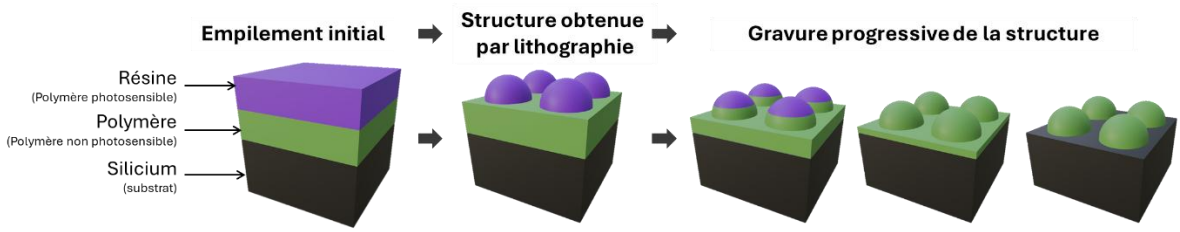


Figure 11. Schéma simplifié des étapes de fabrication d'une microlentille en polymère.

D'un point de vue technique, une résine photosensible est également un polymère. Afin de lever toute ambiguïté, nous adopterons la nomenclature suivante : "résine" fera référence au polymère photosensible, tandis que "polymère" désignera exclusivement le matériau non photosensible.

La suite de ce chapitre est dédiée à introduire ces deux étapes de fabrication : la lithographie et la gravure. Les principes et enjeux de chacune de ces techniques sont présentées dans ces parties respectives.

I.C Techniques de lithographie pour la fabrication de structures 3D

La réalisation de structures 3D en résine présente des enjeux spécifiques, notamment en termes de contrôle du profil, de versatilité des structures réalisables, et de rendement. Différentes approches de lithographie existent pour répondre à ces besoins. Cette partie propose de les présenter, elle détaillera plus particulièrement la photolithographie en niveau de gris (*grayscale*) qui est la méthode employée dans le cadre de cette thèse.

I.C.1 Introduction générale à la lithographie

Nous avons introduit que la photolithographie permet de créer des motifs 3D en résine. Afin de pouvoir comprendre leur formation, cette partie propose une introduction à la lithographie.

Le terme "lithographie" provient des mots grecs "lithos" signifiant "pierre" et "graphein" signifiant "écrire". Historiquement, cette technique d'impression consiste à tracer un motif sur une pierre calcaire avec une substance grasse. Les zones grasses sont hydrophobes tandis que le reste de la pierre est hydrophile. Lors de l'encrage, l'encre, de nature grasse, n'adhère qu'aux zones hydrophobes, permettant ainsi de transférer l'image sur le papier lors de l'impression.[48] Aujourd'hui, la lithographie fait plus généralement référence à toute technique qui permet de reproduire une image, ou un motif, d'un modèle à un support.[49] En microélectronique, le modèle contenant le motif à reproduire, qui est l'équivalent de la pierre calcaire et de la substance grasse, est généralement appelé masque, ou *master* selon les techniques. L'encre est généralement un matériau organique qu'on appelle communément une résine. Et enfin, le support, qui était une feuille de papier, est généralement une plaque de silicium.

Aujourd'hui, la principale technique utilisée en microélectronique est une évolution de la lithographie, appelée photolithographie. Le préfixe "photo" fait référence à l'utilisation de la lumière. Ici, les motifs sont définis dans une résine photosensible à l'aide d'une étape d'exposition lumineuse. Les étapes de ce processus sont illustrées dans les schémas de la Figure 12.

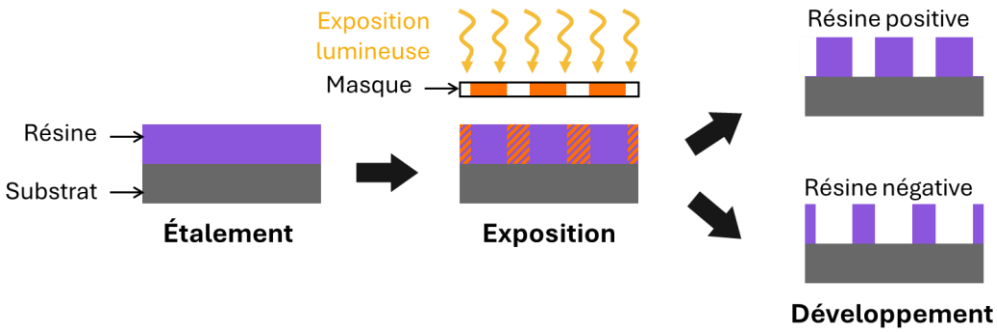


Figure 12. Schéma des étapes générales de photolithographie.

Le procédé débute par l'étalement d'une couche de résine photosensible sur le substrat. Ensuite, une source lumineuse éclaire la résine à travers un masque, qui définit des zones exposées et non exposées. C'est l'étape d'exposition. Les zones de la résine exposées à la lumière subissent une modification chimique qui altère leur solubilité. On distingue deux types de résine selon leur comportement lors de l'exposition : alors que les résines positives deviennent solubles, les résines négatives durcissent et

deviennent insolubles. Afin de révéler les motifs ainsi définis, l'étape de développement consiste à éliminer sélectivement les parties solubles, en utilisant un solvant révélateur appelé développeur.
Des recuits sont parfois ajoutés à différentes étapes de ce procédé, ils sont réalisés sous atmosphère contrôlée, souvent sous flux d'azote. Le recuit avant exposition, appelé *soft bake (SB)*, permet d'éliminer les traces de solvant résiduelles dans la résine après de l'étalement. Il est également courant de réaliser un recuit après l'exposition de la résine, et avant le développement, appelé *Post-Exposure Bake* (*PEB*). Il permet d'amplifier les réactions chimiques qui ont lieu lors de l'exposition de la résine. Enfin, le dernier recuit a lieu après le développement, il est appelé *hard bake (HB)* et est généralement réalisé à plus haute température que les autres. Il permet d'évaporer les traces de solvant et de stabiliser la structure thermiquement et mécaniquement, en assurant une polymérisation complète (réticulation).

L'étape d'exposition en photolithographie est cruciale pour la bonne définition des motifs. En effet, la résolution des motifs dépend de la longueur d'onde de la source utilisée. Pour répondre à la demande croissante de miniaturisation, l'industrie a notamment adopté des sources lumineuses avec des longueurs d'onde de plus en plus courtes. Cette évolution est résumée dans la Figure 13.[50]

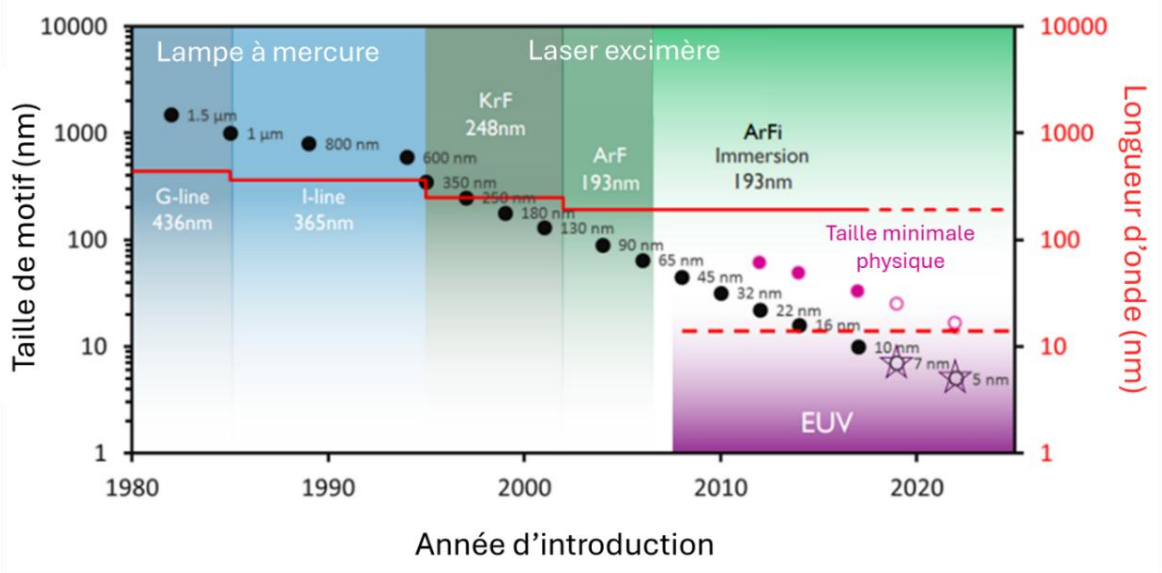


Figure 13. Évolution de la taille de motif et de la longueur d'onde utilisée au cours du temps. Traduit de [50].

Ce graphique montre que ces différentes sources ont permis d'atteindre des dimensions toujours plus fines. Toutefois, aujourd'hui, la photolithographie extrême UV, employant une longueur d'onde de 13.5 nm, ne suffit plus à répondre aux besoins de l'industrie. Afin d'améliorer la résolution sans réduire davantage la longueur d'onde, de nouvelles approches ont été développées, comme la photolithographie à haute ouverture numérique (*high NA*).[51]

Toutefois, la longueur d'onde n'est pas le seul paramètre déterminant en photolithographie. La formulation des résines constitue également un enjeu majeur. En effet, toutes les résines ne sont pas systématiquement compatibles avec toutes les longueurs d'ondes, leur photosensibilité étant intrinsèquement liée à une plage spectrale donnée. La précision des motifs obtenus dépend alors non seulement de la longueur d'onde d'exposition, mais également de la composition chimique fine de la résine. Chaque technique de lithographie présente ainsi des contraintes spécifiques, nécessitant le développement de formulations de résines adaptées aux exigences du procédé considéré.

I.C.2 Premières approches de structuration 3D de résines

Historiquement, les premières approches de structuration 3D ont été obtenues en adaptant la technique de photolithographie de base, présentée dans la partie précédente. Nous allons ici présenter le principe de fonctionnement de ces premières méthodes de structuration 3D.

I.C.2.1 Fabrication de structures multi-hauteur par succession d'étapes de photolithographie à dose variable

Tout d'abord, on considère la méthode reposant sur la multiplication d'étapes d'exposition à dose variable. Bien que peu employée dans l'industrie, ce procédé permet d'introduire des principes clés, employés dans les autres méthodes présentées dans la suite de ce manuscrit.

Comme présenté dans la partie précédente, la photolithographie standard repose sur l'utilisation d'un masque qui bloque ou laisse passer la lumière lors de l'exposition. Cela entraîne un comportement binaire de la résine, où seuls deux états sont possibles : exposée ou non exposée. En pratique, il est possible de créer d'autres niveaux d'exposition. Pour cela, il suffit de moduler la puissance du signal lumineux. En employant un signal moins puissant, qui ne permet pas de modifier l'intégralité de l'épaisseur de la résine, il est possible de générer une exposition partielle. On parle alors de sous-exposition de résine.[52] Le schéma de la Figure 14 illustre cette méthode au travers de la formation de marches de hauteur variables à l'aide de deux niveaux d'exposition avec des doses différentes.

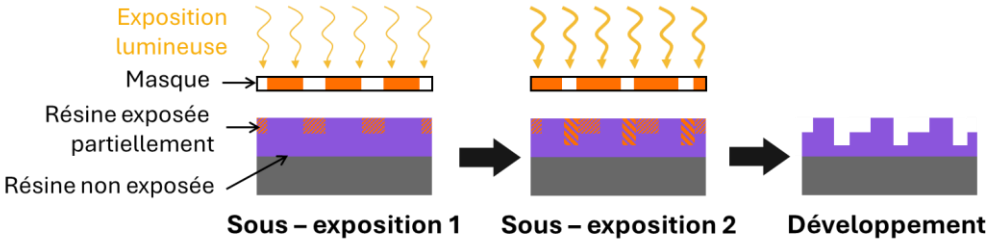


Figure 14. Schéma de la photolithographie multiple à dose variable pour la formation de marches de hauteurs variables.

La quantité d'énergie lumineuse transmise à la résine est appelée dose d'exposition, elle est définie comme le produit de l'intensité lumineuse par le temps d'exposition. Dans ce schéma, la première sous exposition est réalisée à une dose plus faible que la seconde sous exposition. Dans la littérature, il a été déterminé que des variations de dose de 40 mJ/cm² sont suffisantes pour entrainer des variations de hauteur significatives et ainsi créer des marches de résine.[52]

Cette méthode présente toutefois certaines limitations. Par exemple, le temps entre l'étalement de la résine et son exposition est souvent un enjeu sensible. Ici, le temps d'étalement entre la première et la seconde exposition est différent. De plus, la multiplication d'étapes d'exposition peut entrainer des temps de procédé plus longs qu'une étape standard, ce qui réduit significativement le rendement industriel. L'alignement des masques, et les effets locaux sont également difficiles à contrôler, ce qui peut entrainer des déformations de motifs. Enfin la sensibilité de la résine doit également être adaptée, cette notion sera détaillée dans la partie I.C.3.2B.1 « Spécificités de la résine grayscale et courbe de contraste ».

I.C.2.2 Fabrication de microlentilles par fluage thermique

Dans la partie précédente nous avons montré qu'il est possible de réaliser une succession d'étapes de photolithographie de sorte à obtenir des marches de hauteurs variables. Cependant, cette technique ne permet pas de réaliser de structures arrondies, comme des microlentilles. Ainsi, d'autres approches spécifiques à ces profils arrondis ont également vu le jour, comme le fluage thermique.

Ce procédé est la technique de fabrication la plus utilisée à l'échelle industrielle pour les structures microlentilles. Les étapes générales de cette méthode sont schématisées dans la Figure 15.

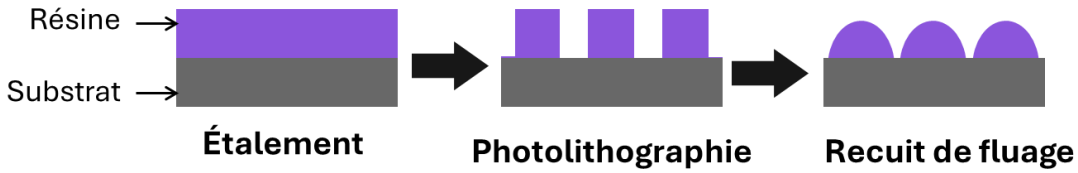


Figure 15. Schéma simplifié de la fabrication de microlentilles par fluage thermique.

Pour ce procédé, des créneaux sont d'abord réalisés par photolithographie classique. Puis, un recuit spécifique permet de faire fluer la résine. Ce recuit est différent des recuits typiques de la photolithographie présentés précédemment. Le recuit de fluage est généralement réalisé à plus haute température car il a pour but de dépasser la température de transition vitreuse afin de faire passer la résine d'un état vitreux à un état caoutchouteux. Pendant cette transition, la structure ramollie s'assemble alors sous forme de sphère afin de minimiser sa tension de surface, formant ainsi une microlentille.[53] Le fluage thermique est largement exploité en industrie en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son coût modéré. Cependant, le contrôle de la morphologie des microlentilles obtenues par fluage est complexe. Ce contrôle est primordial, en effet, nous avons notamment mis en lumière dans la partie B que la morphologie des microlentilles peut impacter les performances optiques du dispositif.

Le contrôle de la morphologie des microlentilles obtenues par fluage repose sur des approches empiriques. Elles sont basées sur la variation de plusieurs paramètres clés : la forme initiale avant fluage, la température et la durée du recuit. Ces approches, bien que largement utilisées à l'échelle industrielle, restent morphologiquement limitées. Dans la littérature, les travaux de Bérard-Bergery et al. proposent d'améliorer ce contrôle grâce à une approche par modélisation du fluage thermique.[54] L'objectif de ces travaux est d'anticiper la forme finale des structures après fluage à partir de la forme initiale de la structure avant fluage. Ils explorent des morphologies initiales variées, comme des cylindres, des croix et des étoiles. Le modèle développé a montré des prédictions efficaces pour les motifs créneaux et cylindres, mais pas pour les structures présentant des concavités marquées. Ces limitations montrent l'importance de prendre en compte des effets physiques et thermodynamiques plus avancés. Ces approches ont notamment été explorées en s'appuyant sur les équations de mécaniques des fluides, notamment grâce à la résolution des équations de Navier-Stokes.[55] Certains des modèles résultants ont notamment été intégrés au logiciel industriel S-litho.[56]

Malgré ces efforts, le contrôle des formes obtenues par fluage reste une des limitations majeures de cette méthode. De plus, seules des formes sphériques sont accessibles par ce procédé.

I.C.3 Développement de technologies avancées dédiées à la structuration 3D

Dans la partie précédente, nous avons présenté les premières approches lithographiques de structuration 3D. Cependant, ces techniques ne permettent pas de réaliser à la fois des structures multi-hauteur et des microlentilles. Pour répondre à ce défi, les années 2000 ont marqué l'essor de nouvelles technologies spécifiquement dédiées à la structuration 3D. Ces méthodes sont détaillées dans cette partie.

I.C.3.1 Techniques de lithographie par écriture directe

La lithographie par écriture directe regroupe des techniques permettant de structurer un matériau en dessinant directement les motifs souhaités. Ces procédés reposent sur l'utilisation d'un faisceau pour exposer une résine photosensible avec une très grande précision. En se déplaçant sur la résine, le faisceau l'expose sélectivement, offrant ainsi une flexibilité totale dans la création de formes complexes. Cette approche est schématisée dans la Figure 16.

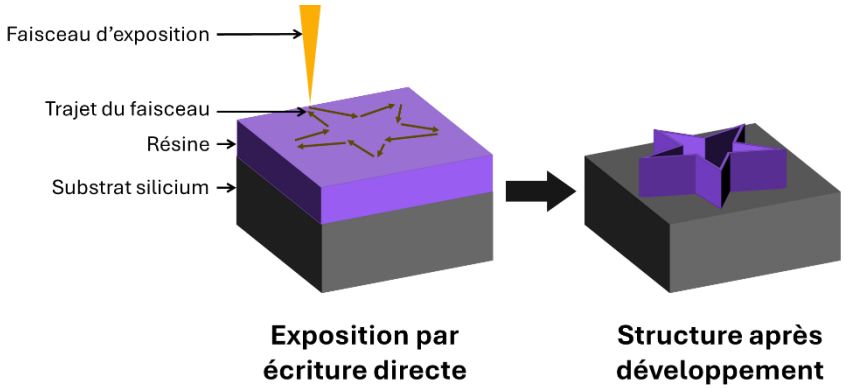


Figure 16. Schéma du principe de la lithographie par écriture directe pour une résine négative.

Deux types de faisceaux peuvent ainsi être utilisés pour définir le motif : les faisceaux d'électrons[57] et les lasers[58]. Le trajet du faisceau est imposé numériquement via des logiciels de Conception Assistée par Ordinateur (CAO). Ces techniques présentent ainsi l'avantage de ne pas nécessiter de masque physique, le motif peut alors être modifié facilement, sans nécessiter la fabrication d'un masque.[59]

Ces procédés offrent également la possibilité de structurer la résine dans les trois dimensions de l'espace, c'est cette capacité qui nous intéresse spécifiquement ici. En ajustant la dose du faisceau, la profondeur d'exposition de la résine peut être contrôlée localement. Cette variation d'exposition en profondeur permet de créer des structures 3D en une étape d'écriture et de développement.[60], [61]
D'autres approches moins conventionnelles sont également rapportées dans la littérature. La lithographie t-SPL (*Thermal Scanning Probe Lithography*), par exemple, repose sur l'utilisation d'une pointe AFM chauffée pour sublimer localement une résine thermosensible et former ainsi des structures 3D. La technologie NanoFrazor développée par Heidelberg Instruments permet notamment d'atteindre une taille de structure minimale de 15 nm à partir d'une simple image en niveau de gris.[62], [63]

Toutefois, ces techniques d'écriture directe restent limitées par leur lenteur, entraînant un faible rendement. Elles sont ainsi peu adaptées à une utilisation industrielle intensive à grande échelle.

I.C.3.2 Photolithographie grayscale utilisant un masque

Pour pallier ces limitations de rendement, tout en permettant la réalisation de structures 3D diverses en une seule étape, il est possible de moduler localement la dose d'exposition d'une résine à l'aide d'un masque spécifique. Cette méthode est appelée photolithographie en niveaux de gris, ou *grayscale photolithography*, en référence aux différents niveaux d'exposition qu'elle met en œuvre. C'est cette approche qui est employée dans le cadre de cette thèse.
On note que les techniques d'écriture directe à dose variable, mentionnées précédemment, peuvent également être qualifiées de « *grayscale* ». Toutefois, dans ce manuscrit, ce terme sera exclusivement réservé à la photolithographie en niveaux de gris réalisée avec un masque.

A. Principe de la photolithographie utilisant un masque

Le principe de la photolithographie grayscale peut être présenté en le comparant directement au procédé de photolithographie standard. Pour cela, ces deux techniques sont schématisées dans la Figure 17.

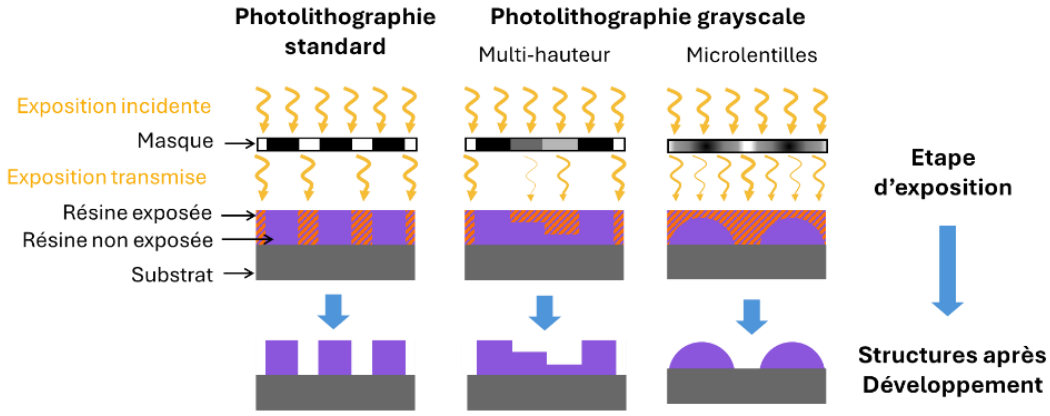


Figure 17. Schéma de comparaison entre la photolithographie standard et grayscale pour une résine positive.

Comme présenté précédemment, le procédé de photolithographie standard repose sur l'utilisation d'un masque qui laisse passer la lumière, ou l'en empêche, lors de l'exposition. Seuls deux états sont alors possibles pour la résine, son comportement est binaire.

À l'opposé, en photolithographie grayscale, le masque présente différents niveaux de transmission, comme schématisé par les différents niveaux de gris des schémas. Il permet ainsi d'assurer une variation locale de l'intensité de la lumière transmise à la surface de la résine. Cette variation est schématisée par l'épaisseur des flèches représentant la lumière transmise. De cette manière, ce procédé permet de contrôler l'épaisseur de résine exposée, et par conséquent, la profondeur de développement de la résine. Cette faculté de la photolithographie grayscale permet de former des structures de morphologies diverses en un seule étape d'exposition et de développement. Elle permet ainsi, par exemple, de former à la fois des marches de hauteurs variables et des microlentilles, comme représenté dans les schémas de la Figure 17.

B. Spécificités techniques de la photolithographie grayscale

Les microlentilles présentent toutefois un défi particulier car leurs profils en pente imposent une grande diversité de hauteur de résine. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un masque offrant un nombre conséquent de niveaux d'exposition, et donc un grand nombre de niveaux de gris. Ces conditions mettent en lumière la nécessité d'employer une résine suffisamment sensible pour répondre à ces faibles variations de dose. Pour mieux comprendre ces enjeux, cette partie est dédiée aux spécificités techniques de la photolithographie grayscale.

B.1 Spécificités de la résine grayscale et courbe de contraste

Dans un premier temps, on considère les spécificités de la résine. La sensibilité de la résine à la dose reçue est caractérisée par la courbe de contraste. Cette courbe est obtenue en mesurant la hauteur de résine résultante après exposition et développement en fonction de l'intensité lumineuse reçue. On distingue trois grands types de résines, elles sont représentées par les courbes de la Figure 18.

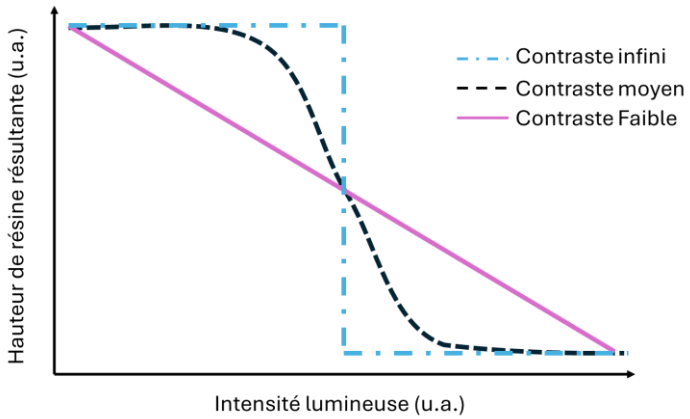


Figure 18. Illustration des trois types de courbes de contrastes présentant la hauteur de résine résultante (après développement) en fonction de la dose reçue. Schéma adapté de [64].

D'une part, la courbe en tirets-pointillés (bleu) présente deux régimes distincts selon l'intensité reçue. Pour les fortes intensités, la résine est totalement développée, sa hauteur finale est nulle. Pour les faibles intensités, l'exposition n'a que peu d'impact sur la hauteur de résine. Ce type de résine est appelé résine à contraste infini, ou à fort contraste. Elle est idéale pour les procédés de photolithographie standard.[64] D'autre part, la courbe en trait plein (rose) suit une réponse linéaire entre l'intensité reçue et la hauteur de résine. Ces résines sont particulièrement sensibles aux variations de doses. Dans un cas idéal, elles permettent ainsi d'obtenir une épaisseur unique pour chaque dose incidente. Ce type de résine, qualifié de faible contraste, est adapté aux procédés nécessitant un contrôle fin des variations de hauteur. C'est donc la résine idéale pour la photolithographie grayscale.

Ces courbes illustrent des cas idéaux. En pratique, les résines utilisées présentent généralement un contraste intermédiaire, représenté en pointillés (noir) sur le graphique. Elles combinent ainsi des caractéristiques des deux modèles.[64] Par conséquent, l'optimisation des procédés de photolithographie vise, en partie, à choisir les doses adaptées au comportement souhaité.

B.2 Masque de photolithographie grayscale

Une autre caractéristique spécifique à la photolithographie grayscale est le masque en niveau de gris, conçu pour moduler la quantité de lumière qu'il transmet à la résine. Cette partie décrit ses spécificités.

B.2.1 Description du masque grayscale

Pour assurer la modulation locale de l'intensité, le masque grayscale est constitué de plots de chrome sur un substrat de verre (CoG - Chromium on Glass). Comme illustré par la Figure 19, ces plots permettent d'ajuster localement la capacité du masque à laisser passer la lumière. Ils créent donc différents niveaux de gris.[65]

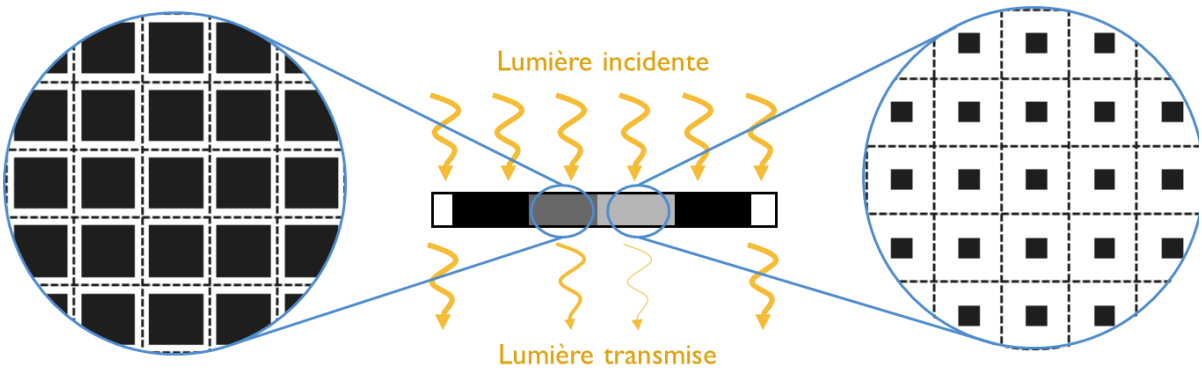


Figure 19. Schématisation de la sous résolution du masque grayscale.

Pour moduler localement la transmission lumineuse, ces plots ne doivent pas être directement imprimés dans la résine. La distance entre deux plots doit donc être inférieure à la limite de résolution de l'équipement d'exposition. Cette limite est définie par le critère de Rayleigh. Ce critère définit la distance minimale pour que deux objets soient distingués individuellement par un système optique, elle dépend notamment de la longueur d'onde d'illumination.

Cette sous-dimension permet aux plots d'induire des phénomènes de diffraction qui modifient l'intensité transmise, créant ainsi des zones de transmission variable, sans imprimer ces plots dans la résine. En pratique, ces plots génèrent plusieurs ordres de diffraction. Toutefois, les conditions d'exposition sont choisies de sorte que la colonne optique ne collecte que l'ordre 0 de diffraction, correspondant à l'information de l'intensité du signal, tandis que les ordres de diffraction ±1 ne sont pas transmis. Ces conditions expérimentales permettent d'assurer que seule l'information d'intensité soit conservée, et que les figures d'interférences qui résulteraient de la collecte des ordres ±1 ne soient pas transmises.

Les dimensions de ces plots sont alors bien inférieures à la longueur d'onde d'utilisation du masque. Ainsi, la fabrication d'un masque grayscale destiné à une source 365 nm nécessite une fabrication avec des règles de dessin correspondant à des technologies d'une résolution plus avancée.

Dans le schéma de la Figure 19, la taille des plots est modulée tout en conservant un espacement constant, de sorte à créer des zones plus ou moins denses en chrome. Cette stratégie est appelée *pulse width modulation (PWM)*. Bien qu'en pratique, ce soit cette approche qui est souvent privilégiée, on note qu'il est également possible de moduler la densité de plots de taille constante (*Pulse Density Modulation - PDM*), en variant localement l'espacement entre eux plutôt que leur taille.[64]

Dans le cadre de ce procédé, la distribution de l'intensité lumineuse transmise par le masque, avant son interaction avec la résine, est appelée image aérienne. Ce principe est schématisé dans la Figure 20.

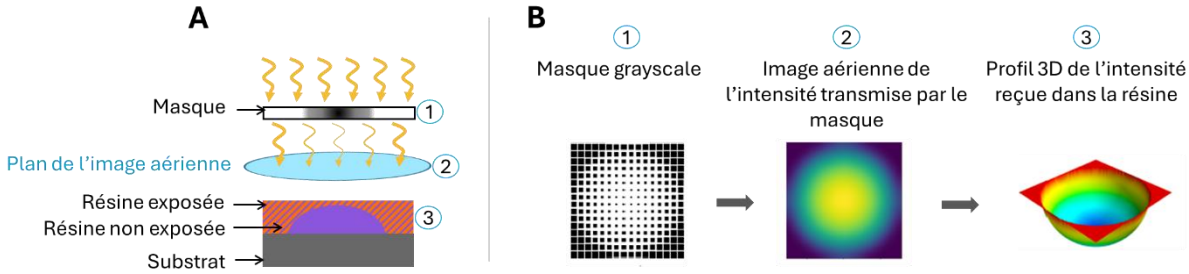


Figure 20. A) Schéma de l'exposition grayscale d'une microlentille présentant la position schématisée de l'image aérienne. B) Schémas des étapes de l'exposition schématisées figure A. Adapté et extraits de [64].

Comme le montre la Figure 20 A, l'image aérienne résulte des interactions entre la lumière et le masque, en prenant en compte, entre autres, les phénomènes de diffraction et de propagation optique. Toutefois, cette image ne se propage pas directement dans la résine, mais définit la répartition en profondeur de la dose, qui influencera directement la structure finale après développement, comme schématisé dans la Figure 20 B. Le lien entre la densité (et/ou taille) des plots de chrome et la forme obtenue après exposition est donc intégré dans cette notion d'image aérienne.

Pour concevoir le masque adéquat, il est donc nécessaire de déterminer l'image aérienne correspondant à la structure 3D cible, qui permet ensuite de définir la répartition des plots de chrome sur le masque. En pratique, ces enjeux sont gérés par des simulations. Ces modèles permettent d'anticiper et de corriger les effets de diffraction pour optimiser la disposition des plots, et garantir que les variations de transmission lumineuse conduisent bien aux motifs 3D souhaités. Ces modélisations sont l'objet de la partie suivante.

B.2.2 Préparation des données de masque et modélisation

Nous avons établi que l'agencement des plots de chrome, nécessaire à la fabrication de la structure 3D visée, repose sur des modélisations. La définition de ces modèles fait partie de l'étape de préparation des données de masque. Différentes approches ont été présentées dans la littérature pour pouvoir générer ce masque. Elles tentent toutes de répondre à la même question : en partant de la structure 3D désirée, comment créer l'agencement de plots de chrome adéquat ?

L'approche la plus simple pour préparer les données du masque consiste à utiliser la courbe de contraste afin de déduire la relation entre la lumière transmise et la hauteur de résine après exposition et développement. Cette approche est illustrée dans la Figure 21.[66] Cette méthode permet de modéliser correctement les grandes structures. Cependant, lorsque les dimensions des structures sont inférieure à 5 µm, cette approche n'est plus suffisante et ne décrit plus avec précision la réponse de la résine et des structures obtenues.[67]

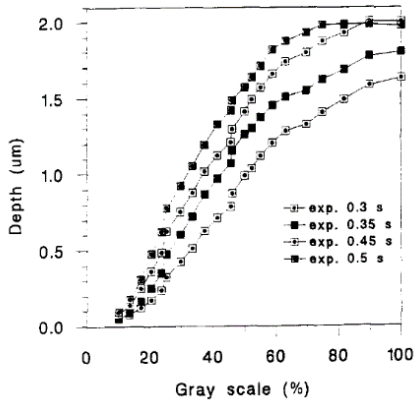


Figure 21. Épaisseur de la résine consommée après développement en fonction de la transmission du masque grayscale pour différents temps d'exposition, extraits de [66].

D'autres méthodes ont été étudiées pour réaliser convenablement la préparation des données du masque pour des structures inférieures à 5µm. Les travaux de Byers et al. montrent notamment l'importance d'un compromis entre deux grands types de modélisation.[68]
D'une part, les modèles de simulation rapides reposant sur l'utilisation de paramètres qui n'ont pas de signification physique. Dans ce cas, la modification de ces paramètres pour s'adapter à un cas différent, lorsqu'on change de résine par exemple, est particulièrement complexe et non-intuitive.
D'autre part, les modèles de simulation reposant sur des paramètres physiques rigoureux. Ils sont souvent plus lents, et limités par la vitesse de calcul mais présentent l'avantage d'être plus facilement adaptés. C'est cette approche qui est employée ici. Le modèle utilisé pour la fabrication du masque employé dans cette thèse a été développé pendant la thèse de Pierre Chevalier.[64] Un compromis a été fait pour optimiser simultanément la taille et la position des plots de chrome avec des paramètres issus de simulations lithographiques rigoureuses. Le modèle a notamment permis de simuler des structures de microlentilles, de pyramides et de bols en accord avec les résultats expérimentaux.[69]

Toutefois, des améliorations sont encore en cours d'étude sur ce modèle. Les travaux de thèse de Gaby Bellot montrent que, pour les structures présentant d'importantes transitions verticales, comme les structures multi-hauteur, l'utilisation de lignes sous résolues plutôt que des plots pourrait améliorer la résolution du procédé grayscale.[70] De plus, les temps de simulation restent un frein majeur au développement de ces technologies. Des développements récents sur les réseaux de neurones pour des modèles de deep-learning pourraient apporter une solution. Les travaux de thèse de Merlin Moreau montrent notamment que cette approche peut entrainer une diminution significative du coût de calcul.[71]

Bien que la conception de ces masques présente certaines difficultés, la photolithographie par masque grayscale reste particulièrement compétitive par rapport aux autres méthodes de structuration 3D présentées ici. Elle permet notamment d'associer rendement et flexibilité. Elle offre la possibilité de réaliser simultanément différentes formes sur un même substrat en une seule étape. Son haut rendement, assuré par sa compatibilité avec les équipements standards de photolithographie, en fait une solution adaptée à l'industrie, ce qui facilite son intégration à grande échelle. C'est l'ensemble de ces avantages qui ont motivé le choix de cette technique pour cette thèse.

I.D La gravure plasma

La photolithographie permet de fabriquer des structures tridimensionnelles en résine, cependant, ce matériau possède rarement les propriétés requises pour l'application finale. Comme discuté dans la deuxième partie de ce chapitre, une étape de transfert est donc nécessaire pour reproduire ces motifs dans un matériau adapté, ici il s'agit d'une couche organique qu'on désigne par le terme de « polymère ». La gravure plasma intervient alors pour assurer ce transfert. C'est sur cette étape de fabrication que se concentre cette thèse. Cette partie est ainsi dédiée à cette technique.

I.D.1 Généralités sur la gravure plasma

Dans un premier temps, le premier axe de cette partie est dédié à introduire les plasmas et leur utilisation pour les procédés de gravure.

I.D.1.1 Introduction aux plasmas

Le plasma, introduit par Langmuir en 1929 pour décrire un gaz ionisé, est aujourd'hui défini comme un mélange gazeux quasi-neutre constitué de particules chargées (ions et électrons) et d'espèces neutres (molécules et radicaux). Il est souvent considéré comme le quatrième état de la matière.[72]

Les plasmas se distinguent par leur densité électronique et l'énergie de leurs électrons, cette dernière étant caractérisée par leur température cinétique. Ces différentes catégories de plasmas sont représentées dans la Figure 22.[73]

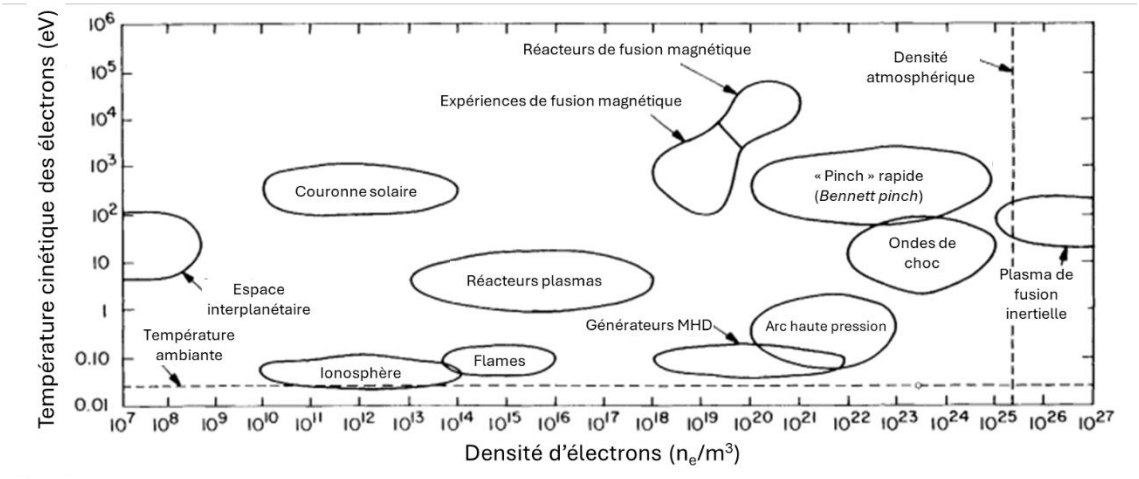


Figure 22. Régimes de fonctionnement de différents types de plasmas. Adapté et traduit de [73].

À partir de ces caractéristiques, il est possible de définir deux catégories principales de plasmas.
D'une part, les plasmas dits « chauds ». Ils sont particulièrement denses et la température cinétique des électrons peut y atteindre plusieurs keV. Ils sont principalement observés dans la nature : on les retrouve dans les étoiles, les nébuleuses et les éclairs.
D'autre part, les plasmas dits « froids » sont moins denses et se caractérisent par des électrons présentant des températures cinétiques plus faibles. Ces plasmas sont notamment présents dans l'ionosphère et dans les flammes. Ce sont ces types de plasmas qui sont utilisés dans l'industrie, en particulier pour les procédés de dépôt, de traitement de surface et de gravure.[73] La suite de ce manuscrit se concentre sur le cas spécifique des plasmas de gravure. Ils présentent généralement une densité électronique comprise entre 10^8 à 10^{13} électrons/cm^{-3} et des températures cinétiques de l'ordre de 1 à 10 eV.[74]

I.D.1.2 Utilisation de plasmas pour la gravure

Cette partie est dédiée à la présentation des principes de bases de l'utilisation de plasmas pour les procédés de gravure.

A. Espèces actives dans les plasmas

En microélectronique, la génération du plasma est assurée par une décharge électrique, qui permet de dissocier le gaz réactif en différentes espèces actives. La Figure 23 présente les différentes espèces réactives mises en jeu.

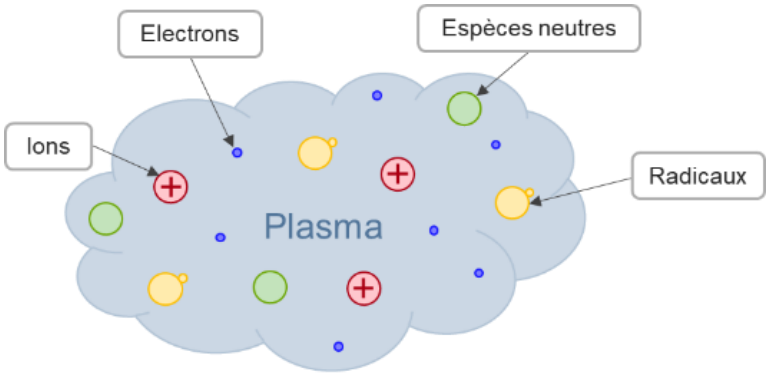


Figure 23. Illustration simplifiée des espèces actives dans un plasma de gravure. Schéma adapté de [75].

Ces espèces sont consommées au cours du procédé de gravure, leur concentration est maintenue grâce à un flux constant de gaz. Les plasmas de gravure sont faiblement ionisés, la quantité de neutres y est très supérieure à la quantité d'ions et d'électrons, ce qui se traduit par une fraction d'ionisation très inférieure à 1.[74]

Pour mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de la gravure, cette partie propose de détailler le rôle de chacune des espèces présentes au sein du plasma.

A.1 Électrons

Les électrons sont les espèces les plus légères dans le plasma. Leur faible masse leur permet d'être très mobiles, ils possèdent ainsi une énergie cinétique importante. Cette propriété leur permet de provoquer des collisions inélastiques avec les molécules du plasma. La Figure 24 schématise deux types de collisions inélastiques entre un électron libre et une molécule AB du plasma. Les orbitales sont représentées autour des atomes A et B, montrant leur interaction et la formation de la liaison covalente par mise en commun de deux électrons.

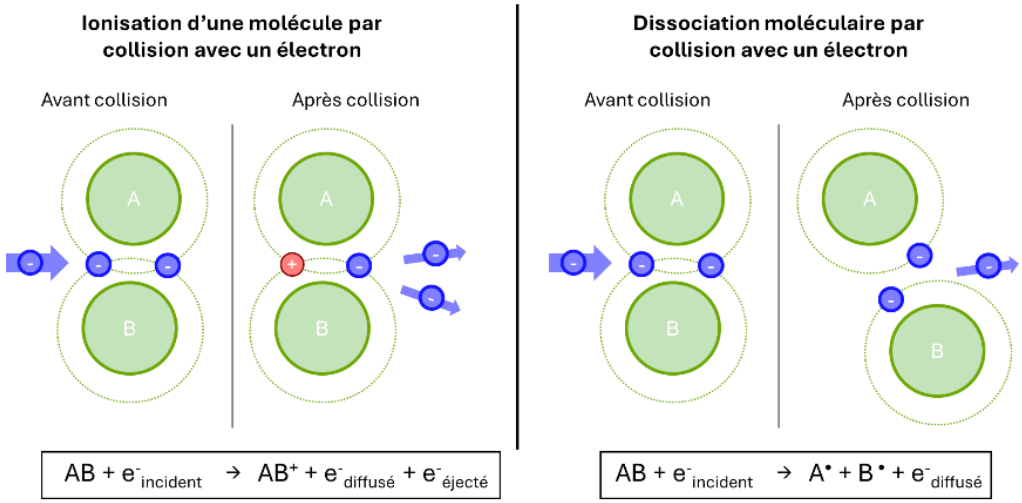


Figure 24. Schéma et équations réactionnelles des collisions inélastiques entre un électron et une molécule AB du plasma. Gauche : ionisation, droite : dissociation moléculaire.

L'électron incident peut ainsi provoquer deux types de collisions inélastiques. D'une part, lors d'une ionisation, il peut arracher un électron à la molécule, formant l'ion AB^+ et un électron secondaire. D'autre part, lors d'une dissociation, il peut rompre la liaison covalente sans arracher d'électron, générant ainsi des radicaux, possédant un électron non apparié sur leur couche de valence, notés A• et B•.

A.2 Radicaux et neutres

Le plasma de gravure contient ainsi à la fois des radicaux, hautement réactifs grâce à leur électron célibataire, et des espèces neutres (molécules et atomes non chargés). Ces neutres sont moins réactifs, mais restent impliquées dans les réactions chimiques. Les radicaux, bien qu'ils se distinguent par leur réactivité élevée, sont souvent qualifiés de « neutres » et considérés comme des particules non chargées.

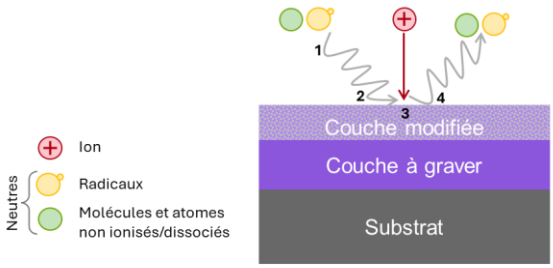
A.3 Ions

Les ions sont des atomes ou des molécules ayant perdu, ou gagné, un ou plusieurs électrons à la suite d'un phénomène d'ionisation. Ils ne sont pas uniquement formés par des collisions avec des électrons. Deux molécules neutres peuvent également induire une ionisation par collision, ou par réaction chimique. Les ions du plasma peuvent également ioniser d'autres espèces neutres par impact ionique.

Dans les plasmas de gravure, leur charge leur confère une propriété essentielle : ils peuvent être accélérés et dirigés par un champ électrique. Dans les réacteurs de gravure, ce champ leur confère une trajectoire quasi-rectiligne perpendiculaire du substrat, avec une énergie directement contrôlée par l'intensité du champ appliqué. Cela entraine la pulvérisation ionique de l'échantillon à graver, et participe activement à la gravure. Ce mécanisme est détaillé dans la partie suivante.

B. Réactions physico-chimiques en jeu lors de la gravure plasma

Nous avons montré que le plasma contient un grand nombre d'espèces : les neutres, responsables des réactions chimiques et les ions, impliqués dans la pulvérisation ionique. Dans leur expérience historique, Coburn et Winters ont montré que cette action combinée simultanée entraine des vitesses de gravure bien supérieures à celles obtenues par chaque mécanisme séparément. Ce phénomène est appelé synergie ion-neutre.[76] Cette synergie implique que la gravure plasma résulte de réactions physico-chimiques combinées à la surface du matériau. Nous allons ici détailler les quatre étapes principales généralement observées en gravure. Elles sont schématisées et résumées dans la Figure 25.



Etape	Action des neutres (chimique)	Apport du bombardement ionique
1	Diffusion vers la surface	/
2	Adsorption et formation d'une couche modifiée	Création de liaisons pendantes favorisant l'adsorption
3	Réaction chimique	Apport d'énergie favorisant l'activation des réactions
4	Désorption des sous produits de gravure	Favorisée par la pulvérisation de la surface

Figure 25. Schéma du principe de la gravure plasma, et tableau représentant les contributions physico-chimiques des neutres et des ions pour chaque étape représentée. Adapté de [77].

En premier lieu, on considère spécifiquement l'action des neutres. Ces espèces atteignent d'abord la surface à graver par diffusion. Leur transport aléatoire est principalement dû à des collisions successives avec les espèces du plasma. Ensuite, une étape d'adsorption permet de fixer ces réactifs à la surface de l'échantillon à graver. On forme alors une couche réactive, ou couche modifiée. Cette couche peut être plus ou moins épaisse selon les mécanismes de gravure, elle est habituellement de l'ordre de quelques nanomètres. Puis, une étape de réaction chimique a lieu. Elle met en jeu les différents éléments présents dans la couche réactive et le matériau à graver. Enfin, une étape de désorption permet de libérer les sous-produits volatiles des réactions dans la phase plasma.

Comme résumé dans le tableau de la Figure 25, ces différents mécanismes sont également assistés par la pulvérisation ionique. En créant des liaisons pendantes, hautement réactives, à la surface du matériau à graver, la pulvérisation ionique peut favoriser l'adsorption des neutres.[76] Il peut également apporter l'énergie nécessaire pour activer certaines réactions chimiques mises en jeu par les espèces neutres. Enfin, il peut aussi faciliter la désorption en pulvérisant la surface, ce qui favorise la libération et l'éjection des sous-produits de gravure volatils dans la phase plasma. On note que l'énergie des ions et la pulvérisation de la surface peut également entrainer des phénomènes d'implantation.

C. Propriétés de la gravure plasma

Ces mécanismes généraux sont à l'origine de la gravure plasma. Ce procédé présente différentes propriétés intrinsèques et caractéristiques, elles sont présentées dans cette partie.

C.1 Principe de la gravure anisotrope

Généralement, la gravure plasma est utilisée pour transférer une dimension définie par un masque résistant à la gravure. Afin de transférer cette dimension dans une couche sous-jacente, la gravure doit être favorisée dans la direction verticale. On parle alors de procédé anisotrope, en opposition aux procédés isotropes. Ces notions sont schématisées dans la Figure 26.

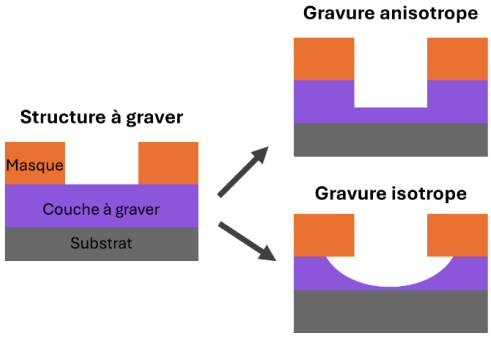


Figure 26. Schéma comparatif d'un procédé de gravure isotrope et anisotrope.

Afin de comprendre comment cette anisotropie peut être obtenue en gravure plasma, on considère l'action des neutres et des ions, comme schématisé dans la Figure 27.

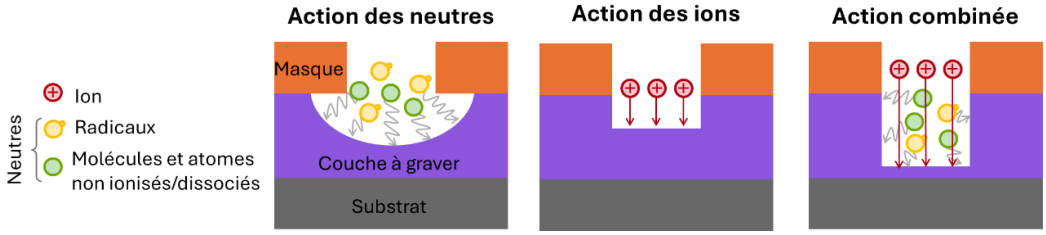


Figure 27. Schéma des mécanismes de gravure responsables de l'anisotropie de gravure.

D'une part, les neutres atteignent la surface par des phénomènes de diffusion, reposant sur un transport aléatoire dans les trois dimensions de l'espace. Leur action est alors intrinsèquement isotrope. D'autre part, dans les réacteurs de gravure, les ions sont accélérés vers l'échantillon à l'aide un champ électrique. L'action des ions y est alors verticale, donc anisotrope, comme schématisé dans la Figure 27.

De ce fait, dans la direction verticale, le matériau subit à la fois l'action des ions et des neutres, alors que dans la direction horizontale, il ne subit que l'action des neutres. Or, la synergie ion-neutre permet une gravure bien plus réactive en présence de ces deux contributions que lorsqu'on les considère séparément.[76] Ainsi, la gravure dans la direction verticale est privilégiée. Cette action combinée est également schématisée dans la Figure 27.

Ces schémas mettent en lumière que l'anisotropie de gravure est imparfaite. Les neutres ont toujours une action sur les flancs. Même si elle est moindre par rapport à l'action combinée en fond de motif, ils entrainent néanmoins une consommation latérale. En pratique, des phénomènes de passivation des flancs limitent ce phénomène. Ils sont présentés dans la partie suivante.

C.2 Mécanismes de passivation des flancs

Dans la partie présentant les réactions physico-chimiques en jeu dans la gravure plasma nous avons mis en lumière des phénomènes d'adsorption. Ces derniers peuvent parfois entrainer la formation d'une couche de passivation à la surface du matériau à graver. Cette couche peut également être formée par le re-dépôt de sous-produits de gravure.

En pratique, la formation de cette couche provient de l'action d'espèces non chargés. Ainsi, ce dépôt est généralement isotrope. Lors de la gravure de motifs, cette couche est alors déposée uniformément sur l'ensemble de la structure à graver. Ce dépôt est illustré dans le premier schéma de la Figure 28.

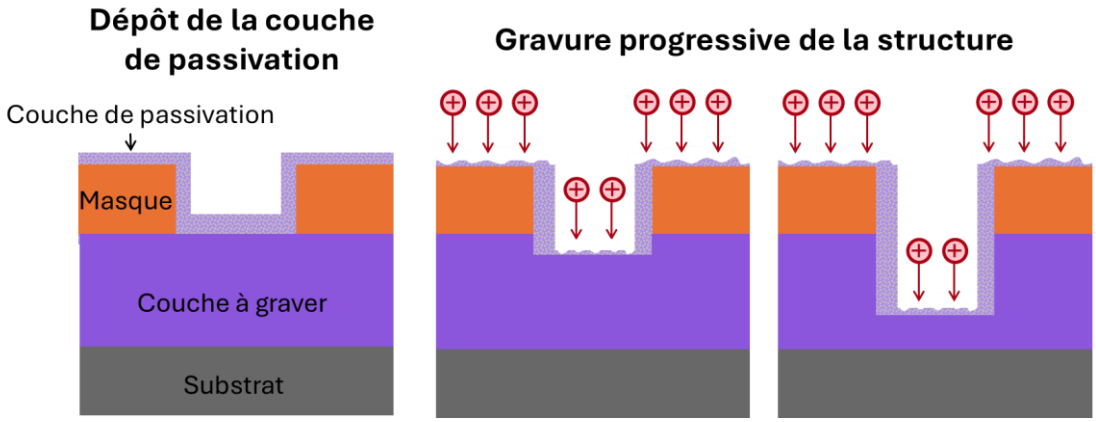


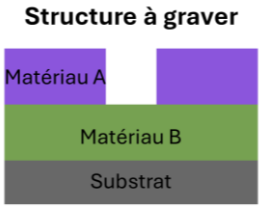
Figure 28. Schéma du rôle des ions dans la formation de la passivation des flancs.

L'action anisotrope des ions entraine la pulvérisation de cette couche sur les surfaces horizontales. Cependant, au niveau des flancs verticaux, cette couche s'accumule au cours de la gravure. Ce mécanisme est illustré dans les deux derniers schémas de la Figure 28. Cette couche cumulée au niveau des flancs permet de limiter l'action latérale des neutres. Ainsi, ce phénomène de passivation renforce l'anisotropie du procédé de gravure et permet d'obtenir des profils de gravure verticaux. En pratique, tous ces phénomènes ont lieu simultanément. Ils ne sont séparés ici que dans un but purement pédagogique.

On note que ce dépôt passivant est un phénomène particulièrement marqué pour les plasmas fluorocarbonés. Leur cas spécifique est abordé dans la suite de ce chapitre.

C.3 Notions de vitesses de gravure et sélectivité

Dans la partie précédente nous avons établi que le masque utilisé est généralement résistant à la gravure. En pratique, cette résistance est quantifiée par une grandeur appelée sélectivité. Elle est définie comme le rapport de la vitesse de gravure d'un matériau A sur la vitesse de gravure d'un matériau B. L'équation est présentée dans la Figure 29.



$$Séléctivité\ A/B\ = \frac{Vitesse\ de\ gravure\ matériau\ A}{Vitesse\ de\ gravure\ matériau\ B}$$

Figure 29. Équation de la sélectivité d'un matériau A sur B, et schéma de la norme associée.

Pour les procédés de gravure standards, il est généralement favorable de maximiser la vitesse du matériau à graver (B) par rapport à celle du masque (A). La sélectivité doit alors être la plus petite possible.

Toutefois, dans notre cas, le procédé est différent. La gravure de la structure 3D dans le matériau sous-jacent est un transfert total. Cette différence est mise en lumière dans le schéma de la Figure 30.

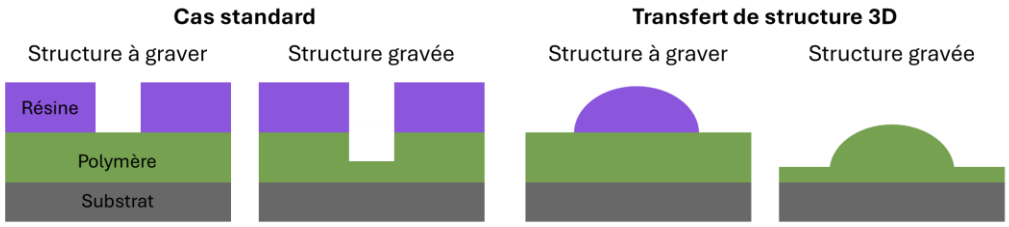


Figure 30. Comparaison d'une gravure standard et d'un transfert total de structure.

Dans ce cas, l'objectif n'est plus nécessairement de minimiser la sélectivité entre les deux matériaux, mais de conserver la forme et la hauteur de la structure. L'influence de la sélectivité sur la conservation de la hauteur sera notamment discutée dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

En pratique, différents types de réacteurs sont employés en gravure plasma. La génération du plasma ainsi que les spécifications techniques du réacteur utilisé dans le cadre de ces travaux sont décrites dans le chapitre 2.

I.D.2 Gravure de matériaux organiques

Le sujet de cette thèse est la gravure de motifs 3D organiques. La partie précédente a permis d'introduire la gravure plasma, celle-ci s'intéresse plus spécifiquement à la gravure de ce type de matériau.

I.D.2.1 Introduction à la composition des matériaux organiques

L'architecture d'intérêt dans le cadre de cette thèse a été présenté dans la partie I.B « Étapes de micro-fabrication des structures 3D». Elle est rappelée dans le schéma de la Figure 31.

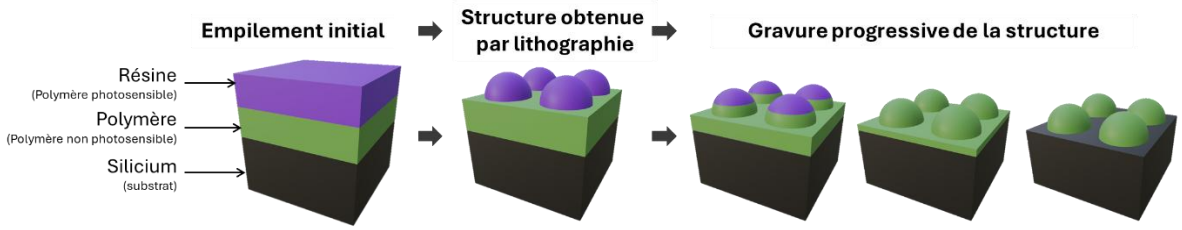


Figure 31. Schéma simplifié rappelant les étapes de fabrication d'une microlentille en polymère.

Dans ce schéma, une microlentille en résine photosensible, obtenue par photolithographie, est gravée dans une couche de polymère non photosensible. On rappelle qu'en théorie, ces deux matériaux organiques peuvent être qualifiés tous deux de « polymère ». Ces nomenclatures ont été choisies ici uniquement par soucis de facilité de lecture.

Ces matériaux polymères sont tous deux constitués de longues molécules composées de répétitions d'unités structurales appelées monomères.[78] La Figure 32 présente un exemple de ces chaines typiques, illustré par la structure d'une section du polyacétylène.

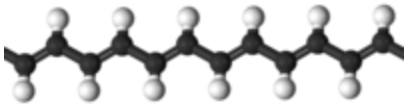


Figure 32. Représentation atomique simplifiée d'une section de chaîne du polyacétylène. Extrait de [78].

Ces polymères peuvent être naturels, comme la cellulose ou le caoutchouc, ou synthétiques, comme le polyéthylène. La nature des monomères et la structure de la chaine peut leur octroyer des propriétés spécifiques.[78] Elles peuvent notamment influencer leur faculté d'étalement ou leur résistance thermique.

En microélectronique, les polymères utilisés sont généralement composés d'une chaine de carbone, aussi appelé squelette carboné. Ils présentent parfois des cycles aromatiques, ou des insaturations, ainsi que des liaisons oxygène et hydrogène.[79], [80]

Deux exemples de structures chimiques de polymères couramment utilisées en microélectronique sont représentés dans la Figure 33. Ils montrent la diversité des chaines possibles et leur complexité.

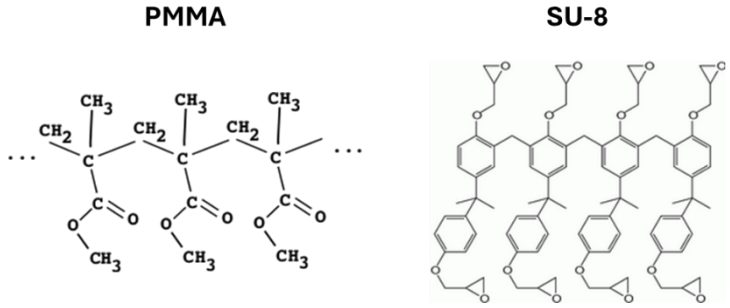


Figure 33. Structure chimique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)[84] et du SU-8[85].

Pour les polymères photosensibles, qu'on désigne par le terme de résine ici, des additifs sont ajoutés pour leur donner cette propriété photosensible. La diazonaphthoquinone (DNQ) par exemple, est l'un des composés les plus connus. Lorsque cette molécule est exposée à la lumière, elle subit une transformation chimique qui permet d'augmenter la solubilité d'une résine dans le développeur.[81]

Pour éviter toute confusion dans la suite de ce manuscrit, plutôt que d'utiliser le terme « polymère » au sens large pour faire référence à ces deux matériaux d'intérêt, on parlera plus généralement de « matériaux organiques ». Ce terme, définissant tout matériau principalement constitué de carbone, permet de les qualifier de manière plus large en limitant les confusions.

I.D.2.2 Chimies & mécanismes de gravure de matériaux organiques

Cette partie est dédiée aux principaux gaz réactifs utilisés pour la gravure plasma de matériaux organiques, on présente également les mécanismes physico-chimiques en jeu.

A. Réactifs oxygénés

Dans un premier temps on considère les réactifs à base d'oxygène. Ce sont les réactifs les plus largement utilisés pour la gravure de matériaux organiques, notamment dans les procédés de retrait de masque résine après la gravure (*stripping*).

Les mécanismes réactionnels en plasma dioxygène (O_2) ont été étudiés en détail par Hody et al.[82] Leurs travaux montrent que le procédé de gravure peut se décomposer en trois étapes. Dans un premier temps, un atome d'hydrogène du polymère est extrait et remplacé par un atome d'oxygène issu du plasma, ce qui crée un site hautement réactif. Cette activation favorise la formation de groupes oxygénés, tels que des liaisons alcoxyle (C-O) ou peroxyde (C-O-O). Ils fragilisent la structure carbonée et la rupture des liaisons carbone-carbone qui en résulte entraîne la fragmentation du matériau molécules volatiles. Ces sous-produits sont ensuite évacués dans la phase gazeuse.[82] Des espèces volatiles comme le CO_2 ou le H_2O sont alors produits.[83]

La gravure de ces matériaux organiques par plasma oxygène ne repose pas sur la formation d'une couche de passivation, elle peut alors causer une consommation latérale comme illustré dans le schéma de gauche de la Figure 34.

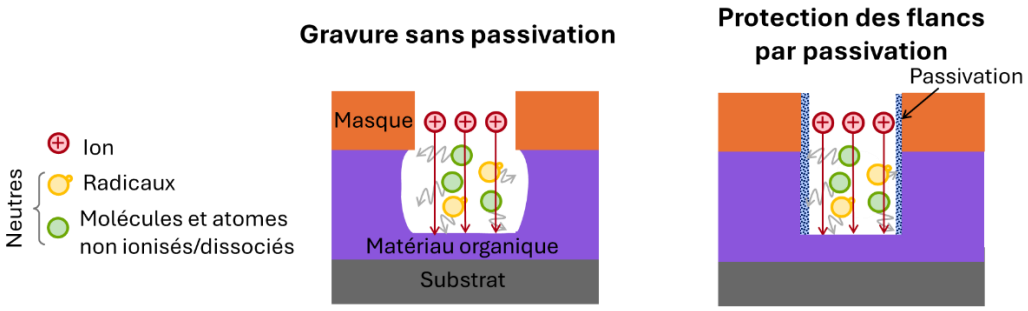


Figure 34. Schéma de l'amélioration de l'anisotropie par la passivation des flancs en présence d'un masque résistant à la gravure (non organique ici).

Pour limiter cette consommation latérale, et encourager l'anisotropie de gravure, il est possible de protéger les flancs par passivation, comme schématisé dans le schéma de droite de la Figure 34. Dans la littérature, l'addition de de diazote (N_2) est reportée pour former une couche de passivation composée de sous-produits de gravure CxNyHz, peu volatils.[84] Les résultats morphologiques de cet ajout sont représentés dans la Figure 35, ils montrent qu'à partir de 60% de diazote dans le mélange gazeux, l'anisotropie est améliorée significativement.

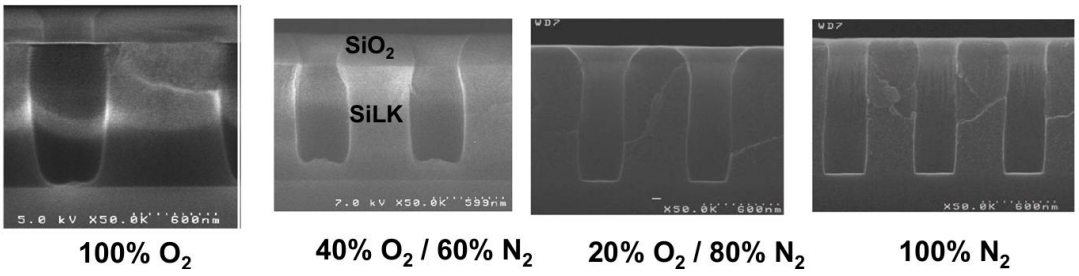


Figure 35. Effet de l'ajout de diazote dans un plasma de dioxygène pour la gravure d'un polymère à faible constante diélectrique (SILK, Siloxane-based Low-k Dielectric) avec un masque d'oxyde de silicium (SiO_2).[84]

On note que l'ajout de bromure d'hydrogène (HBr) pour ces chimies à base d'oxygène et azote (O_2/N_2) permet également d'améliorer la passivation des flancs, grâce à la formation de sels NH_4Br.[85]

L'addition de dichlore (Cl_2) ou de bromure d'hydrogène (HBr) dans des plasmas d'oxygène permet également de former une couche de passivation au niveau des flancs, composée respectivement de $C_xH_yCl_z$ ou de $C_xH_yBr_z$.[86] Il a aussi été reporté que l'addition de méthane (CH_4) dans ces plasmas de O_2/N_2 permet aussi d'encourager la passivation des flancs.[84].

Les composés soufrés oxygénés permettent également la gravure de matériaux organiques. L'utilisation du dioxyde de soufre (SO_2) par exemple, permet de consommer les matériaux organiques grâce aux atomes d'oxygène. De plus, le soufre présent permet de former une couche de passivation protégeant les flancs. Il est adsorbé à la surface et forme une couche composée de monosulfure de carbone (CS) ou de disulfure de carbone (CS_2).[87] Enfin, l'oxyde de carbone et de soufre (COS) peut également être utilisé de la même manière. Sa teneur en carbone favorise la formation d'une passivation efficace, renforçant la protection des flancs et améliorant l'anisotropie de la gravure.

B. Réactifs hydrogénés

Les plasmas à base d'hydrogène (H_2) sont également largement utilisés pour la gravure des matériaux organiques, notamment dans les procédés de retrait non oxydants de masque résine après la gravure.

La réaction chimique en jeu entraine la formation de sous-produits volatils tels que C_xH_y et H_2O.[88] Cependant, comme pour les chimies oxygénées, ces procédés seuls ne permettent pas de former couche protectrice sur les flancs des motifs gravés, ce qui entraine une perte d'anisotropie.[88]

À l'image des mécanismes observés en chimie O_2/N_2, l'ajout de diazote (N_2) dans un plasma hydrogéné permet d'encourager la formation d'une couche de passivation, riche en CN_x qui contribue à la protection des flancs et favorise l'anisotropie de gravure.[88] Un effet similaire peut être obtenu en utilisant de l'ammoniac (NH_3) à la place du mélange H_2/N_2. Dans ce cas, les atomes d'hydrogène du NH_3 participent activement à la gravure, tandis que les atomes d'azote contribuent à la formation de la couche de passivation.[88]

C. Réactifs fluorocarbonés

Dans cette partie, on aborde le cas des réactifs fluorocarbonés, et plus particulièrement celui du tétrafluorométhane (CF_4) utilisé dans le procédé de référence de cette thèse. Les motivations de ce choix sont d'abord résumées, avant d'aborder les mécanismes physico-chimiques associés.

C.1 Synthèse du choix du réactif de référence

Le choix du réactif retenu pour le procédé de référence dans le cadre de cette thèse a été établi en comparant trois procédés disponibles sur l'équipement employé, respectivement à base de O_2/N_2, de H_2/N_2, et de CF_4.

Leurs performances pour la gravure de structures 3D ont été évaluées à travers la gravure de microlentilles dans une couche polymère. Les résultats sont disponibles dans l'annexe A. Les procédés O_2/N_2 et H_2/N_2 conduisent à d'importantes pertes dimensionnelles ainsi qu'à une génération de rugosité marquée. À l'inverse, le procédé à base de CF_4 présente de meilleures performances morphologiques, avec une conservation de la forme générale des microlentilles.

L'ensemble de ces éléments ont ainsi encouragé le choix de ce réactif CF_4 pour le procédé de référence de cette thèse. Par ailleurs, ce choix est également en accord avec la littérature scientifique : les procédés à base de CF_4 sont couramment employés pour la gravure de microlentilles dans une couche organique.[89], [90]

C.2 Mécanismes physico-chimiques

Les mécanismes de gravure physico-chimiques des plasmas fluorocarbonés appliqués aux matériaux organiques n'ont été que peu étudiés dans la littérature. Cette lacune dans l'état de l'art avait notamment été soulignée dans le chapitre 1 de la thèse de Pierre Ducluzaux.[89]

En revanche, la gravure du silicium en plasma fluorocarboné a fait l'objet de nombreuses études. Elle repose sur la réaction des atomes de fluor avec le silicium, conduisant à la formation de tétrafluorure de silicium (SiF_4), un sous-produit volatil. Cette réaction a lieu grâce à la formation d'une couche fluorocarbonée réactive à la surface du silicium, dont l'épaisseur contrôle la diffusion du fluor.[91] La gravure résulte d'un équilibre entre la formation, la gravure et la pulvérisation ionique de cette couche.[92] Des travaux de simulation de dynamique moléculaire ont notamment mis en lumière la complexité de la composition de l'échantillon gravé, avec la présence d'un dépôt (F-C), d'une couche modifiée (Si-C), et d'une couche implantée (Si-F).[93]

La littérature suggère que certains de ces phénomènes peuvent être transposables à la gravure de matériaux organiques. Les travaux de Engenlmann et al., et de Zhang et al., ont notamment montré la présence d'un dépôt fluorocarboné à la surface de résines.[94],[95] L'épaisseur et la part de fluor dans ce dépôt semble présenter une influence significative sur les vitesses de gravure résultantes.[94]

Ainsi, la gravure de matériaux organiques en plasma fluorocarboné pourrait impliquer la formation d'une couche de passivation réactive composée de fluor et de carbone.

I.D.2.3 Principaux défis morphologiques de la gravure de structures 3D

Comme nous l'avons établi dans les parties précédentes, dans le cadre des procédés de gravure standard le masque est souvent gravé le moins possible et est utilisé pour transférer deux dimensions (x et y). Dans notre cas, la gravure de structures 3D est un transfert total, contrairement au cas standard, la résine est entièrement gravée. Ici, trois dimensions sont transférées (x, y et z), la hauteur transférée devient un paramètre important, comme illustré dans la Figure 36.

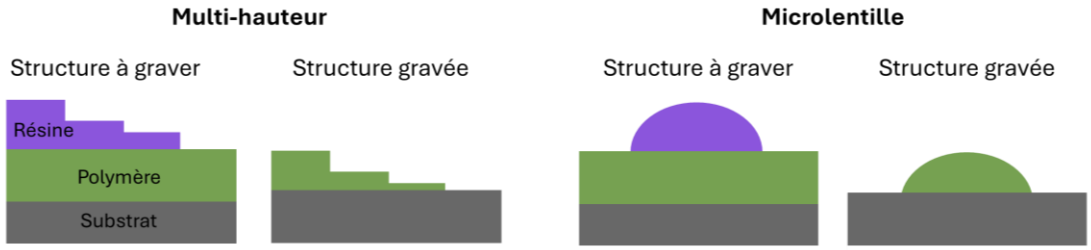


Figure 36. Schéma simplifié du transfert total de structures 3D pour une structure multi-hauteur et une microlentille.

Ce transfert total entraine des défis morphologiques spécifiques. Dans cette partie on propose de les résumer, on discute également de leurs effets potentiels sur les performances des dispositifs imageurs présentés dans la première partie de ce chapitre.

A. Rugosité

Un des défis de cette gravure est la possible génération de rugosité. Dans ce procédé, la rugosité formée à la surface de la résine peut être transférée au polymère sous-jacent lors de la gravure totale de la structure 3D. Au-delà de ce simple transfert, la gravure peut également conduire à une amplification de cette rugosité au cours du procédé.

Pour les microlentilles, il a été montré dans la littérature que la gravure peut entrainer une génération de rugosité significative.[89], [90] Pour les capteurs d'images, Huang et al.[96] mentionnent que la rugosité pourrait dégrader les performances à cause de phénomènes de diffusion. Des simulations optiques non publiées par nos partenaires laissent penser qu'il serait possible de quantifier l'impact de la rugosité de surface sur les performances des capteurs d'images. Bien qu'il ne semble pas exister d'étude précise disponible à ce jour sur ce sujet, il est généralement admis, par précaution, qu'il est favorable de limiter la rugosité des microlentilles.

Dans le cadre des structures multi-hauteurs pour les spectro-imageurs, nous avons montré que chaque hauteur de marche détermine une plage de longueurs d'onde à filtrer. La rugosité pourrait impacter les performances de filtrage, cet effet est schématisé dans la Figure 37.

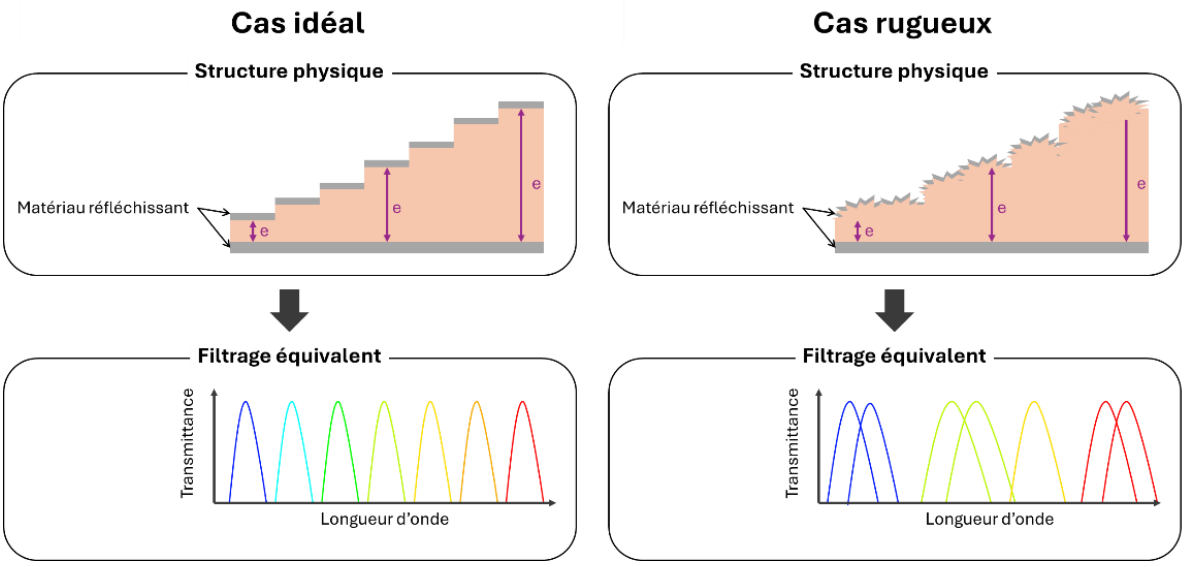


Figure 37. Schéma illustratif de l'effet de la rugosité marches sur la sélection des longueurs d'ondes.

La différence de hauteur entre deux piliers est essentielle pour garantir une sélection précise des longueurs d'onde, comme présenté dans le cas idéal de la Figure 37. Une rugosité excessive pourrait alors compromettre la définition nette de la hauteur de la structure, comme présenté dans le schéma de droite de la Figure 37, altérant ainsi les performances du capteur.

B. Perte de dimensions

Les pertes dimensionnelles sont également un autre défi majeur de la gravure. Pour les procédés de gravure standard, la perte de dimension selon les directions x et y peut entraîner un élargissement, ou un rétrécissement de la largeur des tranchées gravées. Comme établi dans l'introduction de cette partie, dans le cas de la gravure totale de structures tridimensionnelles, les trois directions de l'espace doivent être prises en compte. Les pertes dimensionnelles sont alors à la fois latérales et verticales, et peuvent conduire à des déformations significatives des structures gravées. Ces déformations sont illustrées dans le schéma de la Figure 38 pour la gravure d'une microlentille.

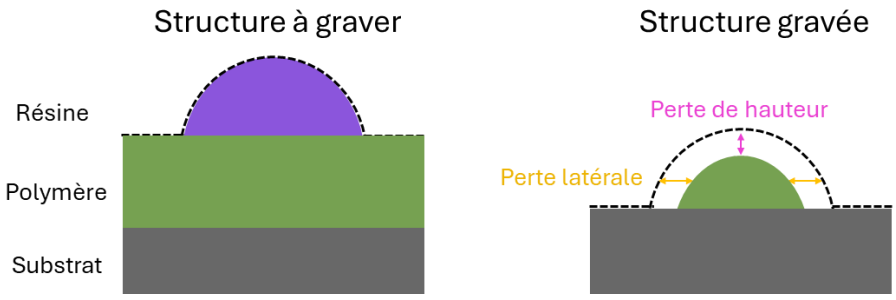


Figure 38. Schéma illustratif de l'effet des pertes dimensionnelles verticales et latérales.

Pour les microlentilles des capteurs d'images, le contrôle des dimensions est primordial. Le diamètre de la microlentille, le rayon de courbure, les pentes des flancs ainsi que la hauteur constituent autant de paramètres influençant directement ses facultés de collection lumineuse. Ces variations peuvent, par exemple, entrainer des signaux parasites en laissant de la lumière mal focalisée, atteindre le photo-détecteur. Pour les structures multi-hauteur utilisées dans les spectro-imageurs, une modification de la hauteur des marches par la gravure peut également entrainer une mauvaise sélection des longueurs d'ondes, comme discuté dans la partie précédente

Deux cas de figure peuvent alors être distingués selon l'objectif souhaité. D'une part, si la structure en résine obtenue après l'étape de photolithographie présente une forme proche du profil cible, alors la gravure doit assurer un transfert fidèle de ces dimensions. D'autre part, si le motif obtenu après photolithographie n'a pas le profil attendu, il est généralement souhaitable que la gravure conduise à une amélioration du profil. Cette amélioration peut par exemple être obtenue en modifiant la hauteur des structures en utilisant des procédés de sélectivité de gravure variables, ou en modifiant la largeur de motif en modulant la passivation latérale lors de la gravure.[90]

On note que la photolithographie peut également être un levier pour assurer l'amélioration des profils obtenus après gravure. En effet, certains défauts dimensionnels induits par la gravure peuvent être anticipés et compensés lors de la préparation du masque. En ajustant les dimensions des structures définies en photolithographie, par exemple en augmentant légèrement leur hauteur initiale, il est possible de compenser des pertes de hauteur qui seraient liées à la gravure, et ainsi de s'assurer que les structures finales respectent la dimension verticale requise. Cette approche est notamment employée dans les travaux de Dawant et al. pour le développement de courbes de calibration.[97]

I.E Objectifs de la thèse

Ce chapitre a permis de présenter le contexte de l'étude du transfert de structures 3D organiques. Il a montré les enjeux industriels de ces travaux et mis en lumière les défis de gravure associés. L'objectif de cette thèse est de répondre à la problématique suivante : ***Lors de la gravure plasma fluorocarbonée de structures 3D en résine dans une couche organique, quels sont les mécanismes physico-chimiques impliqués dans le transfert de forme et la génération de rugosité ?***

À ce jour, ces mécanismes ne sont pas totalement établis dans la littérature scientifique. Les travaux disponibles abordent souvent ce procédé sous un angle applicatif, portant principalement sur l'optimisation de la gravure.[90] Bien que des travaux de simulation poussés proposent des pistes pertinentes, la compréhension des mécanismes reste limitée.[89] Pour tenter de contribuer à combler cette lacune dans l'état de l'art, ce manuscrit est dédié à répondre à la problématique établie par une approche expérimentale. Pour cela, il est structuré autour de deux axes principaux et complémentaires :
→ Le premier axe de ce manuscrit est dédié à **l'étude du procédé de référence fluorocarboné**. Son objectif est de comprendre les mécanismes physico-chimiques en jeu. Pour cela, il est décomposé en trois chapitres :

- Le chapitre 3 étudie la gravure d'échantillons sans motifs. Il permet d'analyser les vitesses de gravure, la composition chimique avant et après gravure, ainsi que la génération de rugosité en l'absence de motifs. Ces résultats constituent une base de connaissance nécessaire à la compréhension du transfert de motifs abordé dans les deux chapitres suivants.
- Le chapitre 4 est dédié à la gravure de motifs, et plus particulièrement à de l'évolution des dimensions des structures 3D au cours de la gravure. L'évolution des dimensions verticales et latérales y est analysée afin de proposer des mécanismes de transfert de forme. Ils sont proposés en s'appuyant, entre autres, sur les résultats de caractérisation chimique du chapitre 3.
- Le chapitre 5 se concentre sur la génération de rugosité lors de la gravure de structures 3D. L'étude de la rugosité sur le haut et les flancs des motifs permet de proposer des hypothèses de mécanismes précis, les résultats sont notamment comparés à la rugosité mesurée sur échantillons sans motifs du chapitre 3.

→ Le deuxième axe de ce manuscrit est dédié à une **étude paramétrique du transfert de forme**. À ce titre, le chapitre 6 aborde l'étude de l'influence de la puissance des sources RF sur le transfert de structures 3D. Ces travaux permettent notamment de proposer des hypothèses de régimes de passivation.

Pour finir, ce manuscrit s'achève sur une conclusion générale synthétisant ces travaux. Elle ouvre également des perspectives en termes d'optimisation, et présente les résultats préliminaires de gravure de microlentilles dans une couche d'oxyde.

Afin de mener ces différentes études, le chapitre suivant présente les dispositifs expérimentaux mis en œuvre dans le cadre de cette thèse. Il présente en particulier les protocoles de fabrication et de caractérisation utilisés.

I.F Table des figures

Figure 1. Schéma simplifié de l'effet photoélectrique interne. 22
Figure 2. Schéma du fonctionnement d'une photodiode à jonction P-N. 23
Figure 3. Schéma de la colorisation d'une image à l'aide d'une grille matrice de Bayer. 23
Figure 4. Formule de l'efficacité quantique en fonction de la sensibilité. 25
Figure 5. Schéma de la focalisation de la lumière sur les photodiodes avec microlentilles (droite) et sans microlentilles (gauche). 25
Figure 6. Schéma des deux principaux types de diaphotie : diaphotie optique (gauche) et diaphotie électrique (droite). 26
Figure 7. Schéma simplifié des réflexions dans une cavité de Fabry-Perot à partir d'une onde incidente. Extrait de [44]. 27
Figure 8. Représentation visuelle du principe de fonctionnement d'un spectromètre interférométrique basé sur une architecture multi-hauteurs.[45] 28
Figure 9. Schéma de l'utilisation de marches de hauteur variables pour le filtrage spectral. Adapté de Williams et al.[47] 29
Figure 10. Schéma simplifié d'un système multi-hauteurs formant des cavités de Fabry-Perot avec des structures microlentilles. Traduit et adapté de [45]. 29
Figure 11. Schéma simplifié des étapes de fabrication d'une microlentille en polymère. 30
Figure 12. Schéma des étapes générales de photolithographie. 31
Figure 13. Évolution de la taille de motif et de la longueur d'onde utilisée au cours du temps. Traduit de [50]. 32
Figure 14. Schéma de la photolithographie multiple à dose variable pour la formation de marches de hauteurs variables. 33
Figure 15. Schéma simplifié de la fabrication de microlentilles par fluage thermique. 34
Figure 16. Schéma du principe de la lithographie par écriture directe pour une résine négative. 35
Figure 17. Schéma de comparaison entre la photolithographie standard et grayscale pour une résine positive. 36
Figure 18. Illustration des trois types de courbes de contrastes présentant la hauteur de résine résultante (après développement) en fonction de la dose reçue. Schéma adapté de [64]. 37
Figure 19. Schématisation de la sous résolution du masque grayscale. 38
Figure 20. A) Schéma de l'exposition grayscale d'une microlentille présentant la position schématisée de l'image aérienne. B) Schémas des étapes de l'exposition schématisées figure A. Adapté et extraits de [64]. 39
Figure 21. Épaisseur de la résine consommée après développement en fonction de la transmission du masque grayscale pour différents temps d'exposition, extraits de [66]. 40
Figure 22. Régimes de fonctionnement de différents types de plasmas. Adapté et traduit de [73]. 41
Figure 23. Illustration simplifiée des espèces actives dans un plasma de gravure. Schéma adapté de [75]. 42
Figure 24. Schéma et équations réactionnelles des collisions inélastiques entre un électron et une molécule AB du plasma. Gauche : ionisation, droite : dissociation moléculaire. 43
Figure 25. Schéma du principe de la gravure plasma, et tableau représentant les contributions physico-chimiques des neutres et des ions pour chaque étape représentée. Adapté de [77]. 44
Figure 26. Schéma comparatif d'un procédé de gravure isotrope et anisotrope. 45
Figure 27. Schéma des mécanismes de gravure responsables de l'anisotropie de gravure. 45
Figure 28. Schéma du rôle des ions dans la formation de la passivation des flancs. 46
Figure 29. Équation de la sélectivité d'un matériau A sur B, et schéma de la norme associée. 47
Figure 30. Comparaison d'une gravure standard et d'un transfert total de structure. 47
Figure 31. Schéma simplifié rappelant les étapes de fabrication d'une microlentille en polymère. 48

Figure 32. Représentation atomique simplifiée d'une section de chaîne du polyacétylène. Extrait de [78]. 48
Figure 33. Structure chimique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)[84] et du SU-8[85].....49
Figure 34. Schéma de l'amélioration de l'anisotropie par la passivation des flancs en présence d'un masque résistant à la gravure (non organique ici). 50
Figure 35. Effet de l'ajout de diazote dans un plasma de dioxygène pour la gravure d'un polymère à faible constante diélectrique (SILK, Siloxane-based Low-k Dielectric) avec un masque d'oxyde de silicium (SiO_2).[84] 51
Figure 36. Schéma simplifié du transfert total de structures 3D pour une structure multi-hauteur et une microlentille. 53
Figure 37. Schéma illustratif de l'effet de la rugosité marches sur la sélection des longueurs d'ondes. .54
Figure 38. Schéma illustratif de l'effet des pertes dimensionnelles verticales et latérales. 55
Figure 39. Images MEB de microlentilles avant et après gravure. Comparaison des procédés O_2/N_2, H_2/N_2 et CF4. Paramètres du MEB : tension 600V, courant 50µA et field of view : 10x10µ. 65

I.G Références

[1] « IRDS™ 2022: More than Moore - IEEE IRDS™ ». Consulté le: 28 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://irds.ieee.org/editions/2022/irds%E2%84%A2-2022-more-than-moore

[2] K. Priyadarshi, « The Evolution of Transistors: From PLANAR MOSFETs to FINFETs to NANOSHEET FETs », techovedas. Consulté le: 28 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://techovedas.com/exploring-the-evolution-of-transistors-from-planar-mosfets-to-finfet-to-nanosheet-fet/

[3] S. Akbar, E. Imhoff, et F. Kub, « Gray-scale lithography of photosensitive polyimide and its graphitization », présenté à Advanced Lithography, Q. Lin, Éd., San Jose, CA, mars 2007, p. 65191I. doi: 10.1117/12.711167.

[4] S. Barr, E. W. Hill, et A. Bayat, « Development, fabrication and evaluation of a novel biomimetic human breast tissue derived breast implant surface », *Acta Biomater.*, vol. 49, p. 260-271, 2017, doi: 10.1016/j.actbio.2016.11.052.

[5] T. Mortelmans, D. Kazazis, C. Padeste, P. Berger, X. Li, et Y. Ekinci, « Poly(methyl methacrylate)-Based Nanofluidic Device for Rapid and Multiplexed Serological Antibody Detection of SARS-CoV-2 », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, nº 1, p. 517-526, 2022, doi: 10.1021/acsanm.1c03309.

[6] A. L. Schawlow et C. H. Townes, « Infrared and Optical Masers », *Phys. Rev.*, vol. 112, nº 6, p. 1940-1949, déc. 1958, doi: 10.1103/PhysRev.112.1940.

[7] « Nobel Prize in Physics 1964 », NobelPrize.org. Consulté le: 28 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1964/summary/

[8] « Optoelectronics Market Size, Share & Growth | Forecast [2030] ». Consulté le: 28 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.fortunebusinessinsights.com/optoelectronics-market-108775

[9] « Optoelectronics Market Size | Mordor Intelligence ». Consulté le: 28 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/optoelectronics-market

[10] « Chips Act | Shaping Europe's digital future ». Consulté le: 18 novembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://digital-strategy.ec.europa.eu/en/factpages/chips-act

[11] M. Lemaitre, « Photonic Integrated Circuits (PICs): transforming industries from data centers to quantum computing », Yole Group. Consulté le: 28 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.yolegroup.com/strategy-insights/photonic-integrated-circuits-pics-transforming-industries-from-data-centers-to-quantum-computing/

[12] M. A. Butt, B. Janaszek, et R. Piramidowicz, « Lighting the way forward: The bright future of photonic integrated circuits », *Sens. Int.*, vol. 6, p. 100326, janv. 2025, doi: 10.1016/j.sintl.2025.100326.

[13] « Yole Group - Follow the latest trend news in the Semiconductor Industry », Yole Group. Consulté le: 28 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.yolegroup.com/articles/

[14] T. Boucard, « We are only scratching the surface of potential of optoelectronics - Industry trends », Yole Group. Consulté le: 28 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.yolegroup.com/strategy-insights/we-are-only-scratching-the-surface-of-potential-of-optoelectronics-industry-trends/

[15] « Yole Intelligence - Imaging for Automotive 2024 », Yole Group. Consulté le: 1 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.yolegroup.com/product/report/imaging-for-automotive-2024/

[16] « Status of the CMOS Image Sensor Industry 2024 », Yole Group. Consulté le: 1 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.yolegroup.com/product/report/status-of-the-cmos-image-sensor-industry-2024/

[17] « Fabry-Pérot's interferometer (1898) ». Consulté le: 6 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.horiba.com/fra/scientific/resources/jobin-yvon-history-200-years-of-optical-innovation/instrumentation-1882-1930/fabry-perots-interferometer-1898/

[18] N. Gerges, C. Petit-Etienne, M. Panabière, J. Boussey, Y. Ferrec, et C. Gourgon, « Optimized ultraviolet grayscale process for high vertical resolution applied to spectral imagers », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 39, nº 6, p. 062602, déc. 2021, doi: 10.1116/6.0001273.
[19] M. Colovic *et al.*, « Hyperspectral Vegetation Indices to Assess Water and Nitrogen Status of Sweet Maize Crop », *Agronomy*, vol. 12, nº 9, Art. nº 9, sept. 2022, doi: 10.3390/agronomy12092181.
[20] « Pandora (satellite) », *Wikipédia*. 28 février 2025. Consulté le: 6 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Pandora_(satellite)&oldid=223460735
[21] « Niépce et l'invention de la photographie », Nicéphore Niépce's House Museum. Consulté le: 28 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://photo-museum.org/fr/niepce-invention-photographie/
[22] M. Pukala, « What is Photodiode - How does a photodiode work - 911electronic.com », 911 Electronic. Consulté le: 2 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://911electronic.com/what-is-photodiode-how-does-a-photodiode-works/
[23] T. Agarwal, « Photodiode : Construction, Types, Working & Its Applications », ElProCus - Electronic Projects for Engineering Students. Consulté le: 2 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.elprocus.com/photodiode-working-principle-applications/
[24] P. Slangen, N. Long, et P. Picart, « Imagerie numérique ultrarapide », in *Techniques de l'Ingénieur - Mesures - Analyses Mesures mécaniques et dimensionnelles - Métrologie par imagerie et microscopie*, Techniques de l'ingénieur, 2016, p. Réf : R6733 v1. Consulté le: 5 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02096839
[25] G. Sicard, « CMOS Image Sensors », 1 juillet 2020.
[26] L. C. P. Gouveia et B. Choubey, « Advances on CMOS image sensors », *Sens. Rev.*, vol. 36, nº 3, Art. nº 3, 2016, doi: 10.1108/SR-11-2015-0189.
[27] « Moto X : précisions sur le Clear Pixel », GAMERGEN.COM. Consulté le: 1 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://gamergen.com/actualites/moto-precisions-clear-pixel-capteur-omnivison-122667-1
[28] « X-Trans CMOS | FUJIFILM X Series & GFX - France ». Consulté le: 4 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.fujifilm-x.com/fr-fr/products/x-trans-cmos/
[29] A. Rush et P. Hubel, « X3 Sensor Characteristics », *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, vol. 66, nº 1, p. 57-60, 2003, doi: 10.11454/photogrst1964.66.57.
[30] J. Vaillant, « L'optique pour les pixels des capteurs d'images CMOS », HDR, UGA (Université Grenoble Alpes), 2017. Consulté le: 4 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/tel-02119299
[31] T. Estruch, « Comment fonctionnent les capteurs CCD et CMOS ? », *Photoniques*, nº 79, Art. nº 79, nov. 2015, doi: 10.1051/photon/20157939.
[32] E. R. Fossum, « CMOS image sensors: electronic camera-on-a-chip », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 44, nº 10, Art. nº 10, 1997, doi: 10.1109/16.628824.
[33] M. Bigas, E. Cabruja, J. Forest, et J. Salvi, « Review of CMOS image sensors », *Microelectron. J.*, vol. 37, nº 5, p. 433-451, mai 2006, doi: 10.1016/j.mejo.2005.07.002.
[34] J. Carroll, « Sony finally comments on CCD image sensor discontinuation news », Vision Systems Design. Consulté le: 8 février 2026. [En ligne]. Disponible sur: https://www.vision-systems.com/cameras-accessories/image-sensors/article/16740993/sony-finally-comments-on-ccd-image-sensor-discontinuation-news
[35] « Efficacité quantique », *Wikipédia*. 26 octobre 2024. Consulté le: 4 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Efficacit%C3%A9_quantique&oldid=219774955
[36] Ph. Nussbaum, R. Völkel, H. P. Herzig, M. Eisner, et S. Haselbeck, « Design, fabrication and testing of microlens arrays for sensors and microsystems », *Pure Appl. Opt. Print Ed. U. K.*, vol. 6, nº 6, Art. nº 6, 1997, doi: 10.1088/0963-9659/6/6/004.

[37] Shou-Gwo Wuu *et al.*, « A high performance active pixel sensor with 0.18um CMOS color imager technology », in *International Electron Devices Meeting. Technical Digest (Cat. No.01CH37224)*, Washington, DC, USA: IEEE, 2001, p. 24.3.1-24.3.4. doi: 10.1109/IEDM.2001.979567.
[38] F. X, « Quand est-ce trop petit ? – Une discussion de détails | Récits Série X | FUJIFILM X Series & GFX - France ». Consulté le: 4 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.fujifilm-x.com/fr-fr/stories/quand-est-ce-trop-petit-une-discussion-de-d-tails/
[39] A. Tournier *et al.*, « Pixel-to-Pixel isolation by Deep Trench technology: Application to CMOS Image Sensor », in *R05*, Hokkaido, Japan, juin 2011. Consulté le: 4 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://imagesensors.org/Past%20Workshops/2011%20Workshop/2011%20Papers/R05_Tournier_Isolation.pdf
[40] Y. Kitamura *et al.*, « Suppression of crosstalk by using backside deep trench isolation for 1.12μm backside illuminated CMOS image sensor », in *2012 International Electron Devices Meeting*, déc. 2012, p. 24.2.1-24.2.4. doi: 10.1109/IEDM.2012.6479093.
[41] F. Bardonnet, « Etude de l'amélioration des performances optiques des capteurs d'images CMOS dans le proche infrarouge ».
[42] C. Fossati, O. Gagliano, M. Commandre, et B. Dunne, « Microlens design for CMOS image sensor », présenté à Optical Systems Design 2005, L. Mazuray et R. Wartmann, Éd., Jena, Germany, sept. 2005, p. 596229. doi: 10.1117/12.624778.
[43] « Interference filter », *Wikipedia*. 11 mai 2024. Consulté le: 6 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Interference_filter&oldid=1223328087
[44] Logeais, « Document de cours CPGE - Interféromètre de Fabry-Perot ». Consulté le: 24 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://cpge-paradise.com/MP4Phys/Doc%20cours/Fabry.pdf
[45] D. Picone, S. Gousset, M. Dalla Mura, Y. Ferrec, et E. le Coarer, « Interferometer response characterization algorithm for multi-aperture Fabry-Perot imaging spectrometers », *Opt. Express*, vol. 31, nº 14, p. 23066, juill. 2023, doi: 10.1364/OE.491698.
[46] A. T. R. Ingvaldsen, « An Imaging Spectrometer using an Acousto-Optic Tunable Filter », Master thesis, Institutt for teknisk kybernetikk, 2012. Consulté le: 6 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/260699
[47] C. Williams, G. S. D. Gordon, T. D. Wilkinson, et S. E. Bohndiek, « Grayscale-to-Color: Scalable Fabrication of Custom Multispectral Filter Arrays », *ACS Photonics*, vol. 6, nº 12, Art. nº 12, 2019, doi: 10.1021/acsphotonics.9b01196.
[48] A. Senefelder, *Senefelder on Lithography: The Classic 1819 Treatise*. Courier Corporation, 2013.
[49] E. M. Sebastian, S. K. Jain, R. Purohit, S. K. Dhakad, et R. S. Rana, « Nanolithography and its current advancements », *Mater. Today Proc.*, vol. 26, p. 2351-2356, janv. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.505.
[50] N. Fu, Y. Liu, X. Ma, Z. Chen, et HiSilicon Technologies Co, ., Ltd, Shanghai, China 201206, « EUV Lithography: State-of-the-Art Review », *J. Microelectron. Manuf.*, vol. 2, nº 2, p. 1-6, 2019, doi: 10.33079/jomm.19020202.
[51] « 5 things you should know about High NA in EUV », ASML. Consulté le: 11 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.asml.com/en/news/stories/2024/5-things-high-na-euv
[52] « (PDF) 3D-Microstructure Fabrication by Using Energy Dose Variation Lithography Technique », in *ResearchGate*, Consulté le: 7 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/256381335_3D-Microstructure_Fabrication_by_Using_Energy_Dose_Variation_Lithography_Technique
[53] Z.-J. Lian, S.-Y. Hung, M.-H. Shen, et H. Yang, « Rapid fabrication of semiellipsoid microlens using thermal reflow with two different photoresists », *Microelectron. Eng.*, vol. 115, p. 46-50, mars 2014, doi: 10.1016/j.mee.2013.10.025.
[54] S. Bérard-Bergery *et al.*, « 3D resist reflow compact model for imagers microlens shape optimization », in *Design-Process-Technology Co-optimization for Manufacturability XIII*, SPIE, mars 2019, p. 95-114. doi: 10.1117/12.2514922.

[55] T. Leveder, S. Landis, et L. Davoust, « Reflow dynamics of thin patterned viscous films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, nº 1, p. 013107, janv. 2008, doi: 10.1063/1.2828986.
[56] Vitaly Domnenko, Eun-Soo Jeong, Sang Yil Chang, et Juergen Preuninger, « Predictive Modeling of Thermal Reflow Process for Photosensitive Polyimide », présenté à The 21st International Meeting on Information Display (IMID 2021), Séoul, août 2021. Consulté le: 10 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/354223888_Predictive_Modeling_of_Thermal_Reflow_Process_for_Photosensitive_Polyimide
[57] H. C. Pfeiffer, « Direct write electron beam lithography: a historical overview », in *Photomask Technology 2010*, SPIE, sept. 2010, p. 367-372. doi: 10.1117/12.868477.
[58] B. A. Grzybowski, R. Haag, N. Bowden, et G. M. Whitesides, « Generation of Micrometer-Sized Patterns for Microanalytical Applications Using a Laser Direct-Write Method and Microcontact Printing », *Anal. Chem.*, vol. 70, nº 22, p. 4645-4652, nov. 1998, doi: 10.1021/ac9807621.
[59] « Maskless Laser Lithography », Heidelberg Instruments. Consulté le: 10 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://heidelberg-instruments.com/core-technologies/maskless-laser-lithography/
[60] V. Grigaliūnas *et al.*, « Microlens fabrication by 3D electron beam lithography combined with thermal reflow technique », *Microelectron. Eng.*, vol. 164, p. 23-29, oct. 2016, doi: 10.1016/j.mee.2016.07.003.
[61] S. Luan, F. Peng, G. Zheng, C. Gui, Y. Song, et S. Liu, « High-speed, large-area and high-precision fabrication of aspheric micro-lens array based on 12-bit direct laser writing lithography », *Light Adv. Manuf.*, vol. 3, nº 4, p. 676-686, déc. 2022, doi: 10.37188/lam.2022.047.
[62] « NanoFrazor », Heidelberg Instruments. Consulté le: 7 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://heidelberg-instruments.com/product/nanofrazor/
[63] J. Sheats *et al.*, « Patterning processes with thermally decomposable polymers », in *Novel Patterning Technologies 2024*, SPIE, avr. 2024, p. 218-223. doi: 10.1117/12.3012601.
[64] P. Chevalier, « Etude d'une méthode de micro-fabrication 3D pour des applications microlentilles d'imageurs », Theses, Université Grenoble Alpes, 2021. Consulté le: 9 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03291995
[65] Lance Mosher, C.M. Waits, Brian Morgan, et Reza Ghodssi, « Double-Exposure Grayscale Photolithography », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 18(2):308-315, mai 2009, doi: 10.1109/JMEMS.2008.2011703.
[66] Y. Oppliger, P. Sixt, J. M. Stauffer, J. M. Mayor, P. Regnault, et G. Voirin, « One-step 3D shaping using a gray-tone mask for optical and microelectronic applications », *Microelectron. Eng.*, vol. 23, nº 1-4, p. 449-454, janv. 1994, doi: 10.1016/0167-9317(94)90193-7.
[67] P. Chevalier *et al.*, « Beyond contrast curve approach: a grayscale model applied to sub-5µm patterns », in *Novel Patterning Technologies for Semiconductors, MEMS/NEMS, and MOEMS 2019*, E. M. Panning et M. I. Sanchez, Éd., San Jose, United States: SPIE, mars 2019, p. 49. doi: 10.1117/12.2514234.
[68] J. D. Byers, M. D. Smith, et C. A. Mack, « 3D lumped parameter model for lithographic simulations », présenté à SPIE's 27th Annual International Symposium on Microlithography, A. Yen, Éd., Santa Clara, CA, juill. 2002, p. 125. doi: 10.1117/12.474490.
[69] C. Pierre, P. Quéméré, S. Berard-Bergery, J.-B. Henry, B. Charlotte, et J. Vaillant, « Rigorous Model-Based Mask Data Preparation Algorithm Applied to Grayscale Lithography for the Patterning at the Micrometer Scale », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. PP, p. 1-14, mars 2021, doi: 10.1109/JMEMS.2021.3067475.
[70] G. Belot, A. Fay, E. Sungauer, U. Palanchoke, S. Berard-Bergery, et C. Gourgon, « Rethinking Mask Strategies For High Vertical Resolution Grayscale Lithography ».
[71] M. Moreau, J.-B. Henry, et S. Bonnet, « A deep learning workflow to generate free-form masks for grayscale lithography », in *DTCO and Computational Patterning III*, N. V. Lafferty et H. Grunes, Éd., San Jose, United States: SPIE, avr. 2024, p. 32. doi: 10.1117/12.3009759.

[72] C. Vallee, « ALD assistée par plasma (PEALD) », *Innov. Technol.*, oct. 2016, doi: 10.51257/a-v1-re260.
[73] J. R. Roth, *Industrial plasma engineering. 1: Principles*, Repr. Bristol: Institute of Physics, 2003.
[74] Lieberman et Lichtenberg, « Introduction », in *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, p. 1-22. doi: 10.1002/0471724254.ch1.
[75] S. Lecré, « Gravure de contacts en gaz pulsés en chimie fluorocarbonée », Grenoble, 2023.
[76] J. W. Coburn et H. F. Winters, « Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching », *J. Appl. Phys.*, vol. 50, nº 5, p. 3189-3196, mai 1979, doi: 10.1063/1.326355.
[77] S. Ruel, « Développement d'un procédé de gravure par plasma pour les transistors de puissance à base de matériaux III-N (GaN) », CEA Leti, Rapport de stage de fin d'étude (Confidentiel), 2018.
[78] « Polymer », *Wikipedia*. 7 février 2025. Consulté le: 15 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Polymer&oldid=1274436606
[79] « SU-8 (polymère) », *Wikipédia*. 14 février 2025. Consulté le: 15 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=SU-8_(polym%C3%A8re)&oldid=223019616
[80] « Polyméthacrylate de méthyle », *Wikipédia*. 20 décembre 2024. Consulté le: 15 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Polym%C3%A9thacrylate_de_m%C3%A9thyle&oldid=221317301
[81] « Photoresist », *Wikipedia*. 22 février 2025. Consulté le: 15 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Photoresist&oldid=1277042242
[82] V. Hody *et al.*, « Modification of Hexatriacontane by O 2 –N 2 Microwave Post-Discharges », *Plasma Chem. Plasma Process. - PLASMA CHEM PLASMA PROCESS*, vol. 26, p. 251-266, juin 2006, doi: 10.1007/s11090-006-9017-3.
[83] A. Bès, M. Koo, T. L. Phan, A. Lacoste, et J. Pelletier, « Oxygen plasma etching of hydrocarbon-like polymers: Part I Modeling », *Plasma Process. Polym.*, vol. 15, nº 8, p. 1800038, 2018, doi: 10.1002/ppap.201800038.
[84] D. Fuard, « Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub-0. 1 um », These de doctorat, Orléans, 2003. Consulté le: 14 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.fr/2003ORLE2061
[85] K. A. Pears *et al.*, « Carbon hard masks for etching sub-90 nm structures », *Microelectron. Eng.*, vol. 81, nº 1, p. 156-161, juill. 2005, doi: 10.1016/j.mee.2005.05.002.
[86] O. R. Bengoetxea, « Development and characterization of plasma etching processes for the dimensional control and LWR issues during High-k Metal gate stack patterning for 14FDSOI technologies », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2016. Consulté le: 23 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01285187
[87] M. Pons, J. Pelletier, et O. Joubert, « Anisotropic etching of polymers in SO2/O2 plasmas: Hypotheses on surface mechanisms », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, nº 9, p. 4709-4715, mai 1994, doi: 10.1063/1.355924.
[88] H. Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori, et T. Goto, « Behavior of atomic radicals and their effects on organic low dielectric constant film etching in high density N2/H2 and N2/NH3 plasmas », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, nº 5, p. 2615-2621, mars 2002, doi: 10.1063/1.1435825.
[89] P. Ducluzaux, « Simulation 3D de procédés de gravure par plasma réactif : application à la gravure de microlentilles en résine en chimie CF4 », thesis, Université Grenoble Alpes, 2024. Consulté le: 17 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.fr/s268464
[90] D. Ristoiu, F. Leverd, E. Mortini, et J.-L. Huguenin, « A DOE study of plasma etched microlens shape for CMOS image sensors », présenté à Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2020. doi: 10.1117/12.2551857.
[91] G. S. Oehrlein et H. L. Williams, « Silicon etching mechanisms in a CF4/H2 glow discharge », *J. Appl. Phys.*, vol. 62, nº 2, p. 662-672, juill. 1987, doi: 10.1063/1.339766.

[92] D. Zhang et M. J. Kushner, « Surface kinetics and plasma equipment model for Si etching by fluorocarbon plasmas », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, nº 3, p. 1060-1069, févr. 2000, doi: 10.1063/1.371980.
[93] J. J. Végh, D. Humbird, et D. B. Graves, « Silicon etch by fluorocarbon and argon plasmas in the presence of fluorocarbon films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 23, nº 6, p. 1598-1604, oct. 2005, doi: 10.1116/1.2049304.
[94] S. Engelmann *et al.*, « Dependence of photoresist surface modifications during plasma-based pattern transfer on choice of feedgas composition: Comparison of C4F8- and CF4-based discharges », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 27, nº 3, p. 1165-1179, mai 2009, doi: 10.1116/1.3137012.
[95] D. Zhang, S. Rauf, T. G. Sparks, et P. L. G. Ventzek, « Integrated equipment-feature modeling investigation of fluorocarbon plasma etching of SiO2 and photoresist », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 21, nº 2, p. 828-836, mars 2003, doi: 10.1116/1.1562637.
[96] W.-H. Lo *et al.*, « A Microlens Reactive Ion Etching Process Study on CMOS Image Sensor », présenté à e-Manufacturing and Design Collaboration Symposium 2018, eMDC 2018 - Proceedings, 2018.
[97] R. Dawant, S. Ecoffey, et D. Drouin, « Multiple material stack grayscale patterning using electron-beam lithography and a single plasma etching step », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 40, nº 6, p. 062603, déc. 2022, doi: 10.1116/6.0002116.

Annexe A : Choix du procédé de référence

Cette annexe propose de présenter succinctement les motivations du choix du réactif de référence. Ce dernier a été déterminé en comparant trois procédés disponibles sur l'équipement utilisé dans cette thèse, respectivement à base de O_2/N_2, de H_2/N_2, et de CF_4. Leur performance pour la gravure de structures 3D a été évaluée en gravant des microlentilles dans la couche de polymère. Le temps de gravure a été calculé pour graver l'intégralité du polymère non photosensible entre les lentilles, exposant ainsi le silicium sous-jacent.

La Figure 39 présente les images microscopie électronique à balayage (MEB) des microlentilles avant et après gravure pour chacun de ces procédés.

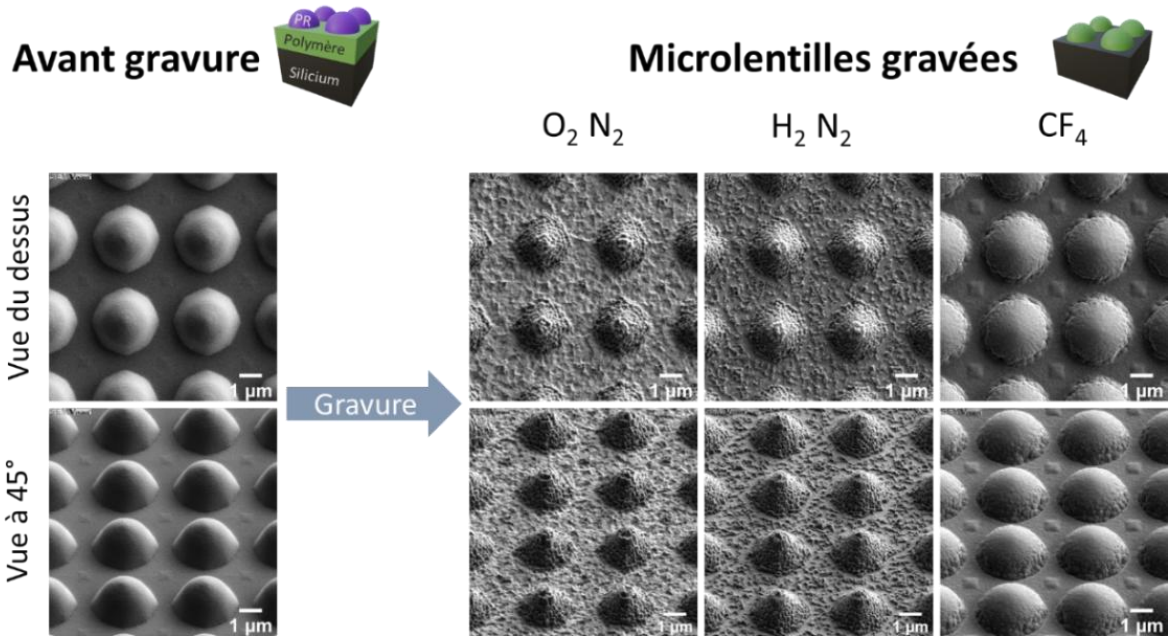


Figure 39. Images MEB de microlentilles avant et après gravure. Comparaison des procédés O_2/N_2, H_2/N_2 et CF4. Paramètres du MEB : tension 600V, courant 50µA et field of view : 10x10µ.

Ces images montrent une similarité forte entre les performances des procédés O_2N_2 et H_2N_2. On observe une importante perte de dimensions ainsi qu'une génération de rugosité significative, que ce soit au niveau des lentilles ou entre elles. En revanche, le procédé à base de CF_4 présente de bien meilleurs résultats morphologiques avec une conservation de la forme générale de la microlentille. Bien que plus faible, il entraine tout de même la formation d'une rugosité significative sur le bord de la lentille, ce point est étudié en détail dans le chapitre 4.

a encouragé le choix de ce réactif pour le procédé de référence de cette thèse.

Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale : structuration 3D, équipements et techniques de caractérisation

Introduction du chapitre

Ce deuxième chapitre est dédié à la méthodologie expérimentale mise en œuvre dans cette thèse. L'objectif est de fournir l'ensemble des éléments nécessaires à la compréhension et à la reproductibilité des résultats présentés dans la suite de ce manuscrit.

Dans un premier temps, la structuration 3D des échantillons est décrite grâce à la présentation des paramètres de photolithographie, des motifs étudiés et des conditions de gravure.

Dans un second temps, les différentes techniques de caractérisation sont présentées, en détaillant à la fois leur principe de fonctionnement et les protocoles expérimentaux employés.

Sommaire du chapitre 2

II. Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale : structuration 3D, équipements et techniques de caractérisation 53

II.A Protocole expérimental de structuration 3D 56

II.A.1 Lithographie : conditions de procédé et présentation des échantillons 57

II.A.1.1 Échantillons plans sans motifs 59

II.A.1.2 Échantillons comprenant des structures 3D 65

II.A.2 Équipement de gravure 75

II.A.2.1 Présentation du réacteur de gravure 75

II.A.2.2 Conditions expérimentales et procédé de référence 77

II.A.2.3 Gravure progressive : nomenclature et limitations 79

II.B Techniques de caractérisation et protocole associé 80

II.B.1 Caractérisations physiques 80

II.B.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 80

II.B.1.2 Microscopie à force atomique (*AFM*) 83

II.B.1.3 Ellipsométrie 87

II.B.2 Caractérisations chimiques 89

II.B.2.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (*XPS*) 89

II.B.2.2 Spectrométrie de masse à temps de vol (*TOF-SIMS*) 94

II.B.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (*FTIR*) 96

II.C Table des figures 98

II.D Références 99

Annexe A : Images BSE de microlentilles non gravées 102

Annexe B : Incertitude combinée du rapport F/C calculé à partir de résultats XPS 102

II.A Protocole expérimental de structuration 3D

La première partie de ce chapitre est consacrée au protocole expérimental de structuration 3D. L'ordre chronologique du procédé est suivi : on présente d'abord l'élaboration des différents échantillons utilisés, la présentation des structures 3D étudiées, et enfin, le transfert de forme par gravure plasma.

II.A.1 Lithographie : conditions de procédé et présentation des échantillons

L'empilement d'intérêt initial (avant gravure) de cette thèse est constitué d'un substrat en silicium de 300 mm de diamètre, recouvert d'une couche de polymère non photosensible, elle-même recouverte d'une structure 3D de résine photosensible. La résine employée est une résine grayscale adaptée aux procédés 365 nm. Le polymère est une couche organique. Leur composition n'a pas été communiquée par le fabricant pour des raisons de confidentialité, l'étude de leur composition est détaillée dans le chapitre 3. On rappelle que d'un point de vue strictement chimique, les deux couches peuvent être qualifiées de polymères. La nomenclature suivante a été adoptée dans ce manuscrit pour lever toute ambiguïté : le terme « résine » désigne le polymère photosensible, tandis que le terme « polymère » fait référence à la couche de transfert non photosensible.

Pour les différentes études de gravure menées dans le cadre de cette thèse, différents échantillons sont utilisés, ils sont schématisés dans la Figure 40.

Type d'échantillon	Schéma et épaisseurs	Utilisation typique dans ce manuscrit
Échantillons sans motifs constitués d'une couche simple (résine ou polymère)	Résine 1.4µm / Substat Silicium Polymère 1.6µm / Substat Silicium	Mesure des vitesses de gravure Caractérisations chimiques (XPS, FTIR et TOF-SIMS) Mesures de rugosité AFM 2D
Échantillons sans motifs présentant un empilement de résine sur polymère	Résine 1.4µm / Polymère 1.6µm / Substat Silicium	
Échantillons avec motifs 3D structurés sur une couche de polymère (exemple de microlentilles)	1.3µm / Polymère 1.6µm / Silicium	Études morphologiques : MEB & AFM 3D

Figure 40. Tableau synthétisant les différents échantillons étudiés.

Les procédés de fabrication de ces échantillons ont été développés et optimisés au LETI par l'équipe de photolithographie. Quelques-uns de ces résultats ont notamment été présentés lors de la conférence SPIE en 2019.[1] Des études internes plus récentes, réalisées dans le cadre du stage de Félice Bonnin Henique, ont également permis d'approfondir notre connaissance des résines grayscale.[2] Bien que ces développements constituent un prérequis essentiel à la réalisation des échantillons d'intérêt, ce manuscrit étant dédié à l'étude de la gravure, ils ne sont pas détaillés ici. Cette section vise exclusivement à assurer la reproductibilité des échantillons, elle se limite ainsi à présenter les paramètres expérimentaux utilisés.

II.A.1.1 Échantillons plans sans motifs

Dans un premier temps, on considère les échantillons plans sans motifs. On en étudie deux types dans ces travaux, comme présenté dans le tableau de la Figure 40. D'une part, les échantillons constitués d'une couche simple de résine ou de polymère, et, d'autre part, les échantillons constitués d'un empilement de résine sur polymère. La réalisation de ces deux types d'échantillons est résumée dans cette partie.

Tout d'abord, on présente les échantillons constitués d'une couche simple de résine. Les étapes de fabrication sont réalisées en suivant l'enchainement schématisé dans la Figure 41.

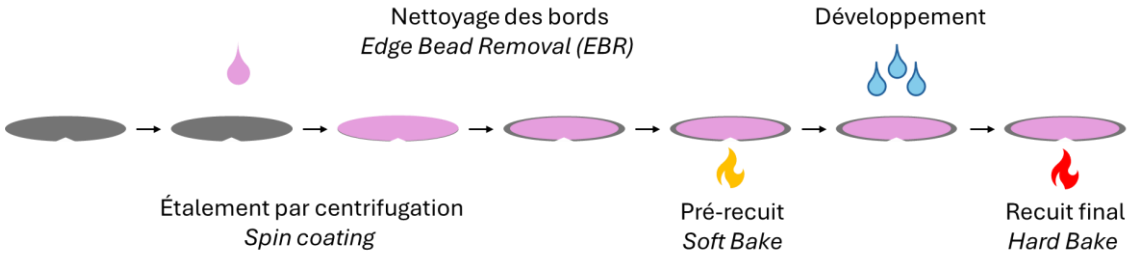


Figure 41. Schéma simplifié des étapes typiques de fabrication d'échantillons de résine sans motifs.

Dans un premier temps, l'étalement de la résine est réalisé par centrifugation (*spin coating*). L'épaisseur de la couche est contrôlée en modulant le nombre de rotations par minute (rpm) en suivant des courbes appelées « spins curves ». Puis, les bords sont nettoyés pour éviter des phénomènes de décollement de la couche dus à des problèmes d'adhérence, ou que les pinces d'autres équipements ne soient contaminées par des particules de résine. Un premier recuit (*soft bake*) est ensuite réalisé pour évaporer les solvants de la résine. Il est réalisé à 90 degrés pendant 90 secondes. Puis, une étape de développement est réalisée pour que cette couche soit représentative des échantillons avec motifs. Ce développement d'une minute est réalisé à l'aide d'une solution de TetraMethylAmmonium Hydroxide (TMAH) concentrée à 1,1%. Enfin, une étape de recuit final (*hard bake*) permet de stabiliser la structure en évaporant les traces de cette solution. Pour la résine, cette étape de recuit finale est constituée de deux recuits, la température du premier recuit étant inférieure à celle du deuxième.

Pour l'échantillon constitué d'une couche simple de polymère, ces mêmes étapes sont réalisées, à l'exception de l'étape de développement. Toutefois, ces matériaux étant différents, les paramètres de chacun de ces procédés ne sont pas exactement les mêmes. Ainsi, pour le polymère, la vitesse de rotation et les températures des recuits sont différentes.

Enfin, les échantillons constitués d'un empilement de résine sur polymère suivent également des étapes similaires, le polymère est d'abord étalé, suivant les étapes décrites ci-dessus, puis la résine est étalée par-dessus suivant également les mêmes étapes présentées.

Ces procédés sont réalisés à l'aide de la piste de photolithographie Lithius PRO commercialisé par Tokyo Electron Limited.[3] En combinant des modules dédiés à l'étalement, au recuit et au développement, elle permet d'assurer un temps minimal et contrôlé entre ces différentes étapes. On rappelle que la caractérisation de ces échantillons n'est pas présentée ici, elle est analysée dans le chapitre 3.

II.A.1.2 Échantillons comprenant des structures 3D

Dans un second temps on considère les échantillons comprenant des structures 3D, comme introduit dans le schéma de la Figure 40. Ils obtenus par photolithographie grayscale. Dans cette section, on présente les paramètres expérimentaux employés, avant de présenter les structures d'intérêt obtenues.

A. Photolithographie grayscale : méthode expérimentale

Pour la fabrication de ces échantillons, une plaque de résine sur polymère est d'abord préparée suivant les étapes décrites dans la partie précédente. Avant l'étape de recuit final, l'échantillon est exposé, une étape de développement et de recuit après exposition sont ensuite appliquées, elles sont schématisées dans la Figure 42.

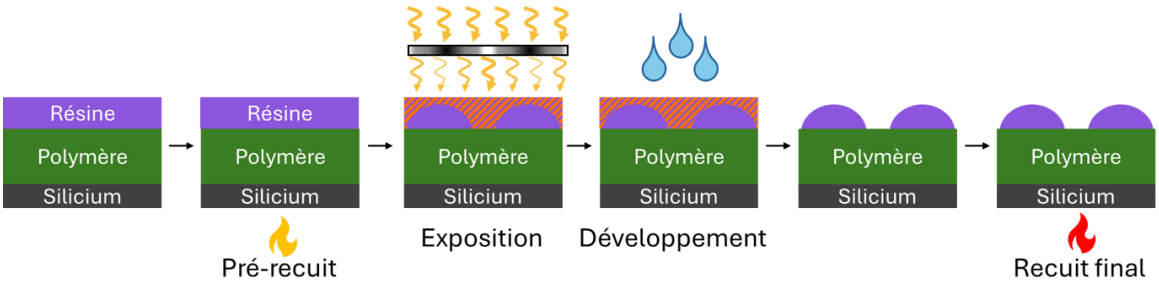


Figure 42. Schématisation des étapes de photolithographie grayscale après les étapes d'étalement et de pré-recuit.

L'exposition a été réalisée dans un stepper Canon iZ+ accolé à la piste de photolithographie avec une source i-line dont la longueur d'onde est de 365 nm. Les spécifications techniques de cet équipement sont disponibles dans la thèse de Pierre Chevalier.[4]

La fenêtre de procédé employée ici a été identifiée en réalisant une matrice focus-exposition (*Focus-Exposure Matrix, FEM*) qui a permis d'évaluer la sensibilité du procédé aux variations de dose et de focus (mise au point du système optique). Dans le cadre de cette thèse, deux masques ont été utilisés, le masque ORCA pour la définition des microlentilles, et le masque 3D40V2 pour la définition des structures damiers. Pour le masque ORCA, la dose et le focus utilisés sont, respectivement 1500J/m² et 0µ. Ils ont été définis lors d'optimisations antérieures à cette thèse. Pour le masque 3D40V2, la dose et le focus ont été déterminés de sorte que les microlentilles de ce masque aient une morphologie la plus proche possible de celles du masque ORCA. Ainsi, la dose et le focus utilisés pour ce second masque sont de respectivement 1250J/m² et 0µ.

B. Structures 3D d'intérêt : présentation, défauts et nomenclature

Les conditions de lithographie étant établies, il est pertinent de présenter en détail les structures 3D en résine ainsi obtenues, qui seront gravées dans la suite de ce manuscrit. Comme présenté dans le chapitre précédent, deux motifs sont plus particulièrement étudiés ici : des microlentilles et des structures constituées de marches de hauteurs variables agencées sous forme de damier. Cette section présente ces structures, leurs défauts typiques, ainsi que la nomenclature adoptée dans la suite du manuscrit.

B.1 Microlentilles

Dans un premier temps on considère les structures microlentilles obtenues après photolithographie grayscale. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) de ces structures sont présentées dans la Figure 43.

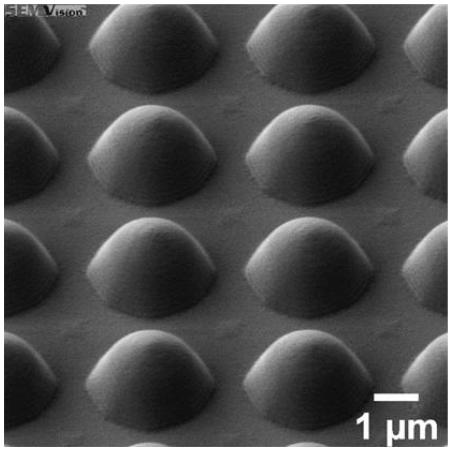


Figure 43. Images MEB de microlentilles après lithographie (avant gravure). Vue oblique (45°) et angle de vue : 10x10µm.

L'image montre que les microlentilles présentent une forme globalement hémisphérique, avec une empreinte légèrement facettée. L'image présente également des motifs de forme carrée entre les microlentilles. Ce phénomène est appelé « *extra printing* » et relève de la résolution de motifs présents sur le masque qui n'auraient pas dû être résolus. Ces défauts apparaissent lors de l'exposition et ne sont pas parfaitement répétables. Cette variabilité pourrait être issue de la variabilité de l'équipement d'exposition. Ces variations fines ne sont généralement pas perçues par les résines à fort contraste (standard). Toutefois elles deviennent significatives pour les résines grayscale (faible contraste), particulièrement sensibles aux faibles variations de dose. Ces phénomènes parasites, apparaissant pour le masque ORCA sont aujourd'hui compris, et ont été corrigés par l'équipe de simulation pour les masques suivants, comme 3D40V2.

L'image montre également de légères lignes horizontales le long des microlentilles non gravées. Cela pourrait être lié à des effets d'interférences lors de l'exposition de la résine. Ce point est discuté plus en détail dans l'annexe A.

B.2 Damiers à marches de hauteurs variables

Les damiers étudiés dans le cadre de cette thèse sont composés de trois marches de hauteur distincte. Les images MEB de ces structures obtenues après photolithographie grayscale, ainsi qu'un schéma illustratif, sont présentées dans la Figure 44.

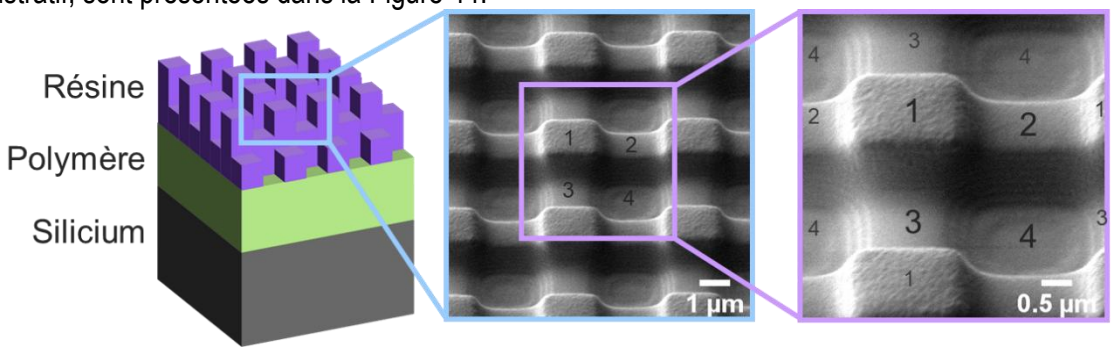


Figure 44. De gauche à droite : schéma représentant l'agencement spatial des damiers, image MEB en vue oblique (45°) avec un champ de vision de 10x10µm (gauche) et 2x2µm (droite). Les numéros des marches sont indiqués sur les images.

Les marches des damiers sont notées, de la marche la plus haute à la plus basse ; marche 1, 2 et 3. La zone interstitielle ne présentant pas de résine après l'étape de photolithographie est notée, par extension, marche 4. La hauteur des marches 1 à 3 a été mesurée par AFM 3D par rapport à la marche 4, elle est respectivement de 1330, 870 et 460 nm. L'erreur de mesure est estimée à environ 30 nm.

Dans ce manuscrit, on considère des damiers dont la largeur latérale de marche est variable. Ces largeurs de marche sont de 2x2 µm, 5x5 µm, 10x10 µm et 20x20 µm. Pour faciliter la dénomination de ces structures, on les appelle respectivement damier 2 µm, 5 µm, 10 µm et 20 µm. Pour illustrer ces différences, les schémas de ces structures sont représentés dans la Figure 45. Les images MEB associées sont également représentées à la même échelle pour mettre en lumière leur différence de dimensions.

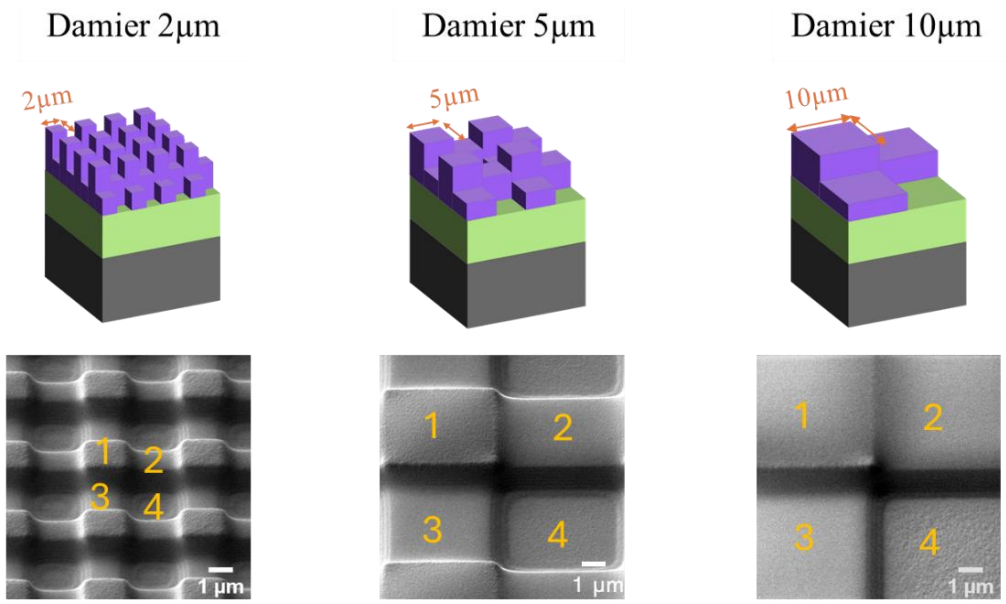


Figure 45. Schémas de damiers 2, 5 et 10µm avant gravure et images MEB associées. Vue oblique (45°) et champ de vision de 10x10µm.

Les images MEB permettent d'apprécier des différences entre les structures. Elles révèlent notamment que les flancs des marches ne sont pas parfaitement verticaux. Le contrôle des profils des bords obtenus par photolithographie grayscale optique étant complexes, on peut parfois observer ce type de défauts.[5] Ainsi, les différents damiers ne diffèrent pas uniquement du fait de leur taille, l'angle de leurs flancs sont également différents. Pour quantifier ces différences, on définit une nomenclature dédiée. Ces normes sont décrites dans la Figure 46.

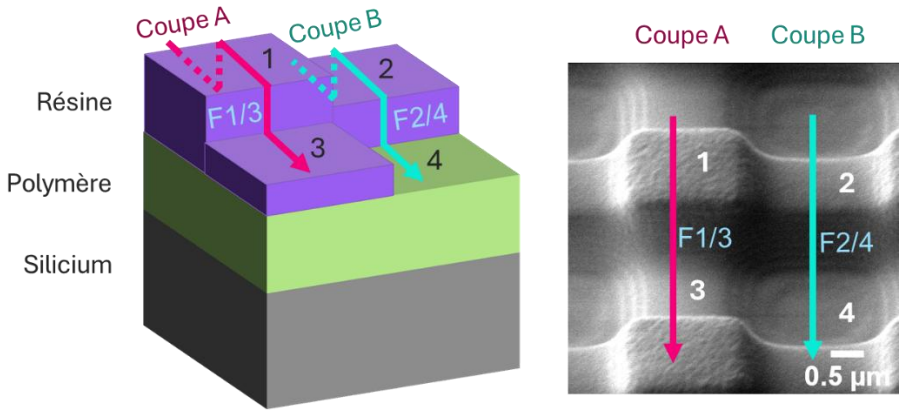


Figure 46. Nomenclatures des axes de coupes et des flancs des structures damiers. Schéma et exemple d'une image MEB d'un damier 2µm. Vue oblique (45°) et champ de vision de 5x5µm.

Comme le décrit cette figure, on considère deux axes de coupes et deux flancs pour caractériser les damiers. D'une part, l'axe de coupe A, définit selon la direction de la marche 1 et 3. Il permet de permet de caractériser la largeur de la marche 1. Il permet aussi de décrire l'état de surface, et l'angle du flanc entre ces deux marches, ce flanc est noté F1/3 dans la suite de ce manuscrit. D'autre part, l'axe de coupe B, définit selon la direction de la marche 2 et 4, caractérisant la largeur de la marche 2 et définissant le flanc F2/4. Ces schémas de coupes montrent également que le niveau 0 de la coupe A correspond à la marche 3 alors que celui de la coupe B correspond à l'espace interstitiel sans résine entre les marches qu'on note marche 4.

Ces coupes nous permettent également de mesurer des angles spécifiques permettant de quantifier les différences morphologiques entre ces structures. On considère ainsi, l'angle noté « flanc » et l'angle noté « surface » tels que représentés dans le schéma de la Figure 47 ci-dessous.

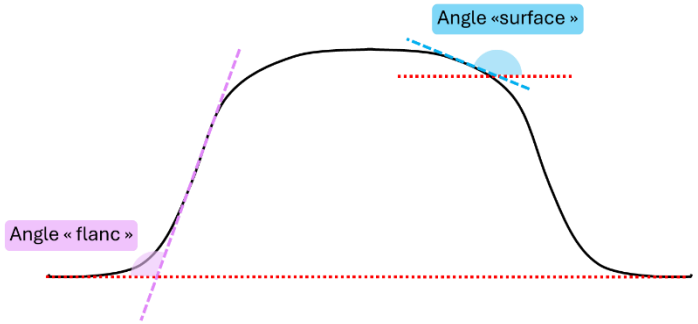


Figure 47. Schéma de la convention des angles d'intérêt d'une marche d'une structure damier.

Ces normes permettront d'apprécier les différences entre les damiers, notamment en quantifiant la largeur de motif et l'angle des flancs. Ces paramètres seront analysés, et leur évolution au cours de la gravure sera étudiée dans les chapitres 4 et 5 de ce manuscrit.

II.A.2 Équipement de gravure

Les détails méthodologiques de fabrication des échantillons, ainsi que la définition des structures 3D ont été présentés dans la partie précédente. Ces structures sont ensuite transférées dans la couche de polymère non photosensible. Cette partie est dédiée à cette étape de transfert, on y présente l'équipement de gravure plasma utilisé et les conditions expérimentales employées.

II.A.2.1 Présentation du réacteur de gravure

En gravure plasma, il existe deux principaux types de réacteurs. Les réacteurs à couplage inductif, ou ICP (*Inductively Coupled Plasma*) et les réacteurs à couplage capacitif, ou CCP (*Capacitively Coupled Plasma*). Ces derniers sont généralement utilisés pour les applications nécessitant des plasmas de faible densité avec un bombardement ionique de forte énergie. C'est ce type de réacteur qui est employé dans cette thèse. Deux principaux arguments justifient le choix de ce type d'équipement. D'une part, l'épaisseur importante des couches nécessite une énergie ionique importante. D'autre part, c'est ce type d'équipement qui est utilisé dans l'industrie pour la gravure de microlentilles dans une couche organique.[6], [7]

A. Présentation de l'équipement et du réacteur CCP

Dans un premier temps on considère la structure de l'équipement et du réacteur, ils sont représentés dans la Figure 48.

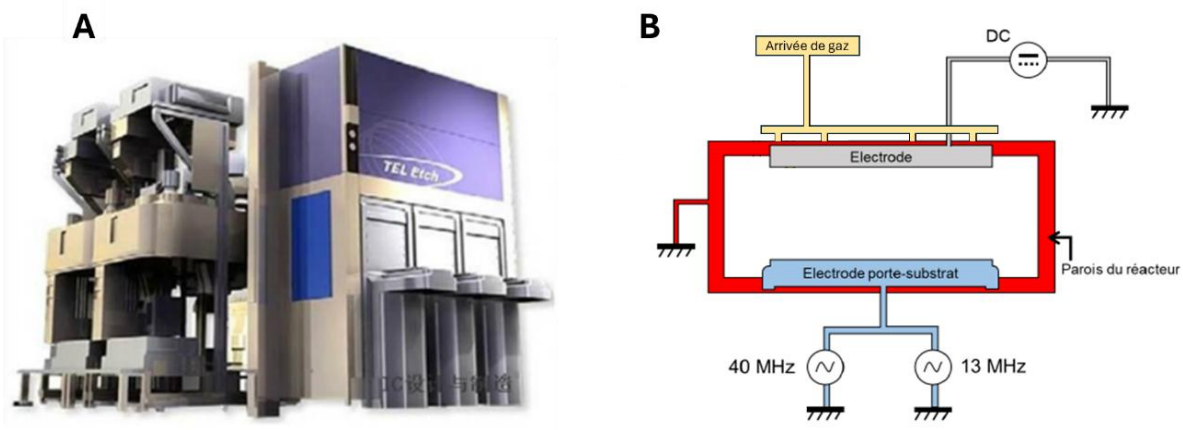


Figure 48. Illustration de l'équipement de gravure.
A) Image de la plateforme « Tactras ».[8] B) Schéma du réacteur de gravure Vigus LK2, adapté de : [8], [9].

Le réacteur Vigus LK2 commercialisé par Tokyo Electron Limited est employé dans le cadre de ces travaux. Il est intégré à la plateforme Tactras, la Figure 48 A en présente une illustration.

Ce réacteur est constitué de deux électrodes, comme le montre la Figure 48 B. L'électrode supérieure offre la possibilité d'appliquer une tension directe (DCS) permettant un contrôle fin du procédé de gravure par émission d'électrons balistiques ou d'atomes de silicium. Elle est couplée aux parois du réacteur. L'injection de réactifs de gravure est réalisée au travers de cette électrode. Cet équipement offre la possibilité de contrôler la répartition de l'injection de gaz entre le centre et le bord, de sorte à moduler l'uniformité du procédé de gravure. L'électrode inférieure est constituée du porte-échantillon, elle est

contrôlée en température par un système constitué de deux zones, ce paramètre permet lui aussi de moduler l'uniformité de la gravure. Des générateurs radiofréquence (RF) polarisent cette électrode inférieure. Elle est polarisée via une capacité de blocage, qui réalise l'adaptation entre l'impédance du plasma et le générateur RF afin de limiter la puissance réfléchie. Le rôle des deux sources RF représentées est détaillé dans la partie suivante.

B. Utilisation de sources à fréquence variable pour le contrôle de la gravure

Dans ces réacteurs capacitifs, l'augmentation de la puissance de la source RF entraine une augmentation à la fois de la densité du plasma et de l'énergie des ions. Le contrôle indépendant de la densité plasma et de l'énergie des ions n'est donc pas possible dans cette configuration.

Pour contourner ces problématiques, et améliorer le contrôle des paramètres de gravure, les réacteurs CCP emploient souvent plusieurs sources RF opérant à des fréquences différentes. C'est notamment le cas du réacteur Vigus LK2 présenté ici, employant une source haute fréquence (*HF, High Frequency*) opérant à 40MHz, et une source basse fréquence (*LF, Low Frequency*) opérant à 13MHz. Elles sont toutes deux couplées à l'électrode du bas, comme schématisé dans la Figure 48 B. Ce réacteur comporte deux sources RF, on parle alors de DF-CCP pour Dual Frequency Capacitive Coupled Plasma ou 2f-CCP pour Two-Frequency Capacitive Coupled Plasma.

Pour comprendre l'intérêt de l'utilisation de ces deux sources, il faut d'abord rappeler certains paramètres fondamentaux. Dans un plasma, la fréquence propre des ions est de l'ordre de quelques MHz, alors que celle des électrons est 100 à 1000 fois plus importante. Leurs réponses respectives sont influencées par la différence entre cette fréquence propre et la fréquence RF de la source employée.[10]
Lors de l'utilisation d'une source basse fréquence (quelques MHz), les ions ont une fréquence suffisante pour percevoir les oscillations de la tension RF lorsqu'ils traversent la gaine, ce qui entraine une distribution en énergie des ions large et sensible à la tension appliquée.
Toutefois, pour les sources RF haute fréquence (plusieurs dizaines de MHz), les ions ne perçoivent qu'une moyenne du champ, leur fréquence propre est trop faible pour suivre les variations instantanées, leur énergie est alors peu sensible à la variation de tension. Ce n'est pas le cas pour les électrons qui ont une fréquence propre suffisante pour suivre les variations de champ à haute fréquence. Or, la puissance qu'ils absorbent varie comme le carré de la fréquence. Ainsi, ils acquièrent une énergie plus importante à haute fréquence qu'à basse fréquence. Cette énergie gagnée leur permet de mettre en jeu plus de phénomènes d'ionisation, et, par conséquence, d'augmenter la densité du plasma.

C'est ces phénomènes qui permettent d'ajuster indépendamment, dans une certaine mesure, la densité du plasma et l'énergie de la pulvérisation ionique dans les réacteurs CCP. [11],[12],[13]

En résumé, alors que la source haute fréquence contrôle principalement la densité du plasma, la source basse fréquence contrôle principalement l'énergie des ions. Toutefois, un couplage subsiste entre les deux sources, rendant ce contrôle imparfait.[12] Des travaux ont par exemple montré qu'une variation de puissance basse fréquence peut influencer significativement l'ionisation du plasma.[14] Ces notions seront abordées plus en détail dans le chapitre 6 de ce manuscrit.

II.A.2.2 Conditions expérimentales et procédé de référence

Comme introduit dans le chapitre 1, le procédé de référence de ces travaux emploie un réactif fluorocarboné. Cette partie présente les conditions expérimentales de ce procédé ainsi que ses principaux paramètres.

Dans un premier temps, on considère la séquence de gravure. Elle est schématisée dans la Figure 49.

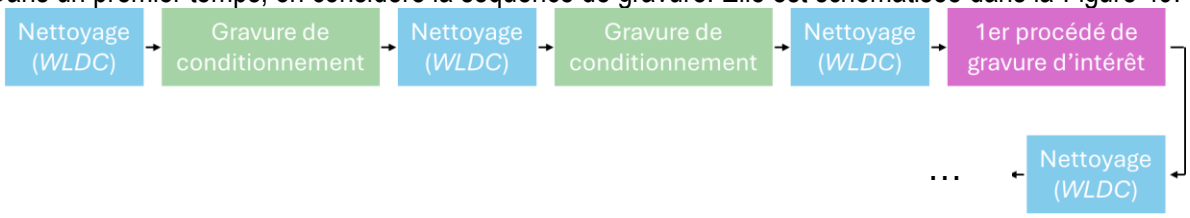


Figure 49. Schématisation de la séquence de gravure incluant les gravures de conditionnement et les étapes de nettoyage.

Comme indiqué sur ce schéma, plusieurs étapes de gravure précèdent et suivent le procédé d'intérêt (représenté en magenta). Deux types de procédés auxiliaires sont notamment employés ici : le nettoyage plasma et le conditionnement.
Le réacteur est systématiquement nettoyé avant l'introduction et après le retrait de chaque plaque, que ce soit un échantillon d'intérêt ou une gravure de conditionnement. Ce nettoyage, réalisé par une étape de plasma oxygéné puis d'azote à haute pression (plusieurs centaines de mTorr), vise à éliminer les résidus des parois du réacteur. Dans les réacteurs TEL, cette étape sans substrat est appelée *WaferLess Dry Clean* (*WLDC*).
Des étapes de conditionnement sont également intégrées, elles sont effectuées en appliquant le procédé d'intérêt avec un temps réduit (2 minutes) en employant des échantillons de silicium (témoins, *dummy ou DST*). Ces étapes permettent de stabiliser l'état chimique du réacteur. Pour ce procédé, afin de prévenir tout effet de « première plaque » qui pourrait impacter la répétabilité du procédé, deux étapes de conditionnement sont réalisées avant la première gravure d'intérêt.
Enfin, afin de garantir la stabilité des performances de l'équipement dans le temps, d'éviter toute dérive et/ou contamination, ce réacteur fait l'objet de contrôles réguliers par les équipes du LETI. Ces tests mensuels comprennent des mesures de vitesse de gravure, de contamination particulaire et métallique.

Le procédé de gravure étudié dans le cadre de cette thèse contient une étape dédiée au clampage électrostatique de la plaque, puis une étape de stabilisation et d'allumage plasma avant de réaliser l'étape de gravure d'intérêt. Les paramètres principaux de cette dernière sont présentés dans la Figure 50.

Paramètre	**Valeur**
Température du porte échantillon (centre – bord)	10 °C – 13 °C
Pression	40 mTorr
Puissance HF	1500 W
Puissance LF	0 W
Réactifs / flux	CF_4 / 250 sccm*
Injection de réactifs (pourcentage centre – bord)	20% - 80%
Température des parois	150 °C

Figure 50. Tableau des principaux paramètres du procédé de gravure de référence.

* *sccm* : *standard cubic centimetres per minute*. Unité de flux couramment employée en microélectronique.

Ces paramètres ont été définis à partir d'un procédé industriel utilisé au LETI qui a été simplifié afin de faciliter l'étude des mécanismes de gravure et leur compréhension. Ce procédé constitue la base de toutes les études présentées dans ce manuscrit.

On note que pendant cette gravure, la température des murs du réacteur est fixée à 150°C pour limiter les dépôts de sous-produits de gravure. La température du module de refroidissement (*chiller*) permettant d'assurer le contrôle de la température du porte substrat est fixée à -10°C. Ces deux paramètres ont été fixés par les responsables de l'équipement au LETI, selon les recommandations de l'équipementier, ils n'ont pas été ajustés au cours de cette thèse.

Le système de spectroscopie d'émission optique (*OES*) de l'équipement n'a pas permis d'extraire les spectres en format numérisé. Ainsi, le traitement précis des spectres n'étant pas possible, ils n'ont pas été analysés dans ce manuscrit.

II.A.2.3 Gravure progressive : nomenclature et limitations

Pour analyser la gravure des structures tridimensionnelles, les études de ce manuscrit reposent souvent sur la gravure progressive des motifs. Des normes temporelles ont ainsi été établies de sorte à assurer une bonne comparabilité entre les différents procédés et motifs. Cette norme divise le transfert en 4 étapes clés. Les temps de gravure sont notés T0, T1, T2, T3 et T4. Ils sont schématisés pour une microlentille dans la Figure 51.

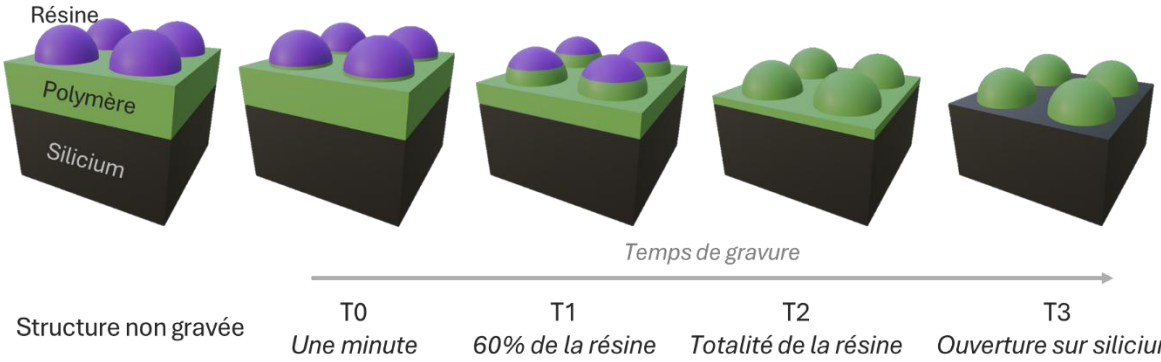


Figure 51. Schéma des normes de temps utilisées pour l'étude de la gravure progressive de structures 3D. Schémas réalisés à l'aide du logiciel blender.[15]

Le premier temps de gravure (T0) correspond à un une minute de procédé, soit une gravure d'environ 10% de la résine avec le procédé de référence. Le second (T1) correspond à 60% de la gravure de la résine photosensible. Le suivant (T2) représente le moment où toute la résine a été consommée. Enfin, le temps final (T3), correspond à la gravure de la totalité du polymère entre les motifs, soit à l'ouverture sur le silicium sous-jacent entre les motifs.

Comme présenté précédemment, le masque grayscale utilisé pour la structuration de microlentilles (ORCA) est différent de celui utilisé pour la fabrication de damiers (3D40V2). Ainsi, les temps de gravure exacts ne sont pas identiques pour ces deux masques. Les temps caractéristiques utilisés pour le masque 3D40V2 ont été définis à partir d'une microlentille du marque ORCA. Cependant, cette microlentille de référence choisie sur 3D40V2 est légèrement moins haute que celle du masque ORCA. Ainsi, les temps T1 et T2 sont plus courts pour l'étude des damiers que dans le cas des microlentilles ORCA. Toutefois, le temps T3 reste strictement comparable, en effet, il correspond toujours à l'ouverture sur le silicium sous-jacent, il est donc intrinsèquement indépendant de la hauteur initiale de résine. Il en va de même pour le temps T0, fixé à une minute de gravure.

Dans le cadre de cette thèse, la gravure progressive a souvent été réalisée sur un même échantillon, sorti puis réintroduit plusieurs fois dans le réacteur pour pouvoir réaliser les différentes caractérisations d'intérêt. Cette remise à l'air n'est cependant pas triviale : en principe, elle peut modifier la morphologie ou la chimie de surface. Des études de reproductibilité ont donc été menées afin de s'assurer que ces remises à l'air successives n'avaient pas d'impact sur la morphologie des structures gravées ni sur la composition chimique de surface. En l'absence d'impact mesuré après 5 jours de remise à l'air, ces gravures progressives ont ainsi été réalisées sur un même échantillon avec un temps de remise à l'air systématiquement inférieur à ce délai.

II.B Techniques de caractérisation et protocole associé

Pour étudier la gravure de ces échantillons, différentes techniques de caractérisation sont employées. Cette partie vise à présenter leur principe de fonctionnement et le protocole associé.

À l'exception de l'ellipsométrie, toutes les mesures ont été réalisées en zone centrale, à environ 2 cm du centre de la plaque, afin d'éviter les défauts liés à l'étalement par centrifugation (*spin-coating*). En effet, cette étape génère régulièrement un défaut lié à la dispense au centre de l'échantillon, la morphologie de cette zone n'est donc pas représentative du reste de la plaque.

II.B.1 Caractérisations physiques

Dans un premier temps on aborde les caractérisations physiques des échantillons étudiés. Elles visent à analyser la forme de ces derniers au travers d'observations morphologiques, de mesures d'épaisseur et de rugosité.

II.B.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Tout d'abord, on considère la technique de microscopie électronique à balayage, aussi appelée MEB. En fonction du mode utilisé, cette méthode permet d'obtenir des informations sur le relief et, parfois, sur la composition de l'échantillon. On décrit son principe de fonctionnement puis l'équipement et le protocole utilisé dans le cadre de cette thèse.

A. Principe

Le MEB est une technique de microscopie reposant sur des interactions électrons-matière pour reconstituer des images. Un faisceau d'électrons incident balaye l'échantillon, le nombre d'électrons collectés pour chaque position du spot sur l'échantillon permet de reconstituer une image de la surface.
Le faisceau d'électrons est produit grâce à un canon à électron. Les électrons incidents sont accélérés vers la surface à caractériser par un champ électromagnétique, et focalisés à l'aide d'un système de lentilles électromagnétiques. Lorsque les électrons entrent en collision avec les atomes de la surface, deux types de collisions sont mises en jeu, elles définissent les deux modes d'utilisation du MEB et sont représentées dans le schéma de la Figure 52.

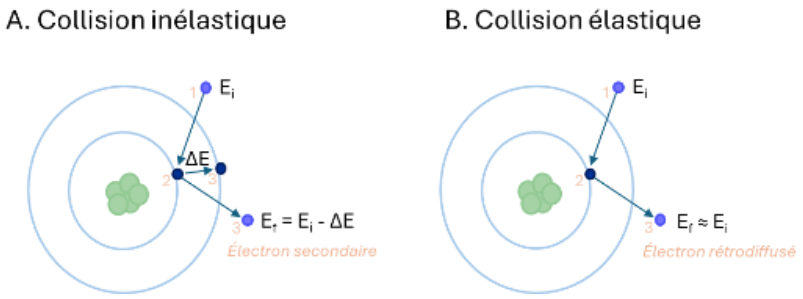


Figure 52. Schéma du principe des collisions inélastiques (A) et élastique (B) entre un électron et un atome.
E_i : énergie initiale et E_f : énergie finale.

D'une part, le mode SE (Secondary Electrons), se base sur l'émission d'électrons secondaires, comme décrit par le schéma de la Figure 52 A. Lors de la collision de l'électron incident avec les électrons de l'atome de la surface, l'électron incident cède une partie de son l'énergie, ce qui engendre un phénomène d'ionisation. L'électron éjecté est alors appelé électron secondaire.
Son émission est sensible à la topographie de l'échantillon et trois principaux types de contrastes sont décrits dans la littérature : le contraste d'inclinaison, le contraste d'ombrage et le contraste d'arêtes. Le contraste d'inclinaison est lié à la dépendance de l'émission à l'angle local de la surface. Le contraste d'ombrage est associé aux zones qui ne reçoivent pas le faisceau incident, ou dont l'émission n'a pas été détectée par le capteur. Le contraste d'arêtes est caractérisé par une augmentation de l'émission au niveau des arêtes.[16]
L'énergie typique de l'électron secondaire est assez faible, en général elle est inférieure à 50 eV. Ils sont ainsi facilement déviés avec une faible différence de potentiel, ce qui permet d'en collecter un grand nombre, pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisant. Pour ces émissions, les informations obtenues proviennent des couches superficielles, à une profondeur inférieure à environ 10 nm.[17]

D'autre part, le mode BSE (Back Scattered Electrons) se base sur l'émission d'électrons rétrodiffusés, dont l'émission est décrite par le schéma de la Figure 52 B. Lors de la collision avec les électrons de l'atome de la surface, l'électron incident est dévié sans perte d'énergie significative, c'est une collision élastique. L'émission de cet électron dévié (back scattered) est, elle aussi, sensible à la variation d'angle incident, mais également au changement de numéro atomique moyen, et donc à la composition chimique de la surface.[16]
Son énergie est assez grande et peut atteindre les 50 keV. L'émission peut avoir lieu jusqu'à 1 µm de profondeur, soit 100 à 1000 fois plus profondément que pour les électrons secondaires. L'énergie des électrons rétrodiffusés est proportionnelle au numéro atomique Z des atomes de l'échantillon.[17] Ainsi plus le numéro atomique est grand plus la zone apparait brillante.

En résumé, ces deux modes d'imagerie sont complémentaires. Alors que le mode SE est adapté à la caractérisation de la topographie de la surface, le mode BSE, est dédié à l'analyse du contraste chimique de la surface. Un exemple de ces deux types d'imagerie est présenté pour des microlentilles avant gravure dans la Figure 53.

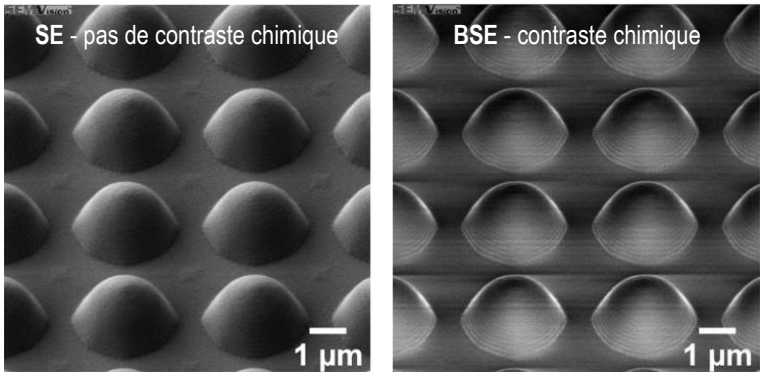


Figure 53. Images MEB de microlentilles avant gravure. A gauche image standard obtenue par analyse des électrons secondaires (SE). A droite image obtenue par analyse des électrons rétrodiffusés (BSE).

Ces images ne sont pas analysées ici, elles sont commentées dans la partie I.A.2.2 A ainsi que dans l'annexe A.

B. Équipement et protocole

Les caractérisations MEB sont réalisées grâce à l'équipement SEMVISION G3 de l'équipementier Applied Materials. Il permet des observations en vue de dessus ou inclinée. Il présente l'avantage d'étudier l'échantillon de manière non-destructive, ce qui permet de pouvoir graver les échantillons après leur caractérisation, notamment entre plusieurs gravures successives. La microscopie optique intégrée à cet équipement permet également de se déplacer rapidement et efficacement entre les différentes zones de l'échantillon.

Pour caractériser efficacement ces échantillons organiques en l'absence d'une couche de métallisation, les paramètres MEB ont été optimisés pour limiter les phénomènes de chargement et de rétractation de la résine et du polymère sous le faisceau d'électrons incident. Ainsi, les images réalisées ont toutes été obtenues avec une tension de 600 V et un courant de 50 µA. L'acquisition est moyennée sur 32 images, 1200 pixels, et utilise les algorithmes de traitement d'image embarqués (« type 1 » et « type 2 »). Les échantillons sont observés en vue du dessus ou avec un angle de vue de 45°. Différents champs de vision sont employés, allant de 2 à 40 µm en fonction des structures analysées.

II.B.1.2 Microscopie à force atomique (*AFM*)

La microscopie à force atomique, aussi appelée AFM (*Atomic Force Microscopy*), est une technique à sonde locale permettant d'obtenir une cartographie précise de la topographie de surface d'un échantillon. Dans le cadre de cette thèse, deux méthodes sont employées, l'AFM 2D et 3D.

A. AFM 2D (conventionnel)

Dans un premier temps on considère l'AFM 2D. C'est ce type d'équipement qui est le plus couramment et traditionnellement employé pour l'analyse et la quantification de la rugosité. Il est utilisé dans le cadre de cette thèse pour l'étude d'échantillons plans sans motifs. On présente ici son principe de fonctionnement, l'équipement employé et le protocole associé.

A.1 Principe

Pour fournir une cartographie précise, l'AFM exploite les forces locales d'attraction et de répulsion atomiques entre une pointe nanométrique, appelée cantilever, et la surface d'un échantillon. Le cantilever balaie une surface définie par l'utilisateur, de l'ordre de quelques nanomètres carrés. Pendant ce balayage, les forces induisent une déflexion du levier. Un faisceau laser, réfléchi sur l'arrière du cantilever, et dirigé vers un système de photodiodes à l'aide de miroirs, permet de mesurer cette déflexion point par point.[18] Ce système est schématisé dans la Figure 54 A.

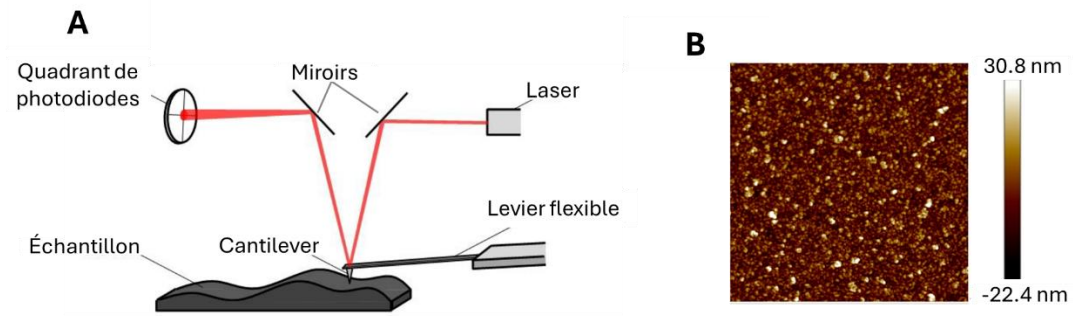


Figure 54. A. Schéma illustratif de la cartographie par AFM. Adapté de [18].
B. Exemple d'une cartographie d'un échantillon de résine gravé (mode tapping, taille de la cartographie : 2x2µm).

L'enregistrement de ces variations de hauteur en chaque point de l'échantillon permet de reconstituer une cartographie de la topographie de la surface. Un exemple de cette cartographie est représenté dans la Figure 54 B. À partir de ces cartographies, il est possible de calculer la racine carrée de la moyenne arithmétique des variations de hauteur. Ce paramètre, noté RMS (*Root Mean Square*) est utilisé pour quantifier la rugosité. On peut aussi extraire de ces cartographies la mesure de l'amplitude crête à creux (*PV, peak to valley*), qui caractérise la différence de hauteur maximale de la cartographie considérée.

Deux principaux modes de fonctionnement sont utilisés pour les caractérisations AFM.
D'une part, le mode « contact » consiste à maintenir le cantilever en contact permanent avec la surface de l'échantillon pendant le balayage. Les variations locales de topographie modifient alors directement la force exercée par l'échantillon sur la pointe, ce qui permet d'enregistrer des variations locales de hauteur, et de cartographier la surface.[18] En pratique, ce mode est peu utilisé car il entraîne une usure de la pointe et de l'échantillon : la pointe s'érode pour les matériaux durs, tandis que pour des matériaux mous,

comme ceux étudiés dans cette thèse, la pointe peut accumuler des résidus pendant le balayage et devenir inutilisable.
D'autre part, le mode « tapping » consiste à faire osciller le cantilever à proximité de sa fréquence propre. Lorsqu'il approche de la surface, les interactions attractives et répulsives modifient l'amplitude de cette oscillation. Une boucle de rétroaction ajuste alors la position verticale du levier afin de maintenir une amplitude constante. Cette hauteur corrigée est enregistrée point par point pour reconstruire la topographie de la surface.[18] Ce mode présente l'avantage de limiter fortement le temps de contact, réduisant ainsi à la fois l'usure de la pointe et de l'échantillon. C'est donc ce mode qui est employé pour caractériser nos échantillons sans motifs.

A.2 Équipement et protocole

L'équipement utilisé dans cette thèse pour les caractérisations d'échantillons sans motifs est l'AFM Dimension FastScan de l'équipementier Brucker. Pendant la mesure, l'échantillon est positionné dans une enceinte fermée et sur un support isolant afin de limiter les vibrations qui pourraient altérer la mesure.

Le choix des paramètres d'acquisition résulte de plusieurs campagnes d'expériences guidées par l'expertise des spécialistes AFM du CEA, Christophe Lecouvey et Denis Mariolle. On propose de résumer ici les paramètres retenus, ainsi que les critères ayant conduit à leur sélection.

- Le mode de mesure employé est le mode tapping en utilisant une pointe FastScan-C avec une fréquence de scan de 2Hz.[19] Ce mode et cette pointe ont montré des mesures fiables tout en limitant l'accumulation de résidus au cours du balayage, optimisant donc l'utilisation de ce consommable.
- La taille de la zone de balayage a été fixée à 2x2 µm. Les acquisitions réalisées avec des tailles plus larges, de 5, 10, 20 et 30 µm, n'ont pas apporté d'informations supplémentaires significatives. Le choix de ce champ restreint permet de conserver un niveau d'information suffisant tout en limitant l'usure de la pointe et le temps d'acquisition.
- L'échantillonnage de la cartographie a été fixé à 512 points par ligne pour 512 lignes. Pour éviter tout sous échantillonnage, ce paramètre a été fixé de sorte à obtenir une taille de pixel inférieure à la taille de la pointe utilisée. Ici, la taille de pixel est alors de 3.9 nm alors que la taille de la pointe est de 8 nm. Ce léger sur-échantillonnage permet d'assurer que l'ensemble de la zone est caractérisé correctement.

Enfin, pour éliminer l'inclinaison de l'échantillon, et les variations de fond associées, une correction polynomiale (*flatten*) d'ordre 2 a été appliquée systématiquement sur toutes les cartographies obtenues. Enfin, pour confirmer les tendances observées lors des mesures AFM, des images MEB ont également été associées à certains échantillons rugueux de sorte à confirmer qualitativement les tendances observées.

B. AFM 3D

L'AFM 2D présenté dans la partie précédente présente une limitation en termes d'amplitude verticale mesurable. Des structures présentant des variations micrométriques, comme les motifs 3D étudiés dans le cadre de cette thèse, ne sont pas adaptés à une caractérisation AFM 2D car ils présentent un fort risque d'endommager la pointe. L'AFM 3D est une adaptation de l'AFM conçue pour répondre à cette problématique.

B.1 Spécificités

L'intérêt principal de l'AFM 3D par rapport à l'AFM 2D est sa capacité à mesurer ces structures micrométriques. Pour cela, l'équipement utilise des pointes spécifiques, adaptées aux forts reliefs, ainsi qu'un scanner vertical offrant une amplitude de déplacement nettement supérieure à celle d'un AFM 2D conventionnel.[20] Enfin, l'AFM 3D est optimisé pour la reconstruction de la forme globale des motifs, en particulier la hauteur et les angles de flanc. Ce type d'équipement est parfois utilisé par certains acteurs de l'industrie pour caractériser la topographie des flancs de motifs, ou les structures à fort aspect de forme (*HAR*).[21]L'analyse AFM 3D permet d'obtenir des cartographies détaillées. Les résultats typiques sont présentés dans la Figure 55. La figure A présente un exemple de cartographie d'une matrice de microlentilles gravées, la figure B présente les coupes extraites de cette même cartographie.

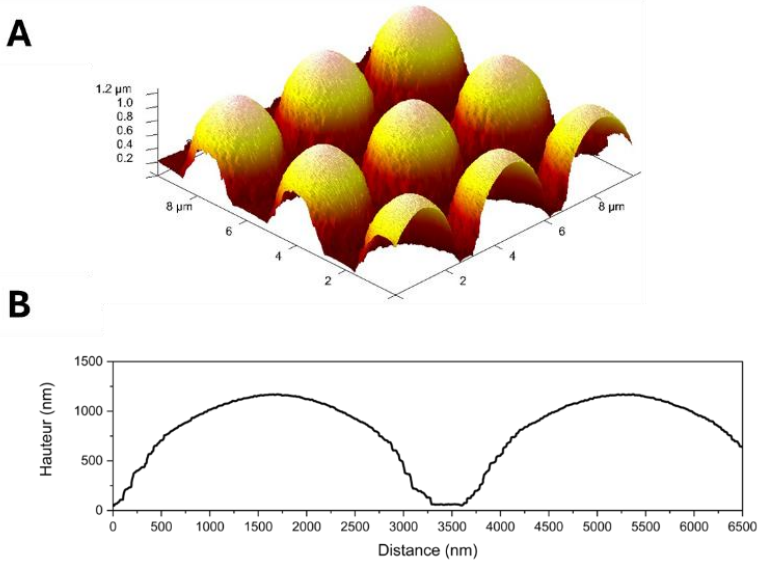


Figure 55. Exemples de résultats AFM 3D de microlentilles gravées. A. Cartographie obtenue d'un ensemble de microlentilles. B. Coupes extraites des cartographies.

Ces coupes permettent la mesure de dimensions et d'angles qui seront caractérisés et analysés dans la suite de ce manuscrit.

B.2 Équipement et protocole

L'équipement utilisé dans le cadre de cette thèse est l'AFM InSight 3D commercialisé par Bruker. Cet équipement étant conçu pour un environnement industriel, la majorité des paramètres de mesure sont adaptés automatiquement par des boucles de rétroaction embarquées.

D'une part, les mesures de cartographies morphologiques ont été réalisées en mode Depth Tracking (DT). Ce mode, dérivé du tapping, est optimisé pour la mesure de profondeurs et la caractérisation de profils verticaux ou en pente. Il emploie une pointe CDR50 ayant une fréquence d'oscillation de 340 kHz. En fonction de la taille de la structure considérée, les échantillons ont été caractérisés avec des tailles de balayage de 6x6µm à 16x16µm, avec 4000 à 16000 points par 100 lignes. Enfin, les cartographies sont traitées par un algorithme d'aplanissement du fond de sorte à corriger l'inclinaison locale de la plaque.

Dans le cadre de ces travaux, différentes grandeurs sont extraites des coupes AFM 3D, à l'aide des curseurs du logiciel d'analyse. Une seule cartographie expérimentale est considérée pour chaque échantillon. L'erreur de mesure sur ces résultats a été estimée à partir de la dispersion d'une série de 10 mesures manuelles répétées sur une même coupe. Les valeurs sont détaillées ci-dessous pour chacun des paramètres d'intérêt.

Pour les variations de hauteurs des damiers, on estime l'erreur à environ 30nm, ce chiffre est la somme de plusieurs sources d'incertitude. D'une part, 10 nm sont liés à la variation de l'épaisseur initiale de la marche 4 : cette marche présente parfois une épaisseur résiduelle de résine qui est de 10 nm au maximum. On estime à environ 20 nm l'erreur due à la rugosité et à la correction du fond. Ainsi, l'erreur sur la différence de hauteur mesurée des damiers est d'environ 60 nm. Pour les microlentilles, l'erreur liée aux résidus de résine de la marche 4 n'est pas applicable, l'erreur sur la mesure est donc de 20 nm, soit une erreur de 40 nm sur les différences de hauteur.
Les dimensions latérales sont également extraites de ces coupes, elles sont mesurées à mi-hauteur, la rugosité et le placement du point de mesure entraine une erreur d'environ 30 nm. Ainsi, l'erreur sur la différence de largeur est estimée à environ 60 nm. Cette erreur est la même pour les microlentilles et les différentes marches des damiers.

D'autre part, au cours de cette thèse, des mesures de rugosité de surface 2D ont également été mesurées par AFM 3D au niveau de la surface supérieure des marches des damiers. Elles sont réalisées à l'aide d'une pointe R TESPA avec une fréquence d'oscillation de 320 kHz avec 512 points et 512 lignes. La taille des cartographies étudiées est adaptée à la taille des damiers considérés. Ainsi pour les damiers 20, 10, 5 et 2 µm, les cartographies réalisées ont des tailles respectives de 2x2 µm, 2x2 µm, 1x1 µm et 0.8x0.8 µm. Dans le cadre de cette thèse, l'erreur sur les mesures de rugosité a été estimée à environ 10% en raison du bruit de l'équipement et de la correction du fond.

II.B.1.3 Ellipsométrie

L'ellipsométrie permet d'obtenir les indices et épaisseurs des différentes couches en présence à partir d'interactions lumière-matière. Cette partie présente son principe et les paramètres expérimentaux employés.

A.1 Principe

L'ellipsométrie repose sur la manière dont la polarisation d'un faisceau lumineux est modifiée après sa réflexion sur une surface ou une interface. Lorsqu'un faisceau polarisé arrive sur l'échantillon avec un angle donné, une fraction est transmise ou absorbée, et une autre est réfléchie. Ces interactions sont schématisées dans la Figure 56.

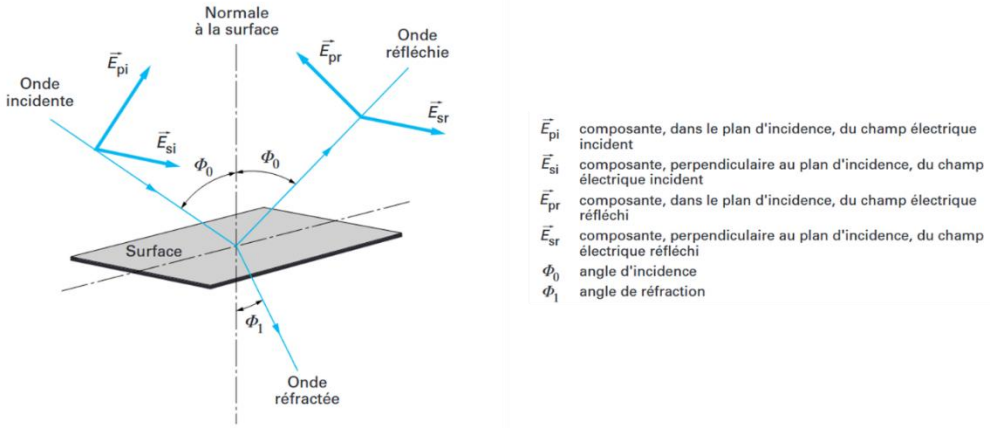


Figure 56. Schéma des réflexions des axes de polarisation à la surface lors d'une analyse ellipsométrique. Adapté de [22].

Après la réflexion, la polarisation n'est plus linéaire : elle devient elliptique. La forme et l'orientation de cette ellipse dépendent directement des propriétés optiques de la couche d'intérêt (indice, absorption) ainsi que de l'angle d'incidence. L'analyse de cette évolution de polarisation constitue le principe de la mesure ellipsométrique.[22]

En pratique, la polarisation de l'onde réfléchie est analysée au travers de la mesure des angles ellipsométriques Δ et ψ. L'angle Ψ caractérise le rapport d'amplitude entre les composantes polarisées parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence, tandis que Δ représente le déphasage entre ces deux composantes.[22]

Toutefois, la relation entre ces angles et les propriétés de la couche (n, k et épaisseur) n'est pas directe. En pratique, la longueur d'onde incidente est variée de sorte à obtenir les courbes expérimentales de tan(ψ) et cos(Δ). Ces courbes sont ensuite recalculées à l'aide de modèles optiques dépendant de l'épaisseur de la couche et des indices n et k. L'objectif est d'ajuster ce modèle, choisi en fonction de la nature du matériau, en faisant varier ces paramètres pour obtenir la meilleure correspondance avec les courbes expérimentales. Ce procédé, appelé *fit*, permet ainsi de déterminer expérimentalement l'épaisseur et les indices optiques du matériau.

A.2 Équipement et protocole

Dans cette thèse, les mesures ellipsométriques sont réalisées à l'aide de l'équipement Atlas III commercialisé par Nanometrics. Il offre la possibilité d'acquisitions sur des échantillons de 300 mm dans une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 1000 nm.

Cet équipement est entièrement automatisé et réalise le traitement des courbes tan(ψ) et cos(Δ), à partir desquelles il détermine l'épaisseur de la couche ainsi que les indices n et k. Le modèle optique du procédé utilisé dans le cadre de cette thèse a été validé en le comparant à des mesures effectuées sur un équipement manuel par un expert de la PFNC. Ces essais ont montré que seule la version du modèle autorisant une variation locale des indices n et k permettait d'obtenir des résultats fiables. Ce résultat est attribué au fait que la variabilité locale des indices de ce modèle automatique permet de prendre en compte la rugosité de surface. Des coupes d'échantillons suivies de mesures MEB cross section (*X-SEM*) ont permis de confirmer la fiabilité du modèle utilisé pour la mesure d'épaisseur.

Pour chaque échantillon, deux cartographies d'épaisseur sont réalisées : l'une avant gravure et l'autre après gravure, en utilisant strictement les mêmes coordonnées de mesure. Cela permet de déterminer directement l'épaisseur consommée localement par le procédé, comme illustré par la Figure 57.

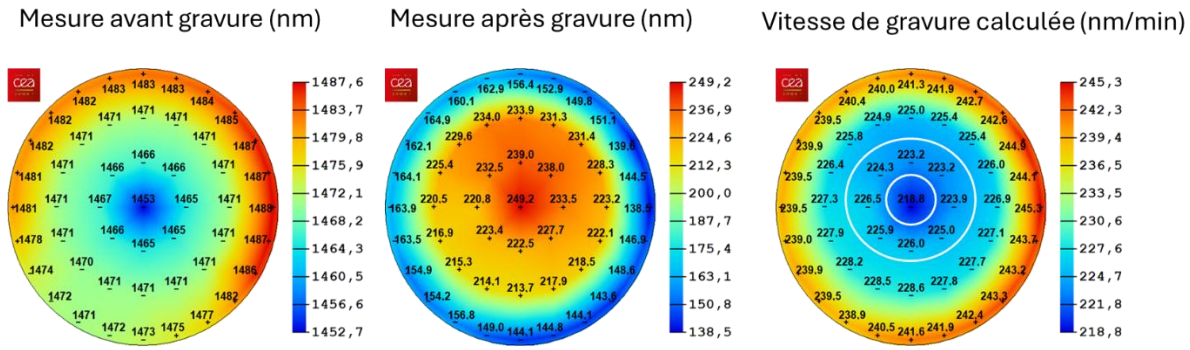


Figure 57. Cartographies obtenues des mesures ellipsométriques d'un échantillon de résine gravé.

Ces cartographies peuvent également être exploitées pour évaluer la sélectivité entre deux matériaux, en divisant point par point les vitesses de gravure déduites de ces mesures. Le procédé employé dans cette thèse n'étant pas parfaitement uniforme, une variation de vitesse de gravure est observée entre le centre et le bord de la plaque. Pour éviter que cette non-uniformité n'impacte les mesures réalisées, l'analyse est réalisée à rayon constant. Dans la suite de cette thèse, lors des comparaisons des vitesses de gravure, seules les mesures appartenant la première couronne de mesures, à un rayon de 4.8 cm du centre, sont considérées. Ces mesures sont représentées entre les deux cercles blancs de la Figure 57.

L'incertitude est définie comme trois fois l'écart-type (3σ) calculé à partir des huit mesures de la première couronne. En supposant une distribution normale des mesures, cet intervalle correspond théoriquement à 99,73% de la distribution.

On note que dans notre cas, les indices des couches de résine et de polymère ne sont pas assez éloignés, la mesure simultanée d'un empilement des deux couches n'est donc pas possible par une seule mesure ellipsométrique.

II.B.2 Caractérisations chimiques

Pour mieux comprendre les procédés de gravure, et proposer des mécanismes détaillés, des caractérisations chimiques d'échantillons ont aussi été réalisées dans le cadre de cette thèse. Plusieurs techniques ont été utilisées comme l'XPS, le TOF-SIMS et le FTIR. Ces différentes techniques sont résumées dans cette partie.

II.B.2.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (*XPS*)

Dans un premier temps on considère la technique de spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X, aussi appelée XPS (*Xray Photoelectron Spectroscopy*). Cette technique permet de caractériser précisément la composition chimique de la surface d'échantillons.

A. Principe

La spectroscopie XPS repose sur le principe de l'effet photoélectrique. Un échantillon est exposé à un rayonnement X, ce qui entraîne l'émission d'un électron, appelé photoélectron. Son énergie cinétique est caractéristique de l'atome et de l'environnement chimique dont il provient.

Le processus de photoémission de l'électron peut être décrit par un modèle en trois étapes.
Tout d'abord, l'absorption d'un photon X induit l'ionisation d'un atome ou d'une molécule de la surface caractérisée. Un électron lié passe alors vers un état libre.
Dans un second temps, ce photoélectron doit atteindre la surface de l'échantillon. Au cours de ce trajet, il peut subir des interactions inélastiques, qui limitent la profondeur d'analyse. Le libre parcours moyen des électrons varie de quelques angströms à quelques dizaines d'angströms sur la gamme d'énergies cinétiques considérée en XPS (de quelques eV à quelques keV), ce qui correspond à une profondeur d'analyse typiquement comprise entre 0,5 et 10 nm.
Enfin, pour être détecté, le photoélectron doit franchir la surface du matériau et sa barrière de potentiel, ce qui entraîne une réduction de son énergie cinétique. Cette contribution est généralement prise en compte via le travail de sortie du matériau et peut être considérée comme constante.[23], [24]

La conservation de l'énergie conduit alors à la relation suivante :

$$h\nu = El + Ec + \mathrm{W}$$

$h\nu$: énergie des photons X incidents
El : énergie de la liaison de la molécule/atome
Ec : énergie cinétique du photoélectron
W : travail de sortie du matériau

Figure 58. Équation de conservation de l'énergie du photoélectron. Extrait de [22].

En pratique, l'énergie des photons X incidents est fixe. Le spectromètre utilise un analyseur pour balayer l'énergie cinétique des photoélectrons émis, qui est ensuite convertie en énergie de liaison par l'équation présentée. Le spectre XPS analysé correspond ainsi au nombre de photoélectrons détectés en fonction de l'énergie de liaison.
Le spectre ainsi obtenu est ensuite analysé. L'analyse repose sur le calcul d'une courbe « théorique » à partir d'une somme de contributions, elle est appelée enveloppe. Ces contributions sont choisies de sorte à réduire au maximum la différence entre l'enveloppe et la courbe expérimentale. Chaque contribution peut être associée à une liaison chimique précise grâce aux références issues de la littérature. Ce

protocole d'ajustement de courbe (*peak fitting*) est parfois appelé « déconvolution » par abus de langage. Cette méthode permet ainsi d'identifier les différentes espèces chimiques présentes à la surface et ainsi de reconstituer sa composition.

B. Conditions expérimentales

La caractérisation XPS est une technique complexe, sa principale difficulté réside dans l'analyse du spectre expérimental. Cette partie vise à présenter les conditions expérimentales mises en œuvre dans cette thèse, en distinguant, d'une part, le protocole de mesure, et d'autre part, la méthode de traitement des données.

B.1 Équipement et protocole expérimental

Les analyses XPS présentées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Theta 300 du fabricant Thermo Fisher Scientific. La source utilisée est une source monochromatique Al Kα, d'énergie 1486,7 eV. Les photoélectrons sont collectés sur une fenêtre angulaire comprise entre 20° et 80° à l'aide d'un détecteur bidimensionnel. Dans ce manuscrit, cette fenêtre angulaire est divisée en huit intervalles et les spectres sont généralement moyennés sur l'ensemble des angles de collecte.

La première vérification lors de l'analyse XPS consiste à s'assurer que le matériau ne subit pas de chargement pendant l'analyse à l'aide de mesures répétées de l'élément C1s. Dans notre cas, on a observé un décalage progressif du signal vers les hautes énergies au cours des mesures. Ce phénomène parasite est lié à la formation de lacunes positives au sein du matériau lors de l'émission des photoélectrons. Ces lacunes sont ensuite comblées par des électrons du matériau. Toutefois, pour certains matériaux isolants, comme les matériaux organiques étudiés dans cette thèse, ce processus est lent. Il en résulte ainsi une accumulation de charges positives à la surface de l'échantillon. Ces charges ralentissent les photoélectrons émis et entraînent une augmentation apparente de leur énergie de liaison. Ce phénomène décale les énergies de liaison et dégrade l'information obtenue. Pour limiter cet effet, un système de neutralisation des charges (*flood gun*) est utilisé. Son principe consiste à envoyer des électrons de faible énergie, interagissant avec de l'argon, vers la surface afin de neutraliser les charges positives efficacement plus rapidement. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs réglages ont été testés et les conditions les plus agressives ont été retenues (« flood gun rough »).

De plus, pour corriger les éventuels décalages en énergie liés aux effets de charge résiduels, une calibration en énergie a été réalisée à l'aide du pic C1s du carbone. Ce pic a été positionné à une énergie de liaison de 285,0 eV. Cette valeur de référence est reportée dans la littérature pour assurer la comparabilité des énergies de liaison entre les différents échantillons analysés.[25], [26] Toutefois, cette technique de calibration n'est pas toujours appropriée et peut induire des erreurs d'interprétation.[27] Dans le cadre de cette thèse, l'analyse des décalages relatifs entre les pics du carbone, de l'oxygène et du silicium montre que les différences d'énergie restent constantes. Le carbone ne semble donc pas sujet à des variations d'énergie propres : c'est l'ensemble du spectre qui est décalé de manière homogène. L'utilisation de cette référence a ainsi été retenue ici pour faciliter la comparaison avec la littérature.

Enfin, un balayage grossier du spectre est généralement réalisé afin d'identifier les énergies où les comptes de photoélectrons sont les plus importants. Cette opération, appelée *survey*, permet d'établir une liste des éléments présents dans notre matériau aux énergies sondées. Les éléments suivants ont

été mis en lumière par cette analyse : Si2p à environ 100 eV, C1s à environ 285 eV, N1s à environ 400 eV, O1s à environ 532 eV, et F1s à environ 685 eV. Des spectres à haute résolution ont été acquis pour chacune de ces plages d'énergies. Le traitement et l'exploitation des spectres XPS ont été réalisés à l'aide du logiciel Thermo Scientific Avantage fourni par le fabricant. L'analyse de chacun de ces spectres est résumée dans la partie suivante.

On note également que plusieurs essais de reproductibilité ont été menés. D'une part, des mesures visant à caractériser le vieillissement des échantillons après gravure ont été réalisées. Ces essais n'ont pas mis en évidence de variation significative de la composition de surface jusqu'à cinq jours après la gravure. D'autre part, des mesures effectuées en différents points d'un même échantillon (centre et plusieurs positions à mi-rayon) ont montré une légère diminution de l'intensité du signal de l'oxygène. Ces résultats suggèrent une modification progressive de la composition de surface sous exposition aux rayons X. Pour assurer la comparabilité des échantillons, l'ensemble des spectres XPS ont été acquis en respectant systématiquement le même ordre de mesure, garantissant un temps d'exposition aux rayons X identique pour l'ensemble des échantillons et des éléments considérés.

B.2 Protocole de traitement des données

La première étape de l'analyse quantitative des spectres XPS est la correction du fond d'électron secondaire, aussi appelé ligne de base, ou *background*. Différentes techniques sont reportées dans la littérature, comme la Méthode Shirley et le formalisme de Tougaard. Dans le cadre de cette thèse, cette correction est définie à l'aide d'une méthode « Smart » intégrée au logiciel Avantage. Il s'agit d'un modèle de « Shirley » itératif avec une contrainte minimisant l'intensité de la ligne de base de sorte qu'elle reste inférieure à la courbe expérimentale en tout point. Le spectre résultant et son analyse sont représentés dans la Figure 59.

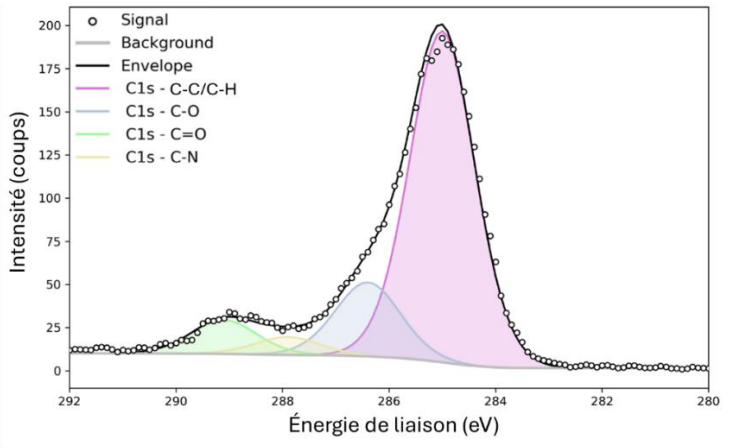


Figure 59. Exemple de traitement du spectre C1s d'un échantillon de résine non gravé.

Ce graphique présente les points de la courbe expérimentale (signal) ainsi que la ligne de base (*background*). Les différentes contributions identifiées sont également représentées, ainsi que l'enveloppe correspondant à la somme de ces contributions. La bonne superposition entre le signal expérimental et l'enveloppe indique ici que la somme des contributions permet de recomposer le signal expérimental. L'analyse détaillée des résultats issus de ces analyses est discutée dans le chapitre 3.

L'énergie des liaisons associées aux différentes contributions identifiées dans cette thèse sont compilées dans le tableau suivant. La référence issue de la littérature y est également présentée.

Spectre	Contribution	Énergie utilisée pour les contributions (eV)	Énergie issue de la littérature scientifique (eV)
C1s	**C-C / C-H**	285	NA, référence carbone
	C-O	286.4	286*[28]; 287[26]
	C=O	289.10	289[26]; 287.1*[28]
	C-N	287.9	286[25];288.1*[29]
	C-CF_x	286.10	286.3[26]; 287.1[25]
	C-F	287.8	287[25]; 288.2[26]
	C-F_2	290.5	290.4[26]; 291.1[25]
	C-CF_3	292.70	292.9[26]; 293.2[25]
O1s	**O=C**	Entre 531.60 et 532.2	532; 532.3*[28]
	O-C	+1.2 eV par rapport au signal O=C	533.6*[28] (soit +1.3eV du O=C)
N1s	**N-C**	399.44	399.3*[29]; 400.8[25]
Si2p	**SiO_xC_y**	102.8	SiO_2 : 103.5[30];104[25] SiOC : 102[26]
F1s	**F-C**	Entre 686.7 et 687.8	Entre 687 et 688.8[26]

Figure 60. Tableau récapitulatif de l'énergie de liaison des différentes contributions et sources associées.

Le protocole de traitement des spectres XPS repose sur des modèles semi-empiriques, ce qui explique les variations des énergies de liaison rapportées dans la littérature pour des contributions chimiques similaire.

L'intensité de chaque liaison est obtenue à partir de l'aire des pics de chaque contribution. Ces aires sont corrigées à l'aide des facteurs de sensibilité relatifs fournis par le logiciel Avantage. Les différentes contributions employées dans ces travaux sont modélisées avec un rapport lorentzien gaussien de 30%. Enfin, les intensités corrigées sont normalisées par rapport à la somme des contributions détectées, ce qui permet d'exprimer la composition de surface sous forme de pourcentages atomiques.

On note que lors de l'analyse du spectre C1s après gravure, des contributions fluorocarbonées se superposent aux signaux des liaisons C-O et C=O. Cette superposition entraine une augmentation parasite du C-O : cette augmentation est purement mathématique. Ainsi, pour éviter toute surestimation de l'oxygène, on choisit de fixer leur rapport d'intensité à partir de leur rapport avant gravure. L'intensité du C-O après gravure est alors fixée comme le double de celle du C=O.

** La référence carbone utilisée dans ces publications est fixée à 284,8 eV. Les énergies de liaison ont ici été recalculées en utilisant une référence carbone à 285,0 eV, soit un décalage de +0,2 eV, afin d'assurer la comparabilité des résultats.*

Pour les mêmes raisons, l'énergie du signal du C-O après gravure a également été fixé à l'énergie analysée avant gravure. De plus, l'énergie du C-CFx a été estimée ici de sorte à minimiser la différence entre la somme des contributions et le signal expérimental.

L'erreur associée aux pourcentages atomiques a été estimée à 10 %. Bien que cette estimation soit souvent utilisée pour ce type de mesures[31], [32], son évaluation précise est complexe et nécessiterait des travaux dédiés. Ainsi, dans ce manuscrit ce pourcentage n'est utilisé que comme une approximation. Il permet d'estimer l'incertitude de l'équipement ainsi que les approximations du traitement du signal. Bien qu'imparfaite, cette approximation permet de limiter la surinterprétation des résultats.

B.3 Calcul du rapport F/C

Dans cette thèse, la gravure induit la formation d'une couche fluorocarbonée, l'évolution de sa composition chimique est couramment suivie à l'aide du calcul du rapport fluor/carbone (F/C). Ce rapport est calculé à partir des pourcentages atomiques des contributions du spectres C1s après normalisation. Suivant l'équation suivante : [25]

$$F/C = \frac{3 \times A_{CF3} + 2 \times A_{CF2} + A_{CF}}{A_C}$$

F/C : Rapport fluor/carbone
A_{CF3}: Aire de la contribution C-F_3
A_{CF2}: Aire de la contribution C-F_2
A_{CF}: Aire de la contribution CF
A_C: Somme des aires des contributions du C1s

Figure 61. Équation du calcul du rapport F/C à partir des contributions du spectre C1s.

Cette figure de mérite permet de comparer directement la teneur relative en espèces fluorées à la quantité de carbone. Ici, ce rapport est utilisé comme une figure de mérite quantifiant la fluorination de la surface des matériaux étudiés.

Pour estimer l'erreur de mesure sur ce rapport, l'incertitude des pourcentages atomiques a été propagée. Le calcul détaillé est disponible dans l'annexe B. L'incertitude composée ainsi obtenue, notée $u_c(F/C)$ suit l'équation suivante :

$$u_c(F/C) = \sqrt{(\frac{3}{A_C})^2 \cdot u_c^2(A_{CF3}) + (\frac{2}{A_C})^2 \cdot u_c^2(A_{CF2}) + (\frac{1}{A_C})^2 \cdot u_c^2(A_{CF}) + (\frac{F/C}{A_C})^2 \cdot u_c^2(A_C)}$$

Avec $u_c(A_x)$ l'incertitude de l'aire du signal x soit 10% de la mesure de l'aire.

Figure 62. Équation de l'incertitude composée du rapport F/C.

En l'absence d'information sur la distribution statistique des mesures, l'incertitude est considérée comme tronquée et a été élargie par l'application d'un facteur 2. Pour le procédé de référence, cette erreur correspond à environ 15% du rapport F/C.

II.B.2.2 Spectrométrie de masse à temps de vol (*TOF-SIMS*)

L'analyse XPS permet d'obtenir une information sur la composition chimique de la surface, toutefois, elle ne permet pas d'obtenir des informations à des profondeurs supérieures à la dizaine de nanomètres. Pour caractériser la composition de l'échantillon plus profondément, on emploie la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol, aussi appelée TOF-SIMS (*Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)*.

A. Principe

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (*Secondary Ion Mass Spectrometry*, SIMS) est une technique de caractérisation chimique destructive permettant d'accéder à la composition d'un échantillon en fonction de la profondeur. Elle repose sur l'analyse des ions émis par la surface lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires.

La surface de l'échantillon est pulvérisée par un faisceau d'ions primaires peu énergétiques et chimiquement inertes. L'impact de ces ions sur la surface transfère de l'énergie aux atomes et molécules du matériau, provoquant leur éjection sous forme d'atomes, de fragments moléculaires ou de clusters, neutres ou ionisés. Seules les espèces ionisées, appelées ions secondaires, sont analysées.[33]

Ces ions secondaires sont extraits de la surface et séparés en fonction de leur temps de vol (*Time Of Flight, TOF*). Il correspond au temps écoulé entre l'impulsion des ions primaires et la détection des ions secondaires. Tous les ions étant accélérés avec une énergie cinétique identique, leur temps de vol dépend directement de leur rapport masse/charge. Le temps de vol est ainsi caractéristique d'un ion. Le spectre de masse est obtenu en mesurant le nombre de coups détectés pour chaque temps de vol, ce qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface.[34]

Pour accéder à une information provenant de couches plus profondes, un second faisceau d'ions, plus énergétique et plus lourd, est utilisé pour pulvériser progressivement la surface de l'échantillon. Après chaque étape de pulvérisation, le faisceau d'analyse est à nouveau utilisé pour analyser la nouvelle surface exposée. La répétition de cette séquence permet d'obtenir des profils de concentration en fonction de la profondeur. Un exemple typique est représenté dans la Figure 63, il est analysé dans le chapitre 3.

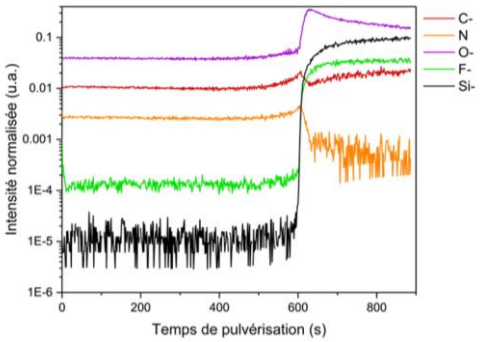


Figure 63. Courbes TOF-SIMS d'évolution des intensités de plusieurs éléments en fonction du temps de pulvérisation pour un échantillon de résine avant gravure.

Cette figure montre les courbes représentant l'intensité des ions détectés pour chaque espèce chimique en fonction du temps de pulvérisation. Elle fournit ainsi une information qualitative sur la distribution en profondeur des éléments et fragments ioniques au sein du matériau.

B. Protocole et équipement

Dans le cadre de cette thèse, ces mesures ont été réalisées par Vincent Thoreton, expert de cette technique à la PFNC. Le faisceau d'analyse est un faisceau de Bi_3^+ ayant une énergie de 30 keV. Pour le faisceau d'érosion, des essais réalisés avec un faisceau Cs^+ ont conduit à une dégradation trop importante de l'échantillon, rendant l'analyse inexploitable. Les analyses présentées dans ce manuscrit ont donc été réalisées en utilisant un faisceau d'argon cluster Ar_{1300}^+ d'une énergie de 5 keV. Les intensités mesurées ont été normalisées par rapport au nombre total d'ions détectés.

Le temps de pulvérisation peut être converti en épaisseur. Pour cela, la couche analysée a été entièrement érodée jusqu'au substrat de silicium. L'apparition du signal caractéristique du silicium permet d'identifier le moment où le substrat est atteint. Le temps correspondant à l'apparition de ce pic, combiné à l'épaisseur initiale de la couche mesurée par ellipsométrie, permet de déterminer la vitesse de pulvérisation. Pour la résine étudiée, cette vitesse a été estimée à 133 nm/min. Des mesures réalisées sur plusieurs échantillons de résine d'épaisseurs différentes ont montré que cette vitesse est constante. Cette estimation de la vitesse d'érosion permet ainsi de convertir le temps de pulvérisation en profondeur érodée. Dans ce manuscrit, les spectres seront généralement représentés en fonction du temps de pulvérisation, cette conversion sera abordée plus en détail dans l'annexe A du chapitre 6.

Des essais complémentaires ont également été réalisés à basse température afin de vérifier que le bombardement ionique n'induit pas de migration thermique des espèces au sein de la couche analysée. Ces tests, réalisés à -80°C, n'ont pas mis en évidence de modification significative des profils mesurés, indiquant que l'échauffement induit par le faisceau ne perturbe pas la distribution en profondeur des espèces chimique

Enfin, ces analyses TOF-SIMS ont été réalisées dans un délai maximal de cinq jours après la gravure. Ce délai a été fixé sur la base de mesures XPS préalables, qui n'ont pas montré de variation significative de la composition chimique de surface sur cette période. Par mesure de précaution, et afin de limiter tout effet lié à une exposition à une atmosphère non contrôlée, cette caractérisation étant réalisée hors salle blanche, les échantillons ont été stockés dans une boîte à gants entre la gravure et l'analyse SIMS.

II.B.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (*FTIR*)

Enfin, la dernière technique de caractérisation mise en œuvre est la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier, aussi appelée FTIR (*Fourier Transform Infra Red Spectroscopy)*. Cette technique de caractérisation chimique repose sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement infrarouge d'un matériau pour identifier ses liaisons chimiques.

A. Principe

Les polymères organiques sont constitués de longues chaînes d'atomes répétitives, liées entre elles par des liaisons chimiques. Ces liaisons peuvent vibrer selon des directions données, principalement sous forme de mouvements d'étirement et de flexion. Les mouvements possibles dépendent de leur géométrie et de leur environnement chimique. Le rayonnement infrarouge interagit avec ces liaisons en excitant certains de ces modes de vibration. En infrarouge, seules les vibrations qui induisent une variation du moment dipolaire de la molécule sont actives.[35]

Lorsque la fréquence du rayonnement incident correspond à une vibration propre d'une liaison, l'énergie est absorbée et l'amplitude de la vibration augmente. Cette absorption se traduit par une diminution de l'intensité du faisceau infrarouge transmis à cette fréquence. L'analyse du spectre d'absorption infrarouge permet ainsi d'identifier les liaisons chimiques actives en infra-rouge présentes dans le matériau.[36]

En pratique, l'échantillon est éclairé par un faisceau infrarouge contenant un large ensemble de fréquences. Le signal mesuré par le détecteur est un signal résultant de l'interférence de ces différentes fréquences. Une transformée de Fourier est alors appliquée afin de décomposer ce signal et ainsi d'obtenir le spectre d'absorption en fonction du nombre d'onde.[35] Le spectre infrarouge est généralement exprimé en absorbance, un exemple est représenté dans la Figure 64, il sera analysé dans le chapitre 3.

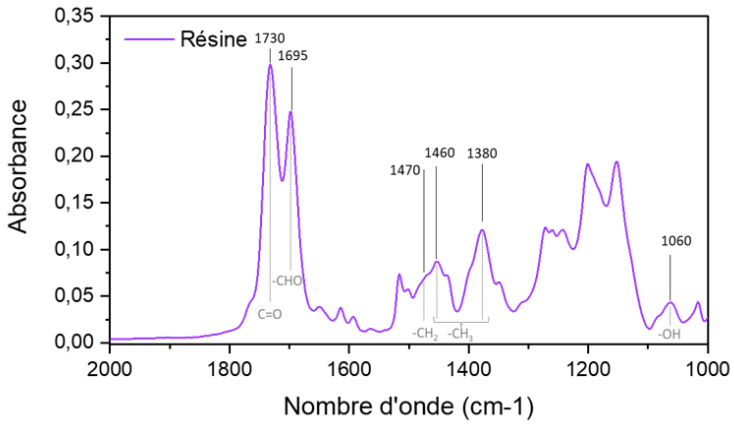


Figure 64. Spectre FTIR basse fréquence pour un échantillon de résine avant gravure.

Comme superposé au spectre ci-dessus, chaque bande d'absorption correspond à la vibration d'une liaison chimique spécifique. Ces bandes sont caractéristiques d'un type de liaison donné et constituent une signature chimique référencée dans la littérature. Dans cette thèse, on utilise l'ouvrage de référence de Nakanishi et Solomon pour les identifier.[37]

En résumé, l'analyse du spectre FTIR consiste à identifier les différentes liaisons présentes dans le matériau à partir de bandes d'absorption infra-rouges.

B. Protocole et équipement

Les mesures FTIR réalisées pour ce manuscrit ont été réalisées par une experte de la PFNC, Névine Rochat. Elles ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IFS55A du fabricant Bruker. Ces mesures ont été réalisées à l'air ambiant. Les spectres ont été acquis en transmission sous incidence oblique. L'angle d'incidence du faisceau infrarouge a été fixé à 55°, avec une polarisation incidente de type p.

Le spectre de référence utilisé pour le traitement des données correspond à un substrat de silicium de 300 mm. L'ensemble des spectres ont été acquis dans des conditions identiques afin d'assurer la comparabilité des résultats.

II.C Table des figures

Figure 1. Tableau synthétisant les différents échantillons étudiés. 33
Figure 2. Schéma simplifié des étapes typiques de fabrication d'échantillons de résine sans motifs. 34
Figure 3. Schématisation des étapes de photolithographie grayscale après les étapes d'étalement et de pré-recuit. 35
Figure 4. Images MEB de microlentilles après lithographie (avant gravure). Vue oblique (45°) et angle de vue : 10x10µm. 36
Figure 5. De gauche à droite : schéma représentant l'agencement spatial des damiers, image MEB en vue oblique (45°) avec un champ de vision de 10x10µm (gauche) et 2x2µm (droite). Les numéros des marches sont indiqués sur les images. 37
Figure 6. Schémas de damiers 2, 5 et 10µm avant gravure et images MEB associées. Vue oblique (45°) et champ de vision de 10x10µm. 38
Figure 7. Nomenclatures des axes de coupes et des flancs des structures damiers. Schéma et exemple d'une image MEB d'un damier 2µm. Vue oblique (45°) et champ de vision de 5x5µm. 39
Figure 8. Schéma de la convention des angles d'intérêt d'une marche d'une structure damier. 40
Figure 9. Illustration de l'équipement de gravure. 41
Figure 10. Schématisation de la séquence de gravure incluant les gravures de conditionnement et les étapes de nettoyage. 42
Figure 11. Tableau des principaux paramètres du procédé de gravure de référence. 43
Figure 12. Schéma des normes de temps utilisées pour l'étude de la gravure progressive de structures 3D. Schémas réalisés à l'aide du logiciel blender.[15] 44
Figure 13. Schéma du principe des collisions inélastiques (A) et élastique (B) entre un électron et un atome. 45
Figure 14. Images MEB de microlentilles avant gravure. A gauche image standard obtenue par analyse des électrons secondaires (SE). A droite image obtenue par analyse des électrons rétrodiffusés (BSE). 45
Figure 15. A. Schéma illustratif de la cartographie par AFM. Adapté de [18]. 46
Figure 16. Exemples de résultats AFM 3D de microlentilles gravées. A. Cartographie obtenue d'un ensemble de microlentilles. B. Coupes extraites des cartographies. 47
Figure 17. Schéma des réflexions des axes de polarisation à la surface lors d'une analyse ellipsométrique. Adapté de [22]. 47
Figure 18. Cartographies obtenues des mesures ellipsométriques d'un échantillon de résine gravé. 48
Figure 19. Équation de conservation de l'énergie du photoélectron. Extrait de [22]. 48
Figure 20. Exemple de traitement du spectre C1s d'un échantillon de résine non gravé. 49
Figure 21. Tableau récapitulatif de l'énergie de liaison des différentes contributions et sources associées. 50
Figure 22. Équation du calcul du rapport F/C à partir des contributions du spectre C1s. 51
Figure 23. Équation de l'incertitude composée du rapport F/C. 53
Figure 24. Courbes TOF-SIMS d'évolution des intensités de plusieurs éléments en fonction du temps de pulvérisation pour un échantillon de résine avant gravure. 54
Figure 25. Spectre FTIR basse fréquence pour un échantillon de résine avant gravure. 55
Figure 26. Images MEB de microlentilles avant gravure. A gauche image standard obtenue par analyse des électrons secondaires (SE). A droite image obtenue par analyse des électrons rétrodiffusés (BSE). 65

II.D Références

[1] N. Allouti *et al.*, « Grayscale lithography process study for sub 5µm microlens patterns », in *Novel Patterning Technologies for Semiconductors, MEMS/NEMS, and MOEMS 2019*, SPIE, mars 2019, p. 16-30. doi: 10.1117/12.2514712.

[2] F. Bonnin Henique, « Rapport de stage : Qualification de résine grayscale », CEA Leti, 2024.

[3] « Coater/Developer LITHIUS™ Series | Products and Service(products) », Tokyo Electron Ltd. Consulté le: 9 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.tel.com/product/lithius.html

[4] P. Chevalier, « Etude d'une méthode de micro-fabrication 3D pour des applications microlentilles d'imageurs », Theses, Université Grenoble Alpes, 2021. Consulté le: 9 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03291995

[5] G. Belot, A. Fay, E. Sungauer, U. Palanchoke, S. Berard-Bergery, et C. Gourgon, « Rethinking Mask Strategies For High Vertical Resolution Grayscale Lithography ».

[6] P. Ducluzaux, « Simulation 3D de procédés de gravure par plasma réactif : application à la gravure de microlentilles en résine en chimie CF4 », présenté à Journée des thèses DCOS/DPFT/LTM, Grenoble, 5 mars 2023.

[7] D. Ristoiu, F. Leverd, E. Mortini, et J.-L. Huguenin, « A DOE study of plasma etched microlens shape for CMOS image sensors », présenté à Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2020. doi: 10.1117/12.2551857.

[8] Teju Tunde Olawumi, « Ultra-low k dielectrics and plasma damage control for advanced technology nodes (10nm and below) », 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.1815.1849.

[9] N. Sylvestre, « Mémoire de stage - Etude du transfert de structures tridimensionnelles pour application optoélectronique », Grenoble, France, 2024.

[10] E. Despiau-Pujo, « Cours Plasmas Radiofréquence Basse Pression : Des Sources aux Procédés », présenté à Journées du réseau Plasmas Froids, La Rochelle, France, 2014. [En ligne]. Disponible sur: https://jrpf2014.sciencesconf.org/conference/jrpf2014/pages/Despiau.pdf

[11] J. P. Booth, G. Curley, D. Marić, et P. Chabert, « Dual-frequency capacitive radiofrequency discharges: effect of low-frequency power on electron density and ion flux », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, nº 1, p. 015005, oct. 2009, doi: 10.1088/0963-0252/19/1/015005.

[12] Y. Zhang, M. J. Kushner, S. Sriraman, A. Marakhtanov, J. Holland, et A. Paterson, « Control of ion energy and angular distributions in dual-frequency capacitively coupled plasmas through power ratios and phase: Consequences on etch profiles », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 33, nº 3, p. 031302, mai 2015, doi: 10.1116/1.4915248.

[13] X. Xu, H. Ge, S. Wang, Z. Dai, Y. Wang, et A. Zhu, « Influence of the low-frequency source parameters on the plasma characteristics in a dual frequency capacitively coupled plasma reactor: Two dimensional simulations », *Prog. Nat. Sci.*, vol. 19, nº 6, p. 677-684, juin 2009, doi: 10.1016/j.pnsc.2008.08.010.

[14] T. Gans *et al.*, « Frequency coupling in dual frequency capacitively coupled radio-frequency plasmas », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, nº 26, p. 261502, déc. 2006, doi: 10.1063/1.2425044.

[15] « Blender - The Free and Open Source 3D Creation Software — blender.org ». Consulté le: 9 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.blender.org/

[16] F. Brisset et J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage », *Tech. Ing.*, oct. 2024, Consulté le: 11 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p866/

[17] K. Malaichamy, « Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications », 2018, p. 81-92.

[18] « La Microscopie à Force Atomique pour l'observation de molécules avec une résolution atomique | CultureSciences-Chimie ». Consulté le: 11 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur:

https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/la-microscopie-a-force-atomique-pour-l-observation-de-molecules-avec
[19] « Bruker AFM Probes - FASTSCAN-C ». Consulté le: 11 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.brukerafmprobes.com/p-3761-fastscan-c.aspx
[20] I. Akhtar *et al.*, « Three-dimensional atomic force microscopy for ultra-high-aspect-ratio imaging », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 469, p. 582-592, mars 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.030.
[21] I. Schmitz, M. Osborn, S. Hand, et Q. Chen, « Improvement in metrology on new 3D-AFM platform », in *Photomask Technology 2008*, SPIE, oct. 2008, p. 963-973. doi: 10.1117/12.803581.
[22] F. Bernoux *et al.*, « Ellipsométrie - Théorie », *Mes. Mécaniques Dimens.*, juin 2003, doi: 10.51257/a-v1-r6490.
[23] W. E. Spicer, « Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds », *Phys. Rev.*, vol. 112, nº 1, p. 114-122, oct. 1958, doi: 10.1103/PhysRev.112.114.
[24] E. Diler, « Étude de la corrosion atmosphérique du zinc et zinc-magnésium, en milieu marin », Theses, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2012. Consulté le: 12 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-00725313
[25] N. Posseme, « Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS », phdthesis, Université de Grenoble, 2005. Consulté le: 16 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-00685803
[26] O. R. Bengoetxea, « Development and characterization of plasma etching processes for the dimensional control and LWR issues during High-k Metal gate stack patterning for 14FDSOI technologies », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2016. Consulté le: 23 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01285187
[27] G. Greczynski et L. Hultman, « Compromising Science by Ignorant Instrument Calibration—Need to Revisit Half a Century of Published XPS Data », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, nº 13, p. 5002-5006, mars 2020, doi: 10.1002/anie.201916000.
[28] A. Sikora *et al.*, « Surface modification of PMMA polymer and its composites with PC61BM fullerene derivative using an atmospheric pressure microwave argon plasma sheet », *Sci. Rep.*, vol. 11, nº 1, p. 9270, avr. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-88553-5.
[29] C. Moreira Da Silva *et al.*, « A simple and efficient process for the synthesis of 2D carbon nitrides and related materials », *Sci. Rep.*, vol. 13, nº 1, p. 15423, sept. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-39899-5.
[30] T. P. Nguyen et S. Lefrant, « XPS study of SiO thin films and SiO-metal interfaces », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 1, nº 31, p. 5197-5204, août 1989, doi: 10.1088/0953-8984/1/31/019.
[31] A. R. Kathribail *et al.*, « High-Performance Amorphous Carbon Coated LiNi0.6Mn0.2Co0.2O2 Cathode Material with Improved Capacity Retention for Lithium-Ion Batteries », *Batteries*, vol. 7, nº 4, Art. nº 4, déc. 2021, doi: 10.3390/batteries7040069.
[32] R. H. Bradley *et al.*, « Dependence of Water Vapour Adsorption on the Polarity of the Graphene Surfaces of Multi-Wall Carbon Nanotubes », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 28, nº 10, p. 903-912, déc. 2010, doi: 10.1260/0263-6174.28.10.903.
[33] « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) », Techniques. Consulté le: 13 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/ToFSIMS.html
[34] « TOF-SIMS », EAG Laboratories. Consulté le: 13 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.eag.com/techniques/mass-spec/tof-sims/
[35] M. El-Azazy, « Introductory Chapter: Infrared Spectroscopy - A Synopsis of the Fundamentals and Applications », in *Infrared Spectroscopy - Principles, Advances, and Applications*, M. El-Azazy, Éd., IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.82210.
[36] « Fourier-transform infrared spectroscopy », *Wikipedia*. 29 août 2025. Consulté le: 13 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fourier-transform_infrared_spectroscopy&oldid=1308395752

[37] K. Nakanishi et P. H. Solomon, *Infrared absorption spectroscopy*, 2d ed. San Francisco: Holden-Day, 1977.
[38] « Mesure physique et instrumentation - Niveau A », Éditions Ellipses. Consulté le: 12 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.editions-ellipses.fr/accueil/972-mesure-physique-et-instrumentation-niveau-a-9782729856861.html

Annexe A : Images BSE de microlentilles non gravées

Nous avons montré que les microlentilles non gravées présentent de légères lignes horizontales concentriques le long des bords. Cette annexe propose une analyse des images BSE pour étudier ce phénomène. La Figure 65 montre les images MEB SE et BSE de ces microlentilles.

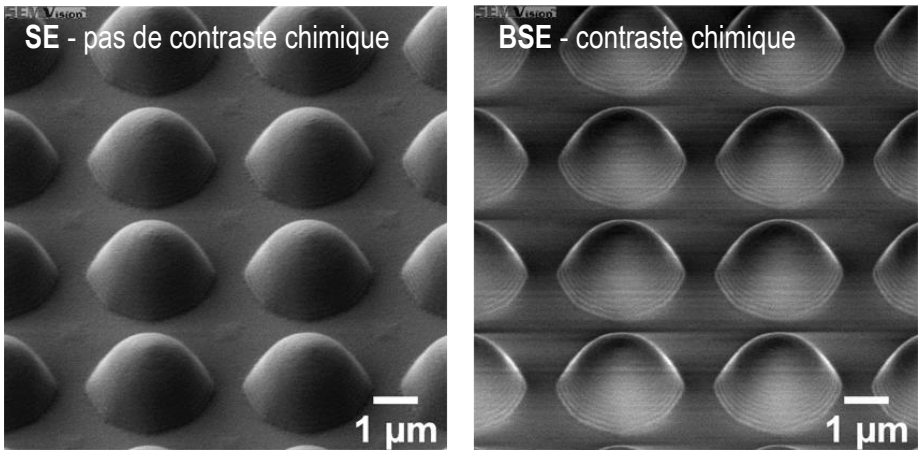


Figure 65. Images MEB de microlentilles avant gravure. A gauche image standard obtenue par analyse des électrons secondaires (SE). A droite image obtenue par analyse des électrons rétrodiffusés (BSE).

L'image de gauche montre de fines lignes le long des microlentilles non gravées. Ces effets sont d'autant plus visibles plus lors de l'imagerie MEB aux électrons rétrodiffusés (BSE) présentée à droite. L'analyse BSE étant sensible aux variations de compositions chimiques, cette observation suggère que ces lignes pourraient avoir une composition chimique légèrement différente du reste de la résine.

Ce phénomène peut être dû à des effets d'interférences lors de l'exposition de la résine. Cet effet peut provenir de réflexions air/résine et résine/substrat parasites qui peuvent causer des interférences avec l'onde incidente d'exposition. Des ondes stationnaires peuvent alors être formées dans la résine expliquant ainsi la présence de ces stries.[4] Cette observation suggère que l'onde stationnaire pourrait engendrer une modification chimique de la résine, et ainsi former ces lignes.

Annexe B : Incertitude combinée du rapport F/C calculé à partir de résultats XPS

Le rapport F/C peut être calculé à partir des aires obtenues par l'analyse XPS. Cette annexe propose de calculer l'incertitude sur cette mesure. On rappelle que le rapport est définit comme suit [25] :

$$F/C = \frac{3 \times A_{CF3} + 2 \times A_{CF2} + A_{CF}}{A_C}$$

F/C : Rapport fluor/carbone
A_{CF3}: Aire de la contribution C-F_3
A_{CF2}: Aire de la contribution C-F_2
A_{CF}: Aire de la contribution CF
A_C: Somme des aires des contributions du C1s

Pour une grandeur G s'exprimant comme $G = f(G_1, G_2, \dots, G_n)$.
L'incertitude combinée sur la mesure indirecte de cette grandeur s'exprime comme suit [38] :

$$u_c{}^2(G) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial G_i}\right)^2 u^2(Gi) + 2 \sum_{j>i} \frac{\partial f}{\partial G_i}\frac{\partial f}{\partial G_j}\, \rho(Gi, Gj)\, u(Gi)\, u(Gj)$$

Si les mesures sont indépendantes, comme c'est le cas ici, alors $\rho(Gi, Gj)u(Gi)u(Gj) = 0$

D'où :

$$u_c(G) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial G_i}\right)^2 u^2(Gi)}$$

Ainsi, l'incertitude combinée sur le rapport F/C s'exprime comme :

$$u_c{}^2\left({}^{F}/_{C}\right) = \left(\frac{\partial\, {}^{F}/_{C}}{\partial A_{CF3}}\right)^2 \cdot u_c^2(A_{CF3}) \; + \left(\frac{\partial\, {}^{F}/_{C}}{\partial A_{CF2}}\right)^2 \cdot u_c^2(A_{CF2}) \; + \left(\frac{\partial\, {}^{F}/_{C}}{\partial A_{CF}}\right)^2 \cdot u_c^2(A_{CF}) + \left(\frac{\partial\, {}^{F}/_{C}}{\partial A_C}\right)^2 \cdot u_c^2(A_C)$$

Soit

$$u_c\left({}^{F}/_{C}\right) = \sqrt{\left(\frac{3}{A_C}\right)^2 \cdot u_c^2(A_{CF3}) \; + \left(\frac{2}{A_C}\right)^2 \cdot u_c^2(A_{CF2}) \; + \left(\frac{1}{A_C}\right)^2 \cdot u_c^2(A_{CF}) \; + \left(\frac{{}^{F}/_{C}}{A_C}\right)^2 \cdot u_c^2(A_C)}$$

En l'absence d'information sur la distribution statistique des mesures, l'incertitude est considérée comme tronquée et a été élargie par l'application d'un facteur 2.[38] Le rapport F/C s'exprime ainsi comme suit :

$$\boxed{{}^{F}/_{C} \pm 2\, u_c\left({}^{F}/_{C}\right)}$$

Chapitre 3 – Étude du procédé de référence pour la gravure d'échantillons sans motifs

Introduction du chapitre

Cette thèse porte sur la gravure totale de structures 3D en résine photosensible, transférées dans une couche de polymère non photosensible. Les étapes de ce procédé ont été présentées dans le chapitre précédent. Le procédé de référence utilisé y a également été présenté, il repose sur l'utilisation d'un gaz fluorocarboné : le tétrafluorométhane (CF_4). Ce réactif étant peu commun pour la gravure de matériaux organiques, il convient de le caractériser en détail.

Ainsi, pour initier ces travaux de recherche, ce premier chapitre de résultats est dédié à l'étude de ce procédé pour des échantillons sans motifs. Une analyse préliminaire des matériaux à graver est d'abord réalisée. Puis, une étude détaillée de la gravure de ces échantillons est menée. Enfin, ce chapitre se termine sur une conclusion globale.

On rappelle que chacun de ces matériaux organiques peut être désigné de « résine » ou de « polymère ». Dans le cadre de cette thèse, afin d'éviter toute ambiguïté, et faciliter la lecture, le terme « résine » est employé pour la couche organique photosensible, et « polymère » pour la couche non photosensible.

Sommaire du chapitre 3

III. Chapitre 3 – Étude du procédé de référence pour la gravure d'échantillons sans motifs_ 104
III.A Analyses préliminaires des couches organiques avant gravure 107
III.A.1 Caractérisation de la composition chimique de la surface (XPS) 107
III.A.1.1 Analyse par élément 107
III.A.1.2 Analyse angulaire 110
III.A.2 Caractérisation du squelette carboné et des groupes fonctionnels en volume (FTIR) 112
III.A.2.1 Analyse de la résine photosensible 112
III.A.2.2 Analyse du polymère non photosensible 114
III.A.3 Discussion des analyses chimiques des matériaux à graver 118
III.B Analyse des échantillons gravés 119
III.B.1 Analyse de la vitesse de gravure 119
III.B.1.1 Analyse de l'épaisseur gravée en fonction du temps 119
III.B.1.2 Uniformité de gravure 120
III.B.1.3 Sélectivité résine/polymère 121
III.B.1.4 Discussion et analyse des vitesses de gravure 122
III.B.2 Analyse chimique échantillons gravés 123
III.B.2.1 Caractérisation de la surface par XPS 123
III.B.2.2 Caractérisation en profondeur par TOF-SIMS 127
III.B.2.3 Discussion et analyse des caractérisations chimiques 129
III.B.3 Étude de la génération de rugosité en absence de motifs 131
III.B.3.1 Comparaison de la génération de rugosité sur résine et polymère 131
III.B.3.2 Génération de rugosité lors de la gravure de l'empilement d'intérêt 132
III.B.3.3 Influence de l'épaisseur de résine initiale sur la rugosité 134
III.B.3.4 Discussion et analyse de la génération de rugosité 136
III.C Conclusion du chapitre 138
III.D Table des figures 139
III.E Références 141

III.A Analyses préliminaires des couches organiques avant gravure

En règle générale, les résines sont employées comme simple masque, la composition des couches organiques est alors souvent simplifiée, et réduite à un squelette carboné avec des liaisons oxygène et hydrogène. Toutefois, ce procédé de transfert total est différent. Dans le cadre de ces travaux, comprendre les mécanismes de modification de ces couches organiques devient primordial. Pour cela, il est nécessaire de connaitre la composition détaillée des deux couches, notamment pour permettre la compréhension fine des mécanismes de gravure. Ainsi, la première partie de ce chapitre présente leur caractérisation chimique avant gravure.

III.A.1 Caractérisation de la composition chimique de la surface (XPS)

En premier lieu, une analyse comparative de la composition chimique en surface est réalisée par XPS. La méthodologie de traitement des données, l'énergie des signaux et la bibliographie associée, ainsi que de l'utilisation du carbone comme référence, sont détaillés dans le chapitre 2.

III.A.1.1 Analyse par élément

On commence par réaliser une analyse pour chacun des éléments présents en comparant les spectres obtenus pour la résine et le polymère.

A. Analyse du spectre C1s

En premier lieu, l'analyse du spectre C1s nous permet d'obtenir les informations sur la nature des liaisons carbonées. Ces spectres sont présentés dans la Figure 66 pour la résine et le polymère.

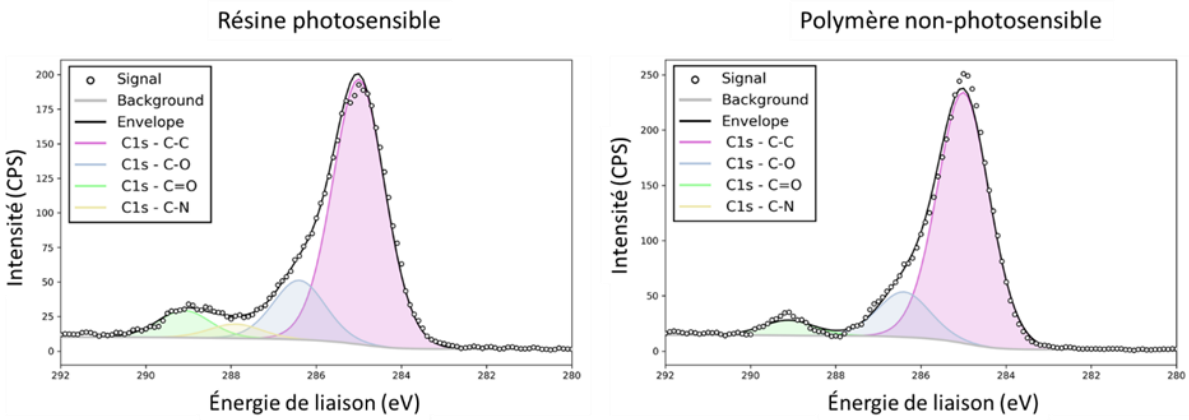


Figure 66. Spectres C1s obtenus par XPS des matériaux avant gravure. Angle de collection de 46,25°.
À gauche : résine photosensible. À droite : polymère non photosensible.

Les deux matériaux présentent une contribution importante à 285 eV associée à la présence de liaisons C-C et C-H. Ce signal sert de référence ici, comme présenté dans le chapitre 2. On retrouve aussi sur ces deux spectres la présence d'oxygène sous la forme de liaisons C-O et C=O.

On note une différence entre les deux matériaux avec la présence d'une contribution à 287.90 eV sur le spectre C1s de la résine photosensible. Ce signal semble être lié à la présence d'une liaison azotée. En effet, le signal sur le spectre N1s de la résine, qui sera discuté dans la suite de cette analyse, encourage cette hypothèse. Ce signal est alors ici attribué à la présence de C-N.[1], [2]

B. Analyse du spectre O1s

L'analyse du spectre C1s a montré la présence de liaisons oxygène. Ces signaux sont également présents au niveau du spectre O1s présenté dans la Figure 67 pour la résine et le polymère.

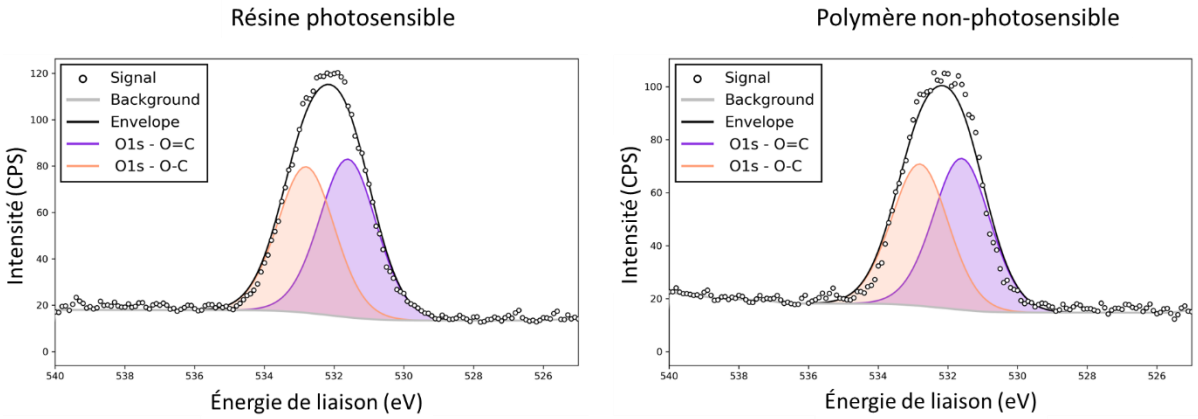


Figure 67. Spectres O1s obtenus par XPS des matériaux avant gravure. Angle de collection de 46,25°.
À gauche : résine photosensible. À droite : polymère non photosensible.

En effet, on retrouve sur les spectres de ces deux matériaux des contributions associées à la présence de O=C et O-C. Sur les deux matériaux, les signaux sont séparés de 1.2eV, ce qui est proche de l'énergie attendue pour les liaisons O=C et O-C.[3]

C. Analyse du spectre N1s

L'analyse du spectre C1s a montré la présence d'une liaison azotée sur l'échantillon de résine. Ce signal est observé à nouveau lors de l'analyse du spectre N1s de la résine. Les graphiques sont présentés dans la Figure 68 pour ces deux couches.

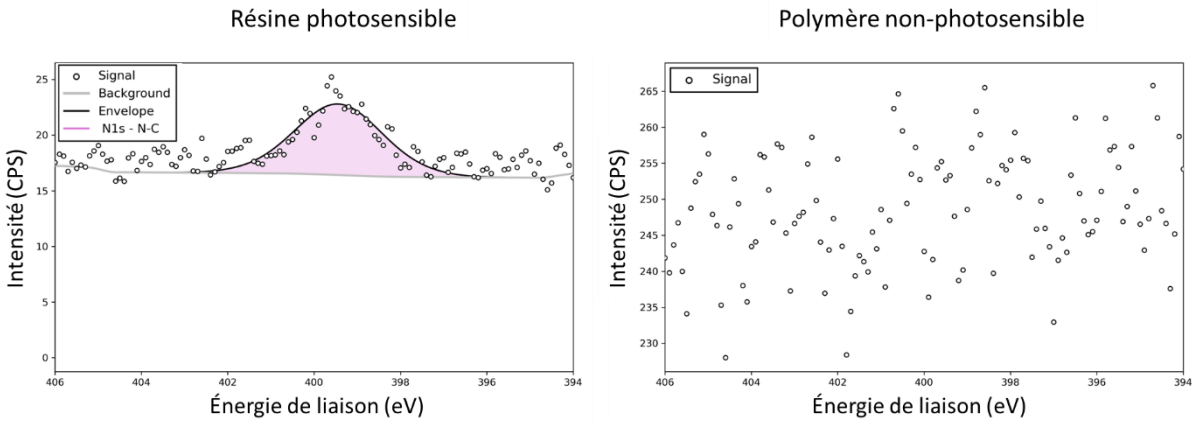


Figure 68. Spectres N1s obtenus par XPS des matériaux avant gravure. Angle de collection de 46,25°.
À gauche : résine photosensible. À droite : polymère non photosensible.

Le spectre N1s de la résine confirme la présence d'une contribution azoté, malgré un rapport signal sur bruit important. On l'associe à la présence d'une liaison N-C.[2],[1] L'échantillon de polymère ne montre pas la présence d'azote. Cette analyse est en accord avec celle du spectre C1s.

D. Analyse du spectre Si2p

De plus, l'analyse XPS a également révélé la présence de silicium. L'analyse du spectre Si2p est présentée Figure 69 pour les deux échantillons d'intérêt.

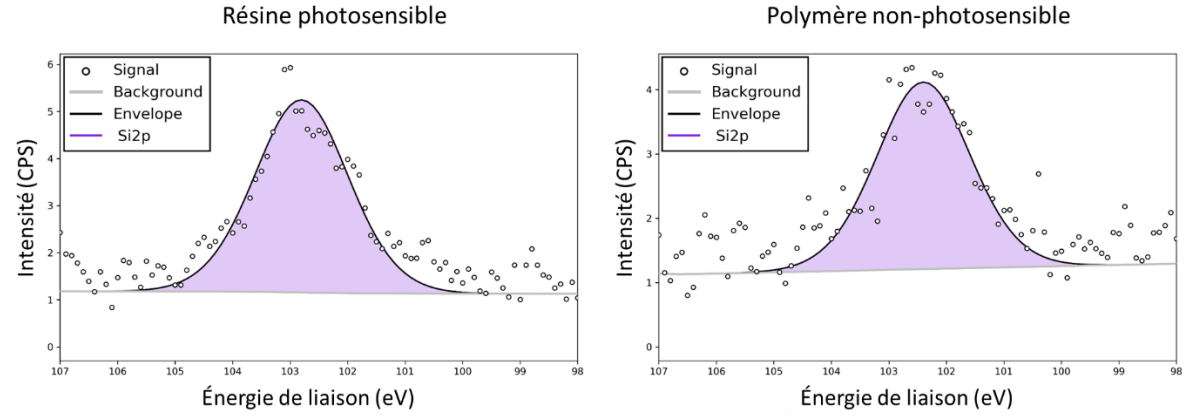


Figure 69. Spectres Si2p obtenus par XPS des matériaux avant gravure. Angle de collection de 46,25°.
À gauche : résine photosensible. À droite : polymère non photosensible.

Les deux matériaux présentent une contribution identique à une énergie de 102.8eV. Dans la littérature, l'énergie du SiO2 est relevée entre 103.5eV[4] et 104eV[1]. L'énergie d'éléments comme le SiOC, relevée à environ 102eV[5], semble plus proche de celle analysée ici. Bien qu'il soit difficile de conclure quant à la nature exacte de ce signal, l'énergie de cette liaison suggère la présence d'une forme de silicium oxydé

Dans ce manuscrit, nous n'avons pas considéré ce signal de silicium oxydé sur le spectre O1s. En effet, cette contribution devrait être retrouvée ce dernier à une énergie d'environ 532.5eV.[4] Elle se superposerait alors aux signaux O-C et O=C à des énergies respectives de 531.6eV et 532.8eV. Cependant, le calcul des pourcentages atomiques, présenté dans la partie suivante, montre que le pourcentage de silicium calculé est 10 à 15x plus faible que le pourcentage de carbone oxydé. Il n'est alors pas analysé sur le spectre O1s pour éviter de surestimer sa contribution, ce qui pourrait fausser l'analyse.

III.A.1.2 Analyse angulaire

L'analyse XPS permet également de calculer des pourcentages atomiques pour chacun des signaux présentés. Lorsqu'elle est réalisée pour plusieurs angles de collection, cette analyse est appelée AR-XPS, *Angle Resolved Xray Photoelectron Analysis*. Elle vise à déceler de possibles variations de composition en fonction de la profondeur analysée sur les 10 premiers nanomètres de matière.

Les résultats de l'analyse angulaire sont compilés dans la Figure 70 pour la résine et le polymère. Selon les conventions de l'équipement, plus l'angle de collection est grand, plus le signal correspond à une contribution proche de la surface. Bien qu'elle n'apparaisse pas sur ces histogrammes par souci de lisibilité, l'erreur sur les pourcentages atomiques calculés peut être approximée à environ 10%, comme présenté dans le chapitre 2.[6], [7]

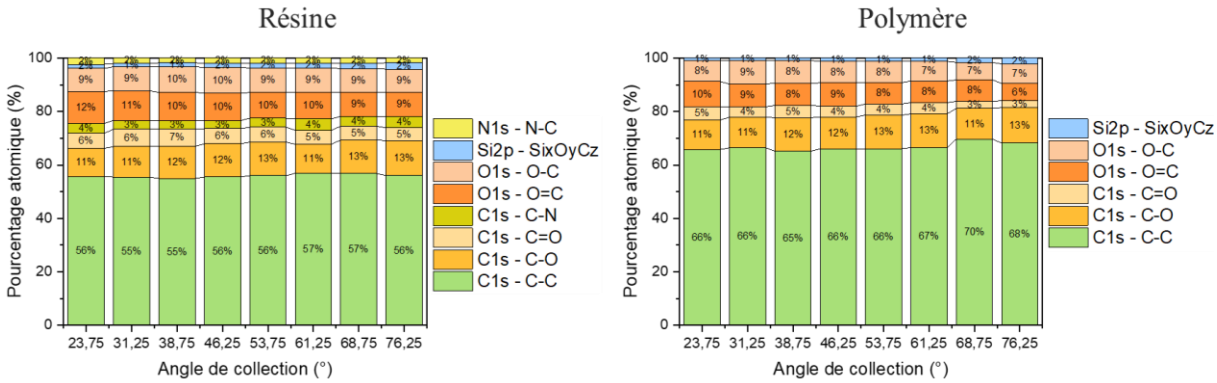


Figure 70. Pourcentage atomique calculés en fonction de l'angle de collection pour les échantillons avant gravure. À gauche : résine photosensible. À droite : polymère non photosensible.

Ces résultats montrent que les deux matériaux sont principalement composés de carbone avec environ 60% de liaisons C-C. On retrouve également un pourcentage important d'oxygène, avec environ 20% de signal provenant des liaisons O-C et O=C. Les différences en carbone et oxygène entre ces deux matériaux ne sont pas considérées comme significatives ici.

De plus, cette analyse ne montre pas de variation significative de la composition chimique des deux matériaux en fonction de l'angle de collection, ce résultat montre que sur l'épaisseur analysée par XPS, soit environ 10 nm, la composition de l'échantillon ne varie pas.

Les résultats de cette analyse montrent que ces deux matériaux sont principalement composés de carbone et d'oxygène, ce qui est la composition attendue pour des matériaux organiques. Ils montrent également que la composition chimique de ces matériaux avant gravure est stable sur les premiers nanomètres de matière. Ainsi, il ne semble donc pas y avoir de différence de composition au niveau de l'extrême surface, comme une oxydation locale par exemple.

Cette analyse a également mis en lumière la présence de traces de silicium oxydé dans les deux matériaux, ainsi qu'une liaison azotée pour l'échantillon de résine. Ces spécificités seront discutées plus en détail dans l'analyse de cette partie.

III.A.2 Caractérisation du squelette carboné et des groupes fonctionnels en volume (FTIR)

L'analyse XPS nous a permis de mieux connaitre la composition de surface de ces matériaux. Toutefois, elle est exclusivement sensible à la surface des couches caractérisées. Dans cette partie on propose de sonder l'intégralité des couches. Cette caractérisation en volume est possible par analyse FTIR. De plus, ces matériaux pouvant présenter des chaines complexes, cette méthode est plus adaptée pour caractériser l'agencement de leur squelette carboné ainsi que les groupes fonctionnels présents. Dans cette partie, afin de reconstituer le squelette hypothétique de chacun des matériaux, on analyse d'abord la résine avant d'étudier le polymère non photosensible.

III.A.2.1 Analyse de la résine photosensible

Dans un premier temps, on considère l'analyse FTIR de la résine. Par souci de lisibilité, l'analyse est décomposée en deux parties : on considère le spectre haute fréquence et le spectre basse fréquence.

Le graphique de la Figure 71 présente la première partie du spectre FTIR correspondant à la région des hautes fréquences. Le doublet à 2350 cm^{-1} correspond à des traces de CO_2 présentes dans l'air environnant.

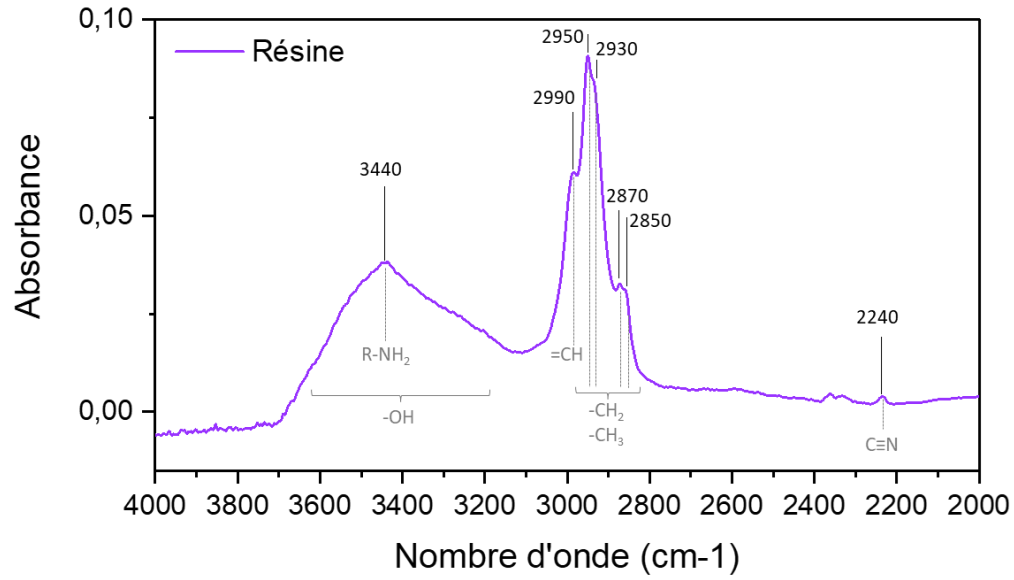


Figure 71. Spectre FTIR haute fréquence de la résine avant gravure.

On relève quatre contributions sur ce graphique, à 2950, 2930, 2870 et 2850 cm^{-1}. Elles semblent correspondre aux nombres d'ondes attendus pour les vibrations symétriques et anti-symétriques des liaisons CH_2 et CH_3 reportées dans la littérature à respectivement 2850, 2925, 2870 et 2960 cm^{-1}.[8] On observe aussi un pic à 2990 cm^{-1}, ce signal est plus difficile à analyser. Il pourrait provenir de liaisons CH de cycles aromatiques, cependant, en l'absence d'un signal entre 1600 et 2000cm^{-1} cette piste ne semble pas pertinente. Ainsi, on pense qu'il est plutôt associé à des liaisons insaturées de type =CH. Toutefois, le signal attendu est reporté à 3020 cm^{-1} ce qui semble éloigné de celui observé ici.[8]

Le spectre montre aussi une contribution large comprise entre 3600 et 3200 cm^{-1}. Dans la littérature, les liaisons OH au sein d'un polymère engendrent un signal compris entre 3600 et 3500 cm^{-1}.[8] Dans cette gamme, il est aussi possible d'observer la vibration de liaisons OH intermoléculaires. Elles entrainent un signal compris entre 3600 et 3500 cm^{-1} pour des dimères, et entre 3400 et 3200 cm^{-1} pour des polymères.[8] Cette contribution large pourrait ainsi provenir des contributions de ces différentes vibrations, elle est donc probablement liée à la présence de liaisons OH.
Enfin, on observe aussi un signal de faible intensité à 2240 cm^{-1}. Il semble correspondre à la vibration d'une liaison nitrile C≡N, attendue entre 2210 et 2260 cm^{-1}.[8]
On note aussi la présence d'un signal à environ 3440 cm^{-1} il semble assez fin et se superpose aux contributions larges des liaisons OH. Il pourrait correspondre à la vibration de la liaison R-NH_2 présentant des vibrations symétriques et asymétriques, reportées dans la littérature comme étant de faible intensité, à des nombre d'onde respectifs de 3500 et 3400 cm^{-1}.[8]

D'autre part, on s'intéresse à la seconde moitié du spectre FTIR, correspondant à la région des basses fréquences. Le spectre est représenté dans la Figure 72. La superposition de nombreux groupes fonctionnels rend l'analyse de ce spectre particulièrement complexe. Ainsi, l'analyse proposée ici ne se veut pas exhaustive, elle a principalement pour but d'analyser et affiner les observations faites lors de l'analyse du spectre à haute fréquence.

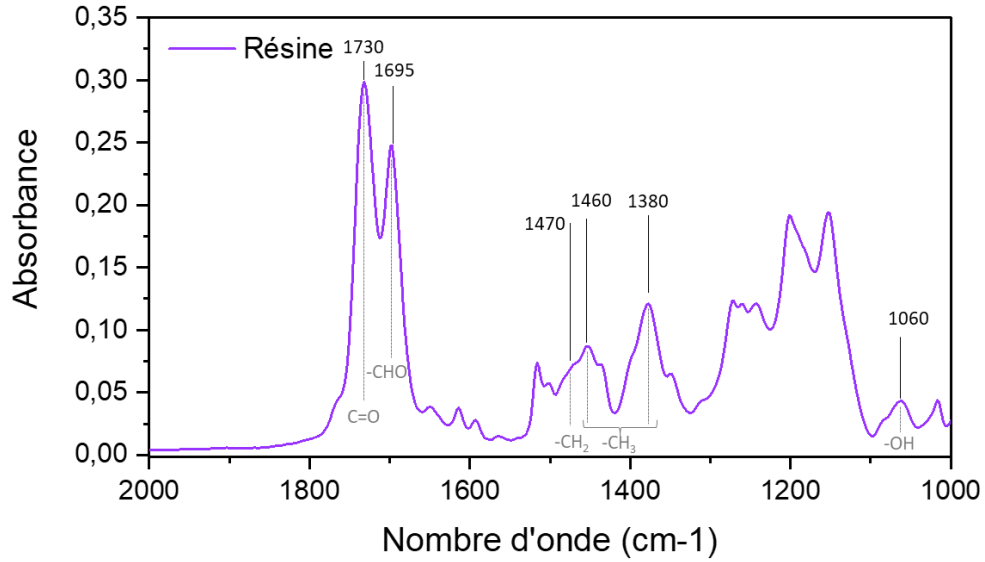


Figure 72. Spectre FTIR basse fréquence de la résine avant gravure.

D'une part, ce spectre confirme la présence de la liaison CH_3, cette liaison présentant des vibrations antisymétriques et symétriques dans cette gamme à respectivement 1460 et 1380 cm^{-1}.[8] De même pour la liaison CH_2 présentant un signal dans la littérature à environ 1470 cm^{-1}.[8] On observe aussi un signal faible à 1645 cm^{-1} qui pourrait correspondre à la vibration de la liaison NH_2 attendue entre 1640 et 1560 cm^{-1}.[8] Ce spectre confirme aussi la présence de liaisons OH. On observe un pic à environ 1060 cm^{-1} qui pourrait correspondre à la vibration d'un alcool primaire attendu dans la littérature à 1050 cm^{-1}.[8]

D'autre part, ce spectre permet de mettre en lumière d'autres liaisons. En effet, deux signaux de forte intensité sont visibles à 1730 et 1695 cm^{-1}. Le premier semble correspondre à la vibration de la liaison C=O d'un β-cétoester attendue à 1720 cm^{-1}.[8] Le second pic semble correspondre à la liaison vibration de la liaison CHO d'un aldéhyde α-β-insaturé attendue à 1685 cm^{-1}.[8]

Ainsi, il semblerait que la résine photosensible soit constituée d'une chaine carbonée présentant des insaturations et fonctionnalisée avec des liaisons OH. On note aussi la présence de signaux qui semblent correspondre à des liaisons cétone, aldéhyde et cétoester. Ces informations ne permettent pas de reconstituer en détail la chaine de manière certaine, toutefois, elles montrent clairement la présence de liaisons C=O dans la résine.

III.A.2.2 Analyse du polymère non photosensible

Dans cette partie, on considère l'analyse FTIR du polymère non photosensible. L'analyse est à nouveau faite en deux parties, le spectre haute fréquence est d'abord analysé, puis, le spectre basse fréquence.

D'une part, le graphique de la Figure 73 présente la première partie du spectre FTIR correspondant à la région des hautes fréquences. Le doublet à 2350 cm^{-1} correspond à nouveau à des traces de CO_2.

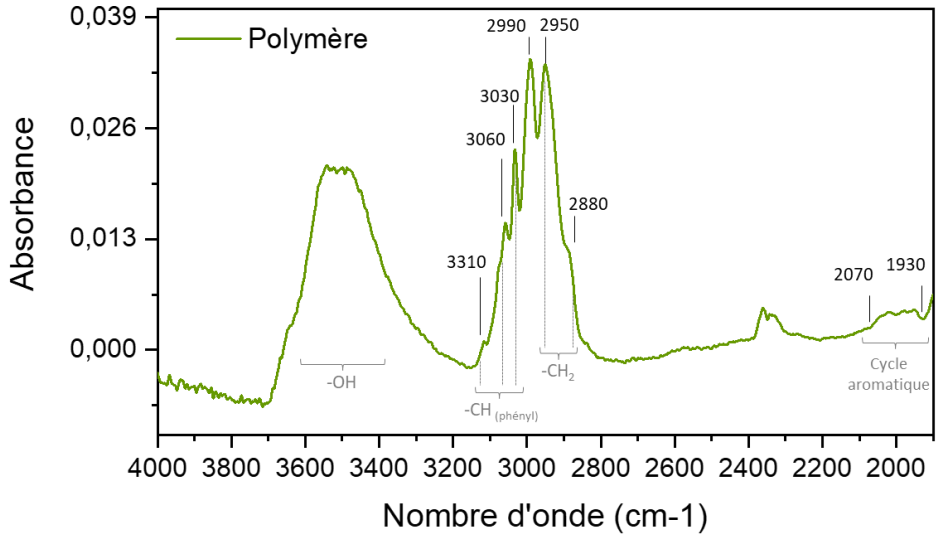


Figure 73. Spectre FTIR haute fréquence du polymère avant gravure.

Le spectre montre une contribution large comprise entre 3600 et 3400 cm^{-1}. Elle semble correspondre à la vibration de liaisons OH. L'analyse de cette zone a été détaillée lors de l'étude de la résine avant gravure. Cette contribution large montrerait alors principalement la présence de liaisons OH et pourrait provenir des contributions de vibrations intra et intermoléculaires.

Dans la gamme d'énergie correspondant aux liaisons CH, on relève six contributions sur ce graphique. Les signaux à 2880 et 2950 cm^{-1} semblent correspondre aux nombres d'ondes attendus pour les vibrations symétriques et antisymétriques de liaisons CH_2 reportées dans la littérature à respectivement 2850 et 2925 cm^{-1}.[8] Pour les autres pics, compris entre 2990 et 3310 cm^{-1}, ces signaux semblent provenir de vibrations de liaisons CH d'un cycle aromatique phényle, elles sont reportées dans la littérature sous forme de pics multiples autour de 3000 cm^{-1}.[8]

De plus, on note la présence d'un signal faible compris entre 1930 et 2070 cm^{-1}. Ce signal pourrait, lui aussi, provenir des vibrations des liaisons d'un cycle aromatique. Il sera discuté plus en détail lors de l'analyse de la Figure 75, dédiée aux zones d'identification des cycles aromatiques.

D'autre part, on s'intéresse à la seconde partie du spectre FTIR correspondant à la région des basses fréquences. Ce spectre est représenté dans la Figure 74. Comme pour la résine, l'analyse réalisée ici n'est pas exhaustive.

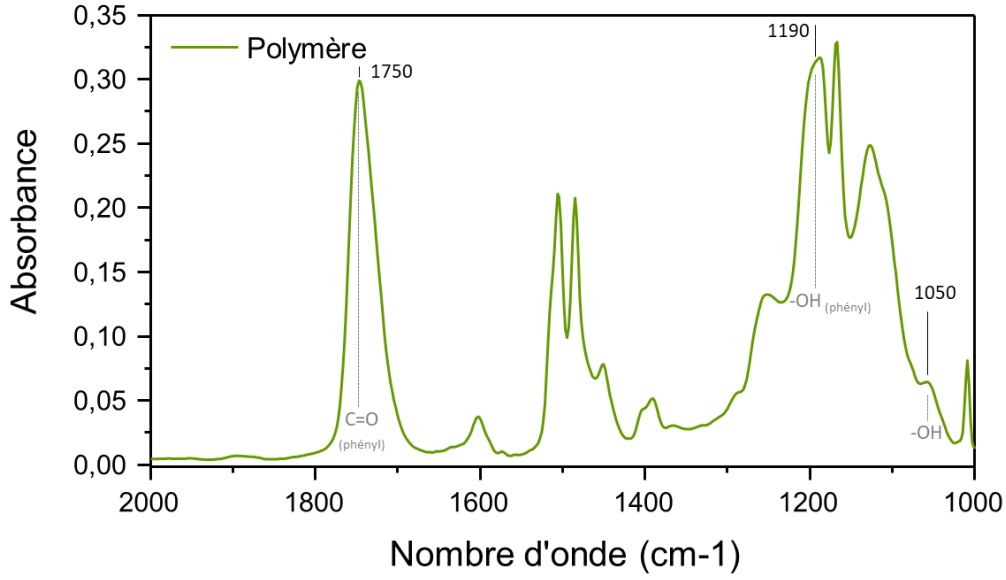


Figure 74. Spectre FTIR basse fréquence du polymère avant gravure.

Ce spectre confirme la présence de liaisons OH. Comme pour la résine, on observe une contribution à 1050 cm^{-1} qui correspondrait à la vibration d'un alcool primaire. On note aussi la présence d'un pic à 1190 cm^{-1} qui pourrait provenir de la vibration d'une liaison OH phénolique, soit un cycle aromatique lié à une liaison OH. [8] Le spectre montre aussi un pic fin et intense à 1750 cm^{-1}. Dans la littérature, ce pic semble correspondre au nombre d'onde attendu pour la vibration d'une liaison C=O liée à un cycle aromatique à cinq membres.[8]

D'après les différentes observations faites, il semblerait alors que le polymère non photosensible soit constituée d'un cycle aromatique à cinq membres qui présente à la fois une liaison alcool (-OH) et une liaison cétone (C=O).

Afin de mieux comprendre la structure de ce cycle il est possible d'étudier plus précisément les vibrations de gammes spécifiques à l'identifications des cycles aromatiques. Pour ce, les gammes 600-900 et 1700-1900 cm^{-1} sont représentées respectivement à gauche et à droite dans la Figure 75.

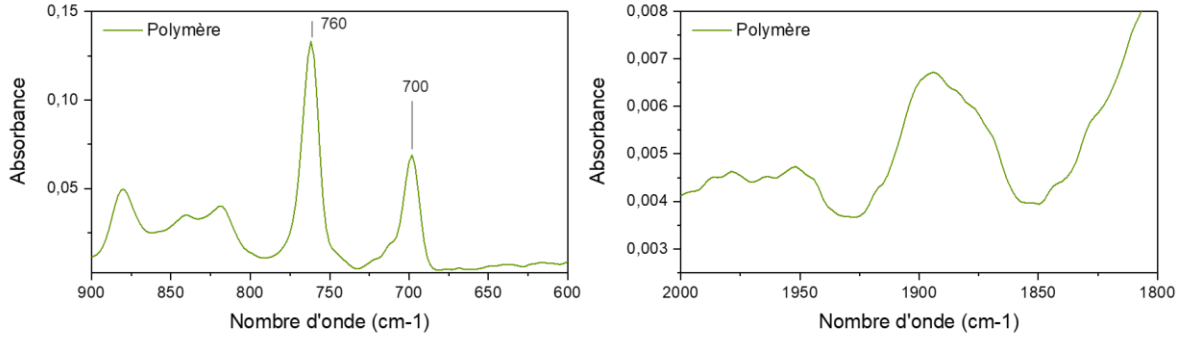


Figure 75. Spectres FTIR des gammes 600-900 (gauche) et 1700-1900cm^{-1} (droite) du polymère avant gravure.

La gamme 600-900 cm^{-1} montre deux signaux, à respectivement 760 et 700 cm^{-1}. Ils sont proches des nombres d'ondes attendus pour un benzène avec des substitutions en position 1,3 sur le cycle. En effet, la littérature reporte trois pics principaux pour cet élément à 705, 775 et 855 cm^{-1}.[8] Le pic attendu à 855 cm^{-1} semble se superposer avec d'autres signaux, et est difficile à identifier sur notre spectre. Toutefois la présence d'un signal non nul dans cette gamme reste compatible avec cette identification.

La gamme 1700-1900 cm^{-1} est plus difficile à analyser, l'identification de pics est complexe à cause des superpositions provenant probablement de la vibration d'autres liaisons. Toutefois, cette gamme est compatible avec l'identification du benzène substitué en position 1,3. En effet, d'après la littérature, cet élément devrait présenter des vibrations attendues à 1860 et 1920 cm^{-1}.[8] On note aussi qu'un doublet est attendu à 1750 et 1760 cm^{-1}.[8] Cette vibration n'est pas visible sur notre spectre, elle est possiblement superposée à la vibration du C=O discutée dans l'analyse de la Figure 74.

L'ensemble de ces spectres suggèrent que le polymère serait constitué d'un cycle benzène substitué en position 1,3. La présence de liaisons C=O et C-OH pourrait provenir de groupements substitués sur le cycle. Ainsi, l'un des monomères constitutifs du polymère non photosensible pourrait présenter un fragment représenté dans la Figure 76.

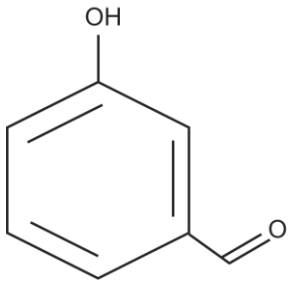


Figure 76. Fragment hypothétique d'un monomère constitutif du polymère.

Cette analyse a montré que les deux matériaux considérés présentent des liaisons carbonées et des liaisons oxygènes, typiques des matériaux organiques. En plus de de confirmer les résultats de l'analyse XPS, cette caractérisation a également permis également de mettre en lumière d'autres différences de composition significatives entre les deux matériaux.

Les résultats ont montré que le squelette carboné n'est pas le même pour les deux couches. Alors que la résine semble constituée d'une chaine carbonée aliphatique, le polymère semble plutôt composé d'un cycle aromatique.

III.A.3 Discussion des analyses chimiques des matériaux à graver

Ces deux techniques de caractérisation nous ont permis d'analyser finement la composition chimique de la résine et du polymère avant gravure.

Ces analyses ont montré que ces deux matériaux présentent la composition attendue pour des matériaux organiques, avec la présence d'oxygène et de carbone en grande quantité. Toutefois, l'analyse des résultats a mis en en lumière certaines différences.
Tout d'abord, des différences d'agencement de la chaine carbonée ont été observées lors de l'analyse FTIR. Alors que la résine présente un squelette carboné sous forme de chaine aliphatique, le polymère non photosensible contient plutôt des cycles aromatiques.
De plus, on a noté la présence d'azote dans la résine lors de l'analyse XPS, ce signal n'est pas présent lors de l'analyse du polymère. Cette liaison azotée spécifique à la résine a également été observée lors de l'analyse FTIR, cette analyse étant sensible au volume de l'échantillon, ce résultat suggère que cette liaison n'est pas présente uniquement en surface. Malgré la multiplication des caractérisations, la détermination de la nature exacte de la liaison est complexe. Alors que le signal XPS semble montrer la présence de liaisons C-N, le FTIR appuie plutôt la présence de liaisons C≡N et N-H. Cette présence d'azote est minoritaire dans la composition de la résine photosensible, d'après l'XPS représenterait moins de 5%. Une des pistes expliquant sa composition pourrait être la présence de diazonaphthoquinone (DNQ). Cette molécule est notamment utilisée pour ses propriétés photosensibles dans la formulation de la résine photosensible Novolak.[9] Bien que la DNQ présente des cycles aromatiques et que notre résine n'en a pas montré lors de l'analyse FTIR, il est possible que cette molécule soit présente en très petite quantité. Ainsi, elle ne serait pas visible en analyse FTIR. De plus, contrairement au polymère, la résine subit une étape de développement avec un solvant à base de TMAH, contenant de l'azote. Malgré les recuits successifs visant à évaporer ce solvant, cette étape de développement pourrait entrainer un enrichissement parasite de la résine en azote, et ainsi expliquer ces traces.

Enfin, l'analyse XPS a également mis en lumière la présence de traces de silicium oxydé pour les deux matériaux. Une des pistes pour expliquer ces traces pourrait être due à la présence de composés organosiliciés. Ces composés, présentant des liaisons Si-O, ont une affinité à la fois avec des composés organiques et inorganiques. Ils sont utilisés pour cette propriété dans l'industrie en tant qu'agent de couplage pour la préparation de polymères organiques présentant des additifs inorganiques, on parle alors de couplage silane.[10] Il est possible que ces agents de couplage aient été utilisés pour la formulation des matériaux étudiés ici en guise de promoteurs d'adhésion, afin de faciliter leur accroche avec le substrat par exemple.[11]

III.B Analyse des échantillons gravés

L'analyse détaillée des matériaux avant gravure nous a permis de connaitre leur composition fine. Elle nous permet ainsi d'étudier plus finement les mécanismes de gravure, qui sont l'objet de cette partie. Ainsi, dans cette section, on propose une étude de la gravure d'échantillons sans motifs par le procédé de référence CF_4.

III.B.1 Analyse de la vitesse de gravure

Dans un premier temps, la vitesse de gravure est analysée. On étudie d'abord l'épaisseur gravée en fonction du temps avant d'aborder l'uniformité de la gravure au sein de la plaque, puis, on présente les résultats du calcul de la sélectivité.

III.B.1.1 Analyse de l'épaisseur gravée en fonction du temps

Tout d'abord on effectue une mesure par ellipsométrie de l'épaisseur gravée en fonction du temps. Le graphique de la Figure 77 présente ces résultats. On note que les barres d'incertitude sont représentées, mais elles n'apparaissent pas car elles sont inférieures à la taille des symboles des points de mesures.

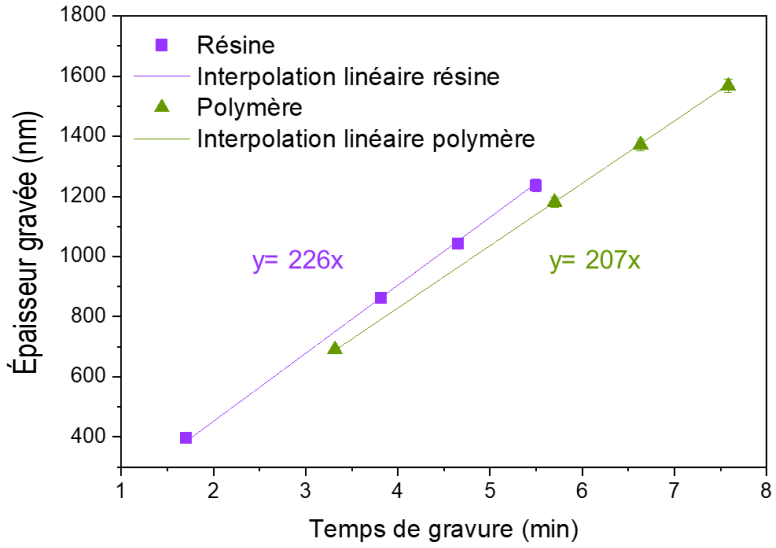


Figure 77. Graphique de l'épaisseur gravée par le procédé de référence en fonction du temps pour la résine et le polymère.

Ce graphique montre un comportement similaire pour les deux matériaux avec une distribution linéaire de l'épaisseur gravée en fonction du temps. Ces résultats suggèrent que, pour les temps considérés, il n'y a pas de régime particulier qui se dessine en fonction du temps. Ainsi, l'épaisseur gravée ne semble pas dépendre du temps de gravure ou de l'épaisseur initiale et/ou restante.

Il est possible de réaliser une interpolation linéaire à partir de ces distributions. La pente résultante correspond alors à la vitesse de gravure. On détermine ainsi une pente de 226 nm/min pour la résine et 207 nm/min pour le polymère. La vitesse de gravure de la résine est alors environ 10% plus importante que celle du polymère.

III.B.1.2 Uniformité de gravure

Afin d'apprécier l'uniformité de la gravure, il est également possible de représenter cette vitesse sous forme de cartographie. Comme la vitesse de gravure est linéaire, il est possible de calculer cette vitesse en chaque point des plaques de résine et de polymère à des temps de gravure fixés (respectivement 199 et 229 secondes ici). Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 78.

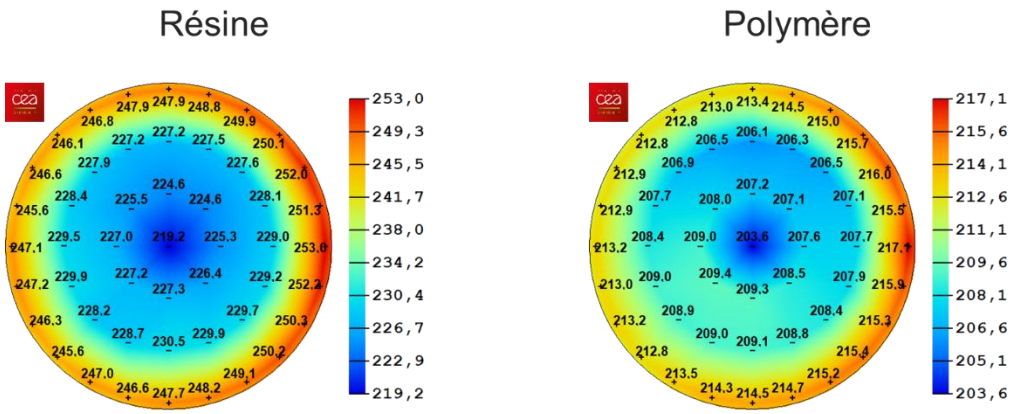


Figure 78. Cartographie des vitesses de gravure (nm/min) calculées à partir de mesures ellipsométriques pour chaque point un échantillon de résine (à gauche) et de polymère (à droite).

Ces cartographies permettent de montrer des comportements différents en fonction de la distance au centre, suivant une distribution radiale.

Pour les deux matériaux, le centre des plaques présente la vitesse de gravure minimale mesurée. Ce point correspond à la position de la dispense lors de l'étalement par centrifugation (*spin coating*). Comme il reçoit directement la dispense, il est alors plus sensible aux défauts d'étalement. Ces défauts ne permettant pas une mesure ellipsométrique fiable, ce point n'est alors pas considéré dans cette étude.

En moyenne, pour les deux matériaux, ces cartographies montrent que les bords des plaques sont gravés le plus vite. La vitesse de gravure mesurée diminue à mesure que l'on se rapproche du centre. Ce résultat montre un effet radial de la gravure. La différence de gravure centre bord peut être appréciée en calculant l'écart type de la distribution, noté σ. On considère ici le triple de cet écart-type afin de rendre compte de 99,7% de la distribution. Alors que les vitesses de gravure calculées sur le polymère présentent un 3σ de 11 nm/min, pour la résine, on calcule un 3σ de 33 nm/min. Ainsi, la non-uniformité de gravure de la résine est trois fois plus importante que celle du polymère.

III.B.1.3 Sélectivité résine/polymère

La sélectivité est également une figure de mérite pertinente pour rendre compte de la différence de vitesse de gravure entre deux matériaux. La sélectivité résine/polymère correspond au rapport de la vitesse de gravure de la résine sur la vitesse de gravure du polymère. Elle est calculée pour chaque point d'une plaque fictive dans la Figure 79.

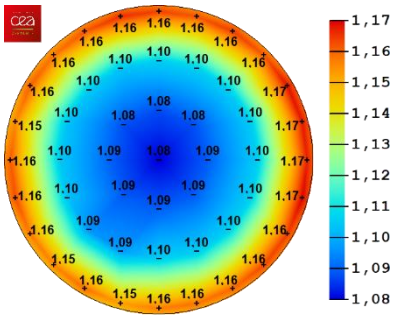


Figure 79. Cartographie de la sélectivité résine/polymère calculée à partir de mesures ellipsométriques avant gravure en chaque point d'un échantillon de résine et de polymère.

La cartographie montre que la sélectivité calculée ici est supérieure à 1 en tout point de la plaque. Elle permet de traduire le fait que la résine est gravée environ 10% plus rapidement que le polymère.

Cette cartographie montre aussi que la sélectivité calculée dépend de la distance au centre suivant une distribution radiale. On observe ici une sélectivité calculée plus importante sur les bords qui diminue à mesure qu'on se rapproche du centre. Cette observation suit les mêmes tendances de non-uniformité qui avaient été observées dans la partie précédente.

III.B.1.4 Discussion et analyse des vitesses de gravure

L'étude des vitesses de gravure a permis de mettre en lumière des tendances spécifiques à chaque matériaux. Cette discussion intermédiaire propose de les synthétiser en s'appuyant sur la littérature.

L'étude de l'épaisseur gravée en fonction du temps a montré un comportement linéaire. Cet effet a été discuté dans la littérature, Hua et al. ont notamment montré que lors de la gravure de résines en plasma fluorocarboné la vitesse de gravure varie avec le temps. Elle est d'abord très haute, de l'ordre de 600 nm/min pour les premières secondes de gravure. Puis, elle diminue pour atteindre un régime stable, de l'ordre de 100 nm/min, à partir de 30 secondes de gravure.[12] Dans notre cas, s'il est présent, ce premier régime n'est pas visible, les temps de gravure considérés étant de l'ordre de plusieurs minutes. Ce régime semble être négligeable ici, et il semble que l'on n'observe que le régime stable. Cela se traduit par une linéarité de l'épaisseur gravée en fonction du temps. Nos résultats sont ainsi en accord avec la littérature scientifique.

De plus, l'étude des cartographies a permis de mettre en lumière la non-uniformité de la gravure au sein d'une plaque. Elle a montré que la gravure des bords est privilégiée par rapport au centre de la plaque. Dans la littérature, il a été montré que les conditions des procédés de gravure influencent la répartition spatiale du plasma le long du substrat. Des simulations montrent notamment que l'utilisation de réactifs électronégatifs notamment, entraine un confinement des électrons du plasma plutôt sur les bords du substrat.[13] Cet effet a également été observé lors de simulations dans des conditions de gravure proches de notre procédé de référence. Il a alors été montré que la répartition radiale des espèces chargées, tels que les ions positifs, négatifs et électrons, est concentrée sur les bord du substrat.[14] Ainsi, il est possible que le procédé de référence de cette thèse présente ce type d'effet, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la vitesse de gravure sur les bords de l'échantillon.

Enfin, nous avons aussi montré des différences de comportement entre les deux matériaux. En effet, la résine est gravée 10% plus rapidement que le polymère. Dans la littérature il a été montré que la vitesse de gravure des matériaux organiques est inversement proportionnelle à un paramètre caractérisant la quantité de carbone effective des résines.[15] Ce paramètre, parfois appelé paramètre d'Ohnishi, caractérise la quantité de carbone par rapport à la quantité d'oxygène présentes dans une unité du polymère. La comparaison des vitesses de gravure des résines 193 et 248 nm a également montré que cette observation empirique est confirmée en plasma fluorocarboné.[16] Ces études suggèrent une influence forte de la composition fine des matériaux organiques gravés sur la vitesse de gravure. Or, dans la première partie de ce chapitre nous avions montré que ces deux matériaux organiques ne présentent pas la même composition chimique. Bien qu'elles ne soient pas spécifiquement centrées sur la différence de la quantité d'oxygène et de carbone, les différences identifiées pourraient expliquer les différences de vitesse de gravure. De plus, l'agencement de la chaine carbonée de ces deux matériaux est également différent. Les liaisons des cycles aromatiques du polymère, sont plus énergétiques que les liaisons des chaines aliphatiques de la résine. Cela pourrait entrainer une résistance accrue à la gravure pour le polymère et ainsi expliquer sa vitesse de gravure plus lente.

En résumé, cette première partie a permis d'initier l'étude de la gravure des matériaux organiques. Afin de mieux comprendre les mécanismes associés, la partie suivante est dédiée à leur caractérisation chimique après gravure.

III.B.2 Analyse chimique échantillons gravés

Afin de mieux comprendre les mécanismes de gravure en jeu, cette partie propose de caractériser chimiquement les échantillons gravés. On réalise, d'une part, une caractérisation XPS pour étudier la surface des échantillons. D'autre part, une analyse TOF-SIMS permettant de réaliser une analyse chimique en fonction de l'épaisseur considérée. Enfin, une discussion intermédiaire est proposée pour synthétiser et confronter les résultats principaux à la littérature.

III.B.2.1 Caractérisation de la surface par XPS

La caractérisation de la surface de ces matériaux organiques est principalement appréciable au travers de l'analyse XPS du spectre C1s. Ainsi, dans cette partie, on propose une analyse de ce spectre pour les deux matériaux, avant de comparer les pourcentages atomiques calculés à partir de l'ensemble des spectres analysés.

A. Analyse des spectres C1s

Les spectres C1s de la résine et du polymère gravés sont représentés dans la Figure 80. La rugosité de surface étant trop importante pour obtenir une analyse angulaire fiable, les spectres ont été moyennés à partir des huit angles de collection. Le spectre de la Figure 80 présente les spectres C1s de la résine et du polymère après gravure.

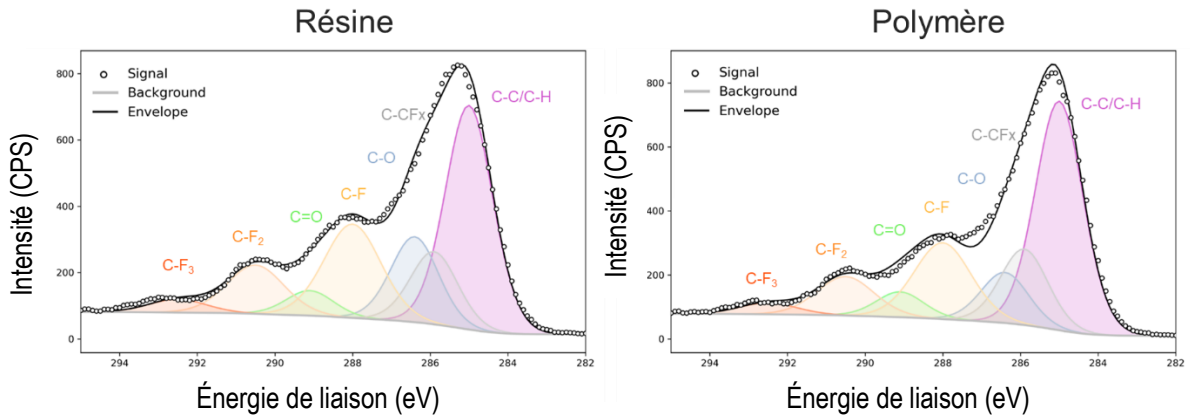


Figure 80. Spectres C1s de la résine (gauche) et du polymère (droite) après gravure.

Ces graphiques montrent la présence d'un signal C-C/C-H en quantité significative. Les spectres ne semblent pas de montrer de carbone graphitique, qui serait attendu à 284,5eV d'après la littérature.[17]

L'analyse révèle également la présence d'éléments fluorés en quantité significative. Le spectre de ces deux matériaux montre la présence de signaux C-CF, C-F, $C-F_2$, et $C-F_3$, en plus des contributions présentes avant gravure. Cet ensemble de liaisons est typique des gravures perfluorocarbonées, à laquelle appartient le CF_4 qui est le réactif employé ici. Ces signaux sont révélateurs de la formation d'une couche fluorocarbonée lors de la gravure. Visuellement, les hauteurs relatives des pics ne montrent pas différences majeures entre les deux matériaux. Les différences fines seront discutées lors du calcul des pourcentages atomiques.

L'analyse du spectre N1s après gravure, qui n'a pas été présentée ici, a montré que la résine présente toujours des traces d'azote. Toutefois, la contribution sur le spectre N1s ne participant qu'à 1% du pourcentage atomique total, le signal C-N sur le spectre C1s de la résine est alors considéré comme trace et n'est pas inclus à la méthode de traitement des données du spectre C1s de la résine après gravure.

L'observation fine des différences entre l'enveloppe et le signal met également en lumière un léger décrochage sur les deux spectres C1s à une énergie d'environ 288 eV. Comme présenté précédemment, cette position énergétique à 288 eV pourrait correspondre à la position de la liaison C-N. Cependant, ce signal avait été observé avant gravure exclusivement sur les échantillons de résine. Or, ce phénomène de décrochage entre l'enveloppe calculée et le signal mesuré est observé sur les deux matériaux. Le polymère ne présentant pas de traces d'azote avant et après gravure, ce décrochage ne parait donc pas uniquement provenir de potentielles traces d'azote.
Une piste qui pourrait expliquer ce décrochage est liée au fait que l'énergie de la liaison C-O observée avant gravure pourrait avoir été déplacée vers les hautes énergies, ou élargie, à cause de la présence de fluor sur l'échantillon.

B. Analyse des pourcentages atomiques

Afin de quantifier les éléments en présence, on considère le calcul des pourcentages atomiques. Ils sont reportés sous forme d'histogrammes dans la Figure 81 pour la résine et pour le polymère. Bien qu'elle ne soit pas représentée ici par soucis de lisibilité, on rappelle que l'erreur a été estimée à environ 10%.

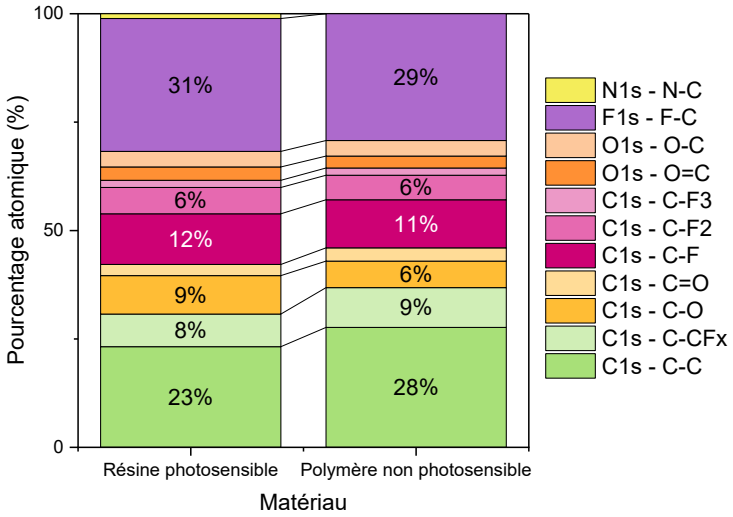


Figure 81. Analyse XPS après gravure pour la résine et le polymère. Pourcentages atomiques calculés sur la somme des huit angles de collection. Les labels ne sont pas affichés pour les pourcentages inférieurs à 5%.

Ces résultats montrent que les deux matériaux après gravure présentent des compositions chimiques de surface très proches avec une part importante d'éléments fluorocarbonés que ce soit sur le spectre F1s ou C1s. On relève pour les deux échantillons environ 30% de fluor sur le spectre F1s, sous la forme de liaisons F-C. Ainsi qu'environ 25% de carbone lié à du fluor sur le spectre C1s, sous la forme de liaisons C-F, C-F_2 et C-F_3. Les échantillons après gravure présentent donc une majorité d'éléments fluorocarbonés après gravure, environ 55%. Cette analyse confirme la formation d'une couche

fluorocarbonée lors de la gravure. On note que sa composition fine ne semble pas varier en fonction de la nature de la couche sous-jacente.

Cette analyse montre également une part significative de liaisons carbone-carbone, avec, notamment les signaux C-C et C-CFx. Ces éléments pourraient provenir d'une contribution du squelette carboné constitutif de ces deux matériaux.
D'une part, la diminution significative de la contribution C-C par rapport à celle mesurée avant gravure confirme bien une modification importante de la surface. En effet pour la résine on passe d'un signal de 56% de pourcentage atomique de C-C mesuré avant gravure à 23% après gravure, soit une baisse de plus de la moitié.
D'autre part, l'apparition de la liaison C-CFx après gravure sur ces deux matériaux pourrait provenir d'une modification de la chaine carbonée. Elle pourrait être causée par la création d'une liaison fluor à partir de liaisons pendantes par exemple, ou alors simplement d'un dépôt fluorocarboné.
De plus, on observe une contribution non négligeable d'éléments oxydés sous la forme de liaisons C-O et C=O sur le spectre C1s, qu'on retrouve aussi sur le spectre O1s sous la forme de liaisons O-C et O=C. On observe une diminution de ces éléments après gravure. Par exemple, sur le spectre O1s de la résine, on mesure un signal O=C de 10% avant gravure contre 3% après gravure.

Enfin, les traces de silicium et d'azote présentes avant gravure sont aussi influencées par le procédé de gravure. Les traces de silicium ne sont plus présentes après gravure. Il est possible que ces éléments n'étaient présents qu'en surface, et aient simplement été gravés.
Les traces d'azotes sont toujours présentes pour l'échantillon de résine après gravure. Elles apparaissent en quantité inférieure à 5% sur le spectre N1s et sont associées à un signal N-C. Ces traces suggèrent que l'azote n'était pas uniquement présent en surface, il semble présent de manière assez homogène dans l'intégralité de la couche de résine. Cette observation est en accord avec les résultats l'analyse FTIR réalisée en volume avant gravure.

C. Évolution des pourcentages atomiques en fonction du temps de gravure

Il est aussi pertinent d'étudier l'évolution de la composition de cette couche fluorocarboné pendant la gravure. Pour cela on étudie la composition de surface en fonction du temps de gravure d'un empilement de résine sur polymère.

On considère trois temps de gravure d'intérêt. Le premier temps, noté t.a, correspond à une gravure de 10% de la couche de résine. Le deuxième temps, noté t.b, correspond à une gravure de 90% de la couche de résine. Enfin, le dernier temps, noté t.c, correspond à une gravure totale de la couche de résine suivie d'une gravure de 50% de la couche de polymère. Ces gravures sont réalisées sur trois échantillons distincts pour éviter que les résultats ne soient impactés par des temps d'exposition aux rayons X différents. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes dans la Figure 82.

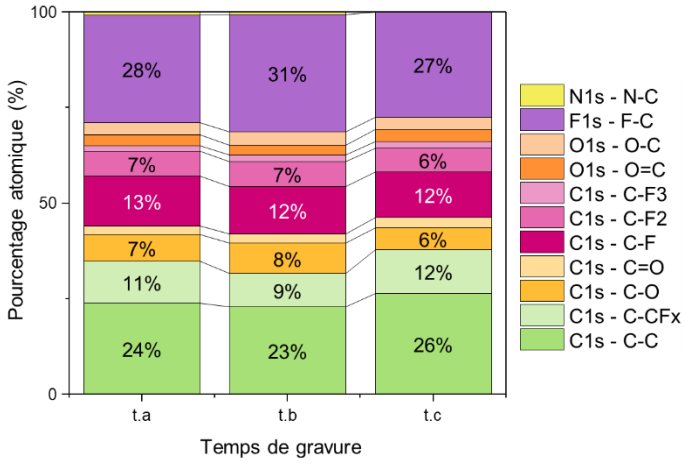


Figure 82. Analyse XPS après gravure d'un empilement résine/polymère pour les temps de gravure t.a, t.b et t.c. Pourcentages atomiques calculés sur la somme des huit angles de collection. Les labels ne sont pas affichés pour les pourcentages inférieurs à 5%.

Ces histogrammes montrent que la composition de la couche fluorocarbonée reste stable en fonction du temps de gravure et du matériau considéré. Elle n'est pas modifiée lors du passage de l'environnement résine à polymère entre les temps t.b et t.c.

Ainsi, ces résultats montrent que la couche fluorocarbonée garde la même composition au cours de la gravure de l'empilement de résine sur polymère. Ce résultat suggère que la composition de cette couche fluorocarbonée est indépendante du temps de gravure, et de la composition fine du matériau sous-jacent.

III.B.2.2 Caractérisation en profondeur par TOF-SIMS

Afin de mieux comprendre les modifications chimiques induites par la gravure en profondeur, une étude de caractérisation chimique par TOF-SIMS est réalisée dans cette partie. On considère ici uniquement l'analyse de la résine. Les résultats de cette analyse sont reportés Figure 83 avant et après gravure en fonction du temps de pulvérisation.

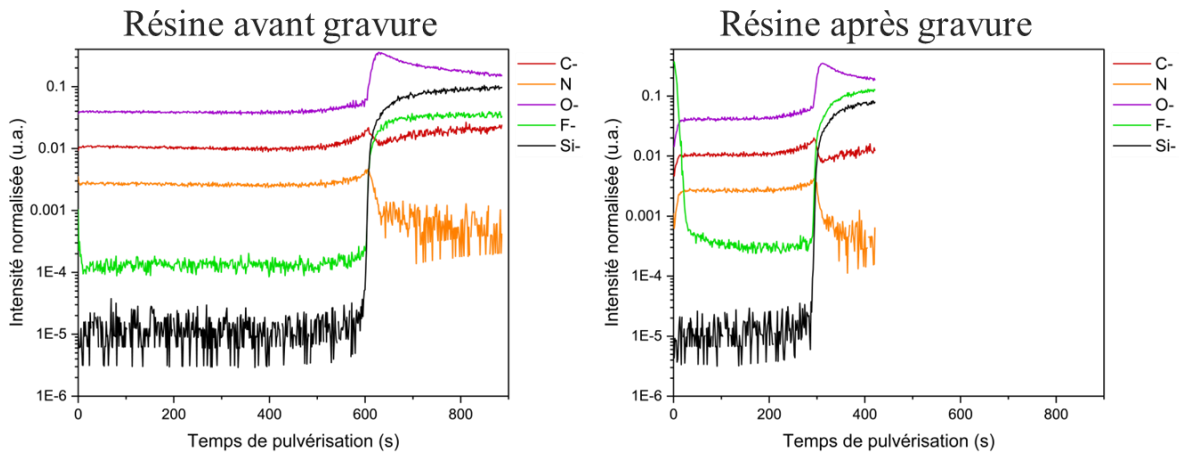


Figure 83. Analyse TOF-SIMS : courbes d'évolution des intensités de divers éléments collectés en fonction du temps de pulvérisation. À gauche : couche de résine avant gravure. À droite : couche de résine gravée.

D'une part, on considère l'analyse de l'échantillon avant gravure, représenté à gauche. Il présente une quantité significative de carbone, d'oxygène et d'azote. Ces éléments étaient présents, et ont été discutés, lors de l'analyse XPS et FTIR des échantillons avant gravure. La présence de silicium qui augmente brusquement à environ 600 secondes correspond à l'arrivée dans le substrat de silicium sous-jacent, il marque ainsi la fin de la pulvérisation de la couche. On observe également une augmentation de l'oxygène au niveau de cette interface résine/substrat. Ce pic pourrait correspondre à la présence d'une couche d'oxyde natif (SiO_2) à la surface du substrat. Enfin, l'échantillon avant gravure présente également une quantité significative de fluor en extrême surface. On pense qu'une forme de contamination croisée est l'origine de ces traces, probablement liée au fait que les échantillons gravés et non gravés aient été stockés à proximité l'un de l'autre dans la même boite à gant, avant la mesure TOF-SIMS.

D'autre part, le graphique de droite, présente les résultats obtenus après une gravure de 177 secondes. Pour des épaisseurs supérieures à environ 50 secondes de pulvérisation, ce graphique montre une composition similaire à celle de l'échantillon non gravé. La surface de l'échantillon gravé présente cependant une quantité importante de fluor, ce signal n'était pas présent sur l'échantillon non gravé, il semble donc provenir de la gravure.

Pour mieux apprécier les différences de composition en surface, les spectres rapprochés sont présentés dans la Figure 84. Ils mettent en lumière la première minute de la pulvérisation de la résine avant et après gravure.

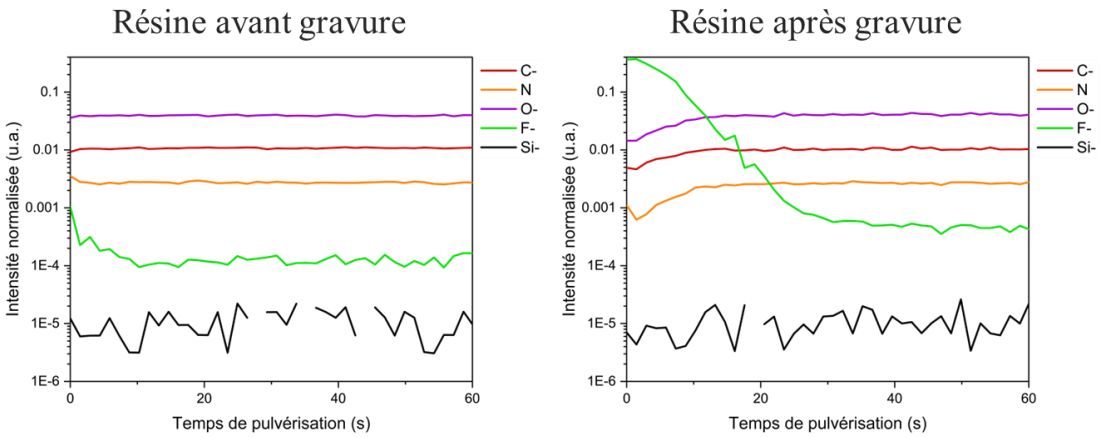


Figure 84. Analyse TOF-SIMS de la première minute de pulvérisation. Courbes d'évolution des intensités de divers éléments collectés en fonction du temps de pulvérisation. À gauche : couche de résine avant gravure. À droite : couche de résine gravée.

Le graphique de la résine après gravure présente deux zones distinctes. Dans un premier temps, on observe une zone déplétée en carbone et oxygène à la surface de l'échantillon. Les niveaux de ces éléments atteignent un niveau stable à partir d'environ 8±2secondes de pulvérisation. Ce graphique montre également une présence significative de fluor à la surface de l'échantillon, une zone fluorée. La distribution du fluor s'étend au-delà de cette zone déplétée. On estime que la fin de la queue de distribution se situe à environ 30±2secondes. Ces deux zones ont également été observées lors de l'analyse du polymère, toutefois les mesures n'ayant pas été réalisées dans les mêmes conditions de pulvérisation, elles ne peuvent être comparées à cette analyse.

Cette analyse a montré qu'en surface de l'échantillon gravé il existe deux zones différentes. La surface serait composée d'une zone déplétée en carbone et oxygène, puis d'une zone implantée en fluor.

L'analyse XPS, montre que la surface, est principalement composée de carbone et de fluor avec notamment la présence de liaisons F-C, C-F, C-F_2 et C-F_3. La composition de cette couche ne semble pas dépendante du matériau sous-jacent, qu'il soit polymère ou résine. Cette technique caractérisant la surface, cette zone correspondrait alors à la zone déplétée observée lors de la caractérisations SIMS.

III.B.2.3 Discussion et analyse des caractérisations chimiques

L'analyse chimique des surfaces gravées a permis de montrer que la gravure entraine la formation d'une couche fluorocarbonée à la surface des échantillons. Nous avons notamment mis en lumière la présence d'une zone déplétée en carbone et en oxygène, et d'une zone riche en fluor.

Lors de l'utilisation de gaz perfluorocarbonés pour la gravure, comme le CF_4, on observe souvent des dépots de couches fluorocarbonées. La couche déplétée en carbone et oxygène est riche en fluor et faible en matériau organique, elle pourrait correspondre à ce dépôt. Lors de la gravure, du fluor provenant du plasma peut également être implanté. Cette implantation pourrait être à l'origine de la seconde zone, présentant une quantité plus faible de fluor, mais significative, avec une queue de distribution. Cette hypothèse de modification de la surface par la gravure est synthétisée dans le schéma de la Figure 85 pour la résine.

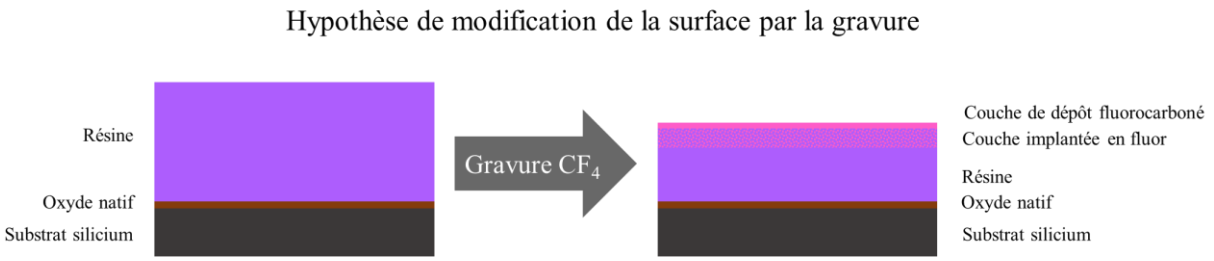


Figure 85. Schéma de l'hypothèse de modification de la surface par la gravure.
L'épaisseur des zones représentées n'est pas à l'échelle.

L'analyse XPS, caractérisant la couche de dépôt fluorocarbonée, n'a pas montré de différence de composition selon le matériau considéré. Ces résultats suggèrent que la composition de cette couche ne dépend pas du matériau gravé. Dans la littérature, la vitesse de dépôt de couche fluorocarbonée en fonction du temps a été étudiée grâce à un système de shutter. Il a été montré que la vitesse de dépôt de sur silicium est stable dès les premières secondes du plasma. Cette stabilité est atteinte avant même que les vitesses de gravure, mesurées sur des couches d'OSG (Organosilicate Glass) aient atteint un régime stable.[12] Cette étude semble appuyer, qu'en plus de la composition chimique stable en fonction du temps de procédé, l'épaisseur des couches révélées par le TOF-SIMS, proportionnelles au temps de pulvérisation, ne sont pas influencées par le temps de procédé.
De plus, on note aussi que les analyses chimiques réalisées dans cette partie n'ont pas permis de révéler des phénomènes de graphitisation, communs lors de la gravure de résines.[17]

Enfin, il est possible de quantifier les épaisseurs de ces couches à partir de la caractérisation TOF-SIMS. Pour cela, la vitesse de pulvérisaton a été estimée à partir de la position du pic de silicium et de mesures ellipsométriques, comme présenté dans le chapitre 2. Pour la résine, ces conversions ont montré que la couche fluorocarbonée et la couche implantée devraient présenter des épaisseurs respectives d'environ 20 nm et 64 nm. Toutefois des mesures XPS haute énergie réalisées sur ces échantillons par Nicolas Gauthier, expert à la PFNC du LETI, ont permis d'estimer l'épaisseur de la couche fluorocarbonée à environ 8 nm. De plus, une étude menée dans des conditions de gravure proches des nôtres, dans la thèse de Pierre Ducluzaux, a montré la présence d'une couche fluorocarbonée d'environ 10nm* et d'une

couche implantée d'environ 17nm*. Des simulations y ont également été réalisées et indiquent des épaisseurs plus faibles, avec une épaisseur de couche déposée de l'ordre de 5nm* et une épaisseur implantée d'environ 15nm*.[14]
L'ensemble de ces résultats suggèrent que la conversion en épaisseur des résultats TOF-SIMS n'est pas fiable ici. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la détermination de l'épaisseur de ces couches par SIMS repose sur l'approximation selon laquelle les zones de compositions diverses sont pulvérisées à la même vitesse que le reste de la résine. Cette hypothèse est imparfaite. L'analyse met clairement en évidence différentes zones de composition différentes, qui ont probablement chacune une vitesse de pulvérisation différentes. De plus, l'analyse SIMS peut favoriser l'implantation d'éléments de surface plus profondément dans les couches analysées. Bien que des essais TOF-SIMS réalisés à -80°C suggèrent que cette seconde piste est peu probable, cet effet peut tout de même participer à la surestimation des épaisseurs. Ces points sont discutés plus en détail dans le chapitre 6. En conclusion, bien que l'estimation précise de ces épaisseurs n'ait pas pu être réalisée dans le cadre de ces travaux, l'étude SIMS permet tout de même de mettre en lumière la présence de ces deux couches distinctes.

* : *Les critères définissant l'épaisseur des couches diffèrent de ceux utilisés ici ; les valeurs ont donc été réévaluées à partir des résultats disponibles dans cette source selon la norme de cette thèse afin d'assurer la comparabilité.*

III.B.3 Étude de la génération de rugosité en absence de motifs

Nous avons montré que la gravure induit des modifications chimiques significatives. Elle peut également entrainer des modifications physiques, pour les analyser, cette partie est dédiée à l'étude de la génération de rugosité par le procédé de référence. Dans un premier temps on compare l'évolution temporelle de la rugosité pendant la gravure. Puis, l'impact de l'épaisseur de résine sur la rugosité générée est évalué. Enfin, un bilan intermédiaire est réalisé permettant de synthétiser et de discuter les résultats principaux.

III.B.3.1 Comparaison de la génération de rugosité sur résine et polymère

Pour comprendre la génération de rugosité au cours de la gravure, il est possible de quantifier la rugosité de surface mesurée par AFM 2D grâce à la moyenne quadratique de la rugosité, notée RMS (Root Mean Square). La Figure 86 présente l'évolution des valeurs de rugosité RMS en fonction de l'épaisseur gravée pour des échantillons de résine et de polymère.

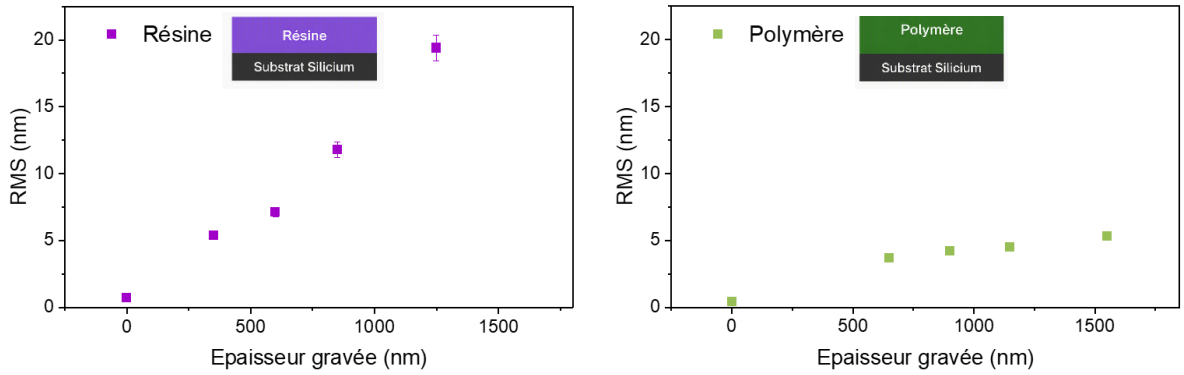


Figure 86. Rugosité RMS en fonction de l'épaisseur gravée. À gauche : résine, à droite : polymère. Erreur de mesure estimée à 5%.

Ces résultats montrent une augmentation de la rugosité avec l'épaisseur gravée. La gravure entraine donc une génération de rugosité significative des échantillons. Son évolution en fonction de l'épaisseur gravée est différente en fonction de l'échantillon considéré.

Pour les échantillons de résine, à gauche, on peut voir que la rugosité suit une évolution linéaire avec l'épaisseur gravée. Cette évolution est différente pour les échantillons de polymère, à droite, qui présentent une augmentation moins marquée. Par exemple, à environ 1200 nm gravés, la rugosité RMS mesurée à la surface de la résine est cinq fois supérieure à celle mesurée à la surface du polymère.

Ces résultats montrent que la gravure par le procédé de référence engendre une génération de rugosité significative à la surface de ces matériaux organiques. Cependant, sa génération est influencée par le matériau considéré. La nature du matériau considéré influence donc significativement la rugosité générée.

III.B.3.2 Génération de rugosité lors de la gravure de l'empilement d'intérêt

Dans le cadre de cette thèse, on considère le transfert d'une structure en résine dans le polymère. Il est donc également pertinent d'étudier comment la rugosité générée dans la résine est transférée dans la couche sous-jacente. Pour cela, cette partie est dédiée à l'étude de la génération de rugosité lors de la gravure d'un empilement de résine sur polymère en absence de motifs.

A. Analyse de la rugosité RMS au cours de la gravure

La Figure 87 présente l'évolution de la rugosité RMS en fonction de l'épaisseur gravée. La ligne pointillée représente le temps estimé pour la fin de la gravure de la résine, et le passage dans la couche de polymère. Cette estimation est calculée grâce à la vitesse de gravure de la résine, mesurée dans la première partie de ce chapitre.

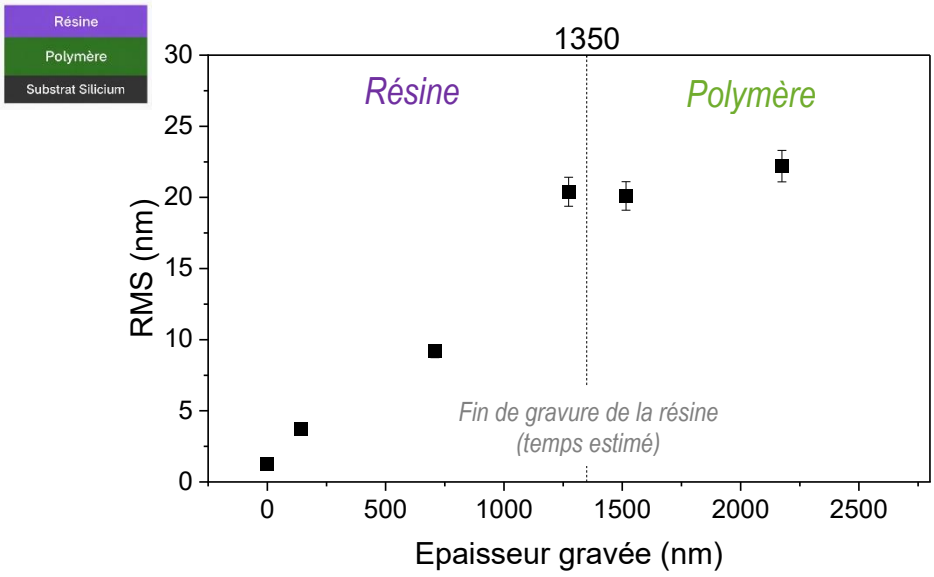


Figure 87. Rugosité RMS en fonction de l'épaisseur gravée. Empilement résine sur polymère sans motifs.
La ligne pointillée représente l'estimation du temps de la fin de gravure de la résine. Erreur de mesure estimée à 5%.

Ce graphique montre deux régimes distincts. Lors de la gravure de la résine, la rugosité RMS augmente linéairement avec l'épaisseur gravée. Puis, lorsque la gravure atteint la couche de polymère sous-jacente, la rugosité stagne. On observe tout de même une légère augmentation de la rugosité pendant la gravure du polymère, entre 1500 et 2200 nm gravés. Cette évolution reste moindre par rapport à celle observée pendant la gravure de la résine. En effet, la pente caractérisant l'augmentation de la rugosité est environ quatre fois supérieure dans la résine par rapport au polymère.

Ces résultats montrent qu'en absence de motifs, la rugosité générée dans la résine est transférée dans le polymère sous-jacent, son évolution est moindre une fois que toute la résine a été gravée.

B. Analyse qualitative de la rugosité de surface générée

Il est également possible d'évaluer qualitativement l'évolution de la rugosité grâce aux cartographies AFM 2D associées aux valeurs présentées dans la partie précédente. Ces données sont reportées dans la Figure 88, les images MEB de la surface y sont également représentées. On note que les cartographies et les images MEB représentent une surface de taille identique de 2 par 2 µm.

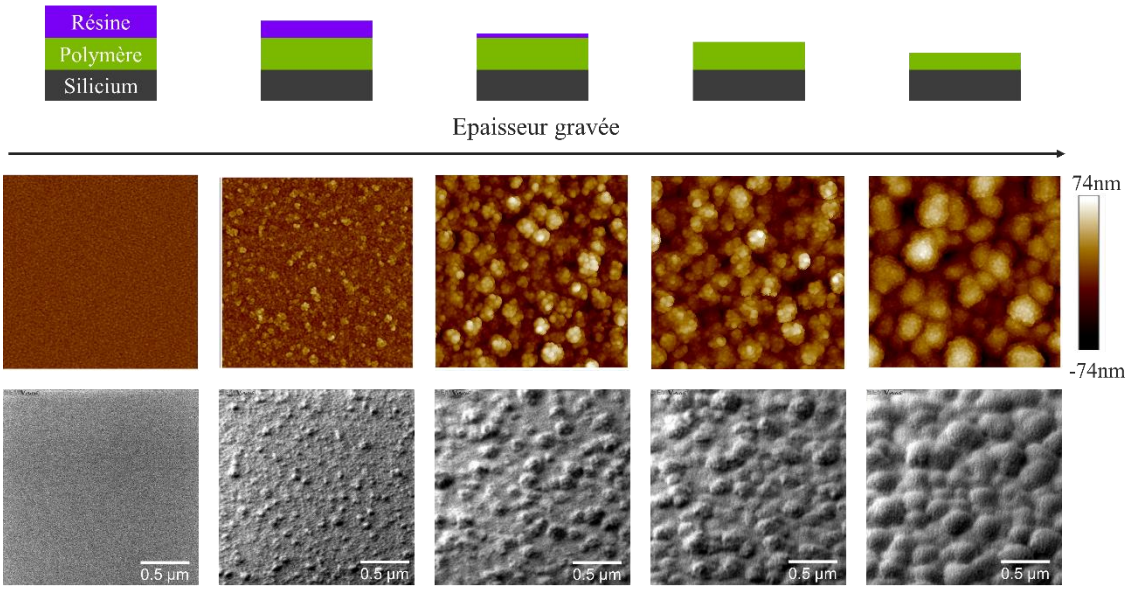


Figure 88. Gravure progressive d'un échantillon de résine sur polymère sans motifs. Cartographies AFM 2D (2x2 µm) et images MEB de la surface tiltée à 45°, taille de champ : 2x2 µm.

Ces images montrent la génération progressive de la rugosité au cours de la gravure. Les cartographies AFM et les images MEB révèlent l'apparition de petits agrégats sphériques. Leur diamètre semble grossir à mesure de la gravure de la couche.

Ces images permettent de confirmer les tendances observées lors de l'analyse de la rugosité RMS. Toutefois, on note qu'alors que cette dernière présentait un plateau à la fin de la gravure de la résine, les cartographies AFM et les images MEB montrent une nette évolution de l'apparence de la surface. Ces images montrent que l'évolution de la rugosité RMS ne suffit pas toujours à rendre compte de l'intégralité des phénomènes de génération de rugosité.

Des études complémentaires ont été réalisées par Denis Mariolle, expert de la PFNC du LETI, visant à quantifier ces observations par des analyses FFT et PSD des cartographies AFM présentées. Cependant elles n'ont pas permis de quantifier cette évolution de la rugosité de surface dans le polymère.

III.B.3.3 Influence de l'épaisseur de résine initiale sur la rugosité

Nous avons montré qu'en absence de motifs, la rugosité est générée dans la résine et transférée dans le polymère sous-jacent. Cette partie propose d'étudier l'effet de l'épaisseur de résine sur la rugosité générée. Pour cela, des empilements de résine sur polymère avec des épaisseur de résine variables sont réalisées. L'épaisseur de la couche de polymère sous-jacente n'est pas modifiée.

Pour réaliser ces échantillons, deux stratégies sont employées :

- La « stratégie étalement » consiste à réduire l'épaisseur de résine en l'étalant plus rapidement. En augmentant la vitesse de rotation, cette approche nous permet de réduire l'épaisseur initiale de résine d'environ 300 nm.
- La « stratégie dose » permet d'étudier l'impact des propriétés photosensibles de la résine sur la rugosité générée. Elle consiste à exposer la résine de sorte à réduire son épaisseur. Pour obtenir des épaisseurs de résine proches de celles de notre étude, la résine est d'abord étalée plus lentement, de sorte à obtenir une épaisseur initiale de 2200 nm. Puis, une partie de cette couche de résine est consommée par une étape d'exposition avec une dose de 400J/m².

Les résultats de l'évolution du RMS en fonction de l'épaisseur gravée pour ces différentes stratégies sont présentées Figure 89. Les lignes verticales pointillées représentent l'épaisseur de résine pour chacun des empilements considérés, ils sont estimés à partir de la vitesse de gravure de la résine.

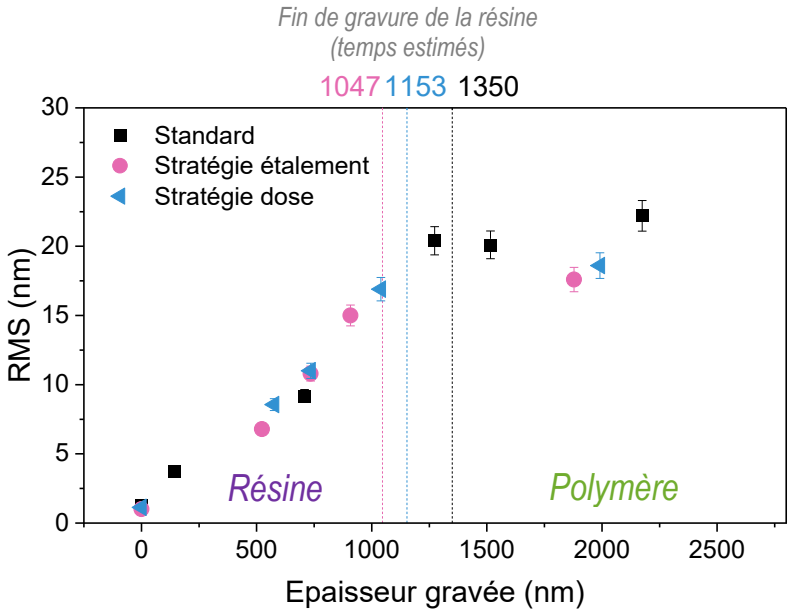


Figure 89. Effet de l'épaisseur de résine initiale sur la rugosité RMS. Empilement résine sur polymère sans motifs. La ligne pointillée représente l'estimation du temps de la fin de gravure de la résine pour chaque type d'échantillon.

Ces courbes montrent les mêmes tendances que l'étude de l'empilement de référence avec une rugosité RMS qui augmente linéairement pendant la gravure de la résine et qui se stabilise dans le polymère. La courbe « stratégie étalement » montre une diminution de la rugosité RMS transférée par rapport à l'empilement de référence. La courbe « stratégie dose » montre aussi une légère diminution de la rugosité RMS transférée par rapport à l'empilement de référence. Ces résultats suggèrent que la rugosité générée dans le polymère est influencée par l'épaisseur de résine initiale.

Afin de mieux apprécier l'effet de l'épaisseur de résine initiale, on considère la rugosité RMS transférée dans le polymère en fonction de l'épaisseur de résine initiale. Pour les stratégies étalement et dose, on considère la rugosité transférée à environ 2000 nm d'épaisseur gravée. Pour l'empilement standard, la rugosité considérée est une moyenne entre les deux points voisins. Les résultats sont présentés dans le graphique de la Figure 90.

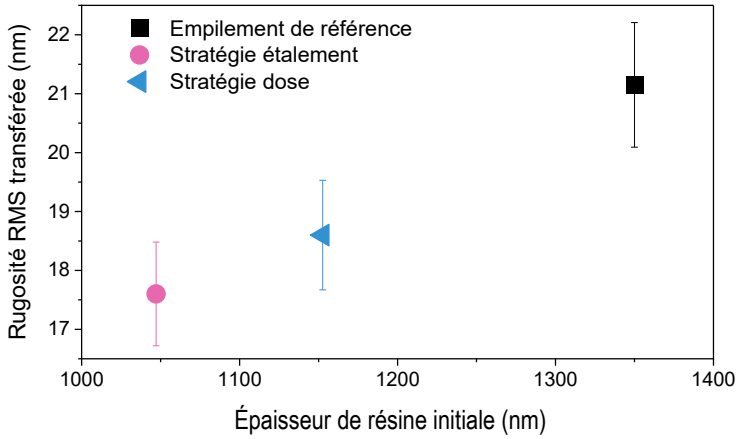


Figure 90. Rugosité RMS transférée par gravure dans le polymère en fonction de l'épaisseur de résine initiale.

Ces résultats montrent que la rugosité RMS transférée par gravure dans le polymère est influencée linéairement par l'épaisseur de résine initiale.

De plus, il montre aussi que la « stratégie dose » est alignée avec les autres résultats. La rugosité générée dans cet empilement semble suivre des tendances dépendant de l'épaisseur de résine initiale, et non pas d'un effet d'application de dose. Ainsi, il ne semble pas que les propriétés photosensibles de la résine aient un impact significatif sur la rugosité générée à la fin de la gravure de la résine, et par, conséquent, sur la rugosité finale transférée dans le polymère sous jacent.

Ce résultat est particulièrement important pour l'étude de la gravure de structures multi-hauteur, pour lesquelles chaque marche est obtenue à partir d'une dose d'exposition spécifique. Il montre que les variations de rugosité qui seront observées entre les marches pourront être attribuées à la morphologie des structures et/ou à la quantité de résine initiale, et non à la différence de dose reçue par chaque marche lors de l'étape de photolithographie.

III.B.3.4 Discussion et analyse de la génération de rugosité

Cette partie propose de synthétiser les résultats principaux de l'étude de la génération de rugosité et de discuter ces conclusions en s'appuyant sur la littérature scientifique.

L'étude de la génération de rugosité lors de la gravure de couches simples de résine et de polymère a montré un comportement différent pour les deux matériaux. La résine présentait une augmentation de la rugosité avec le temps de gravure quatre fois plus marquée que le polymère non photosensible. Dans la littérature scientifique, des différences de rugosité générée lors de la gravure de résines en plasma fluorocarboné ont été reportées. La résine 193 nm par exemple présente une augmentation de la rugosité linéaire avec le temps alors que la résine 248 nm n'en présente pas.[12], [16] Une des pistes avancées pour expliquer la différence de rugosité entre les résines 193 et 248 nm est la présence de cycles dans la résine 248 nm qui la rendraient plus résistante à la gravure.[16] Il semblerait ainsi que la présence de cycles dans le polymère étudié dans ces travaux, mise en lumière lors de l'analyse FTIR avant gravure, pourrait expliquer la rugosité amoindrie pour ce matériau. Une autre hypothèse pourrait être liée à la présence d'azote, uniquement observée dans la composition de la résine photosensible. Certaines espèces azotées pourraient présenter une plus grande résistance à la gravure. Il pourrait en résulter des hétérogénéités locales de vitesse de gravure, à l'origine de la rugosité accrue observée sur la résine photosensible.

De plus, nous avions montré dans la partie précédente que la gravure engendre la formation d'une couche fluorocarbonée. Les échantillons analysés dans cette partie sont donc recouverts de cette couche. Cette couche peut entrainer des mécanismes de génération de rugosité spécifiques. En effet, lorsqu'il y a une différence de tension entre cette couche et le matériau sous-jacent, la première peut se relaxer. La couche se distord alors ce qui génère de la rugosité. Ce phénomène est appelé *buckling*.[18] La distorsion de la surface résultante est schématisée dans la Figure 91 en reprenant les hypothèses de modifications chimiques de la surface formulées dans la partie III.B.2.

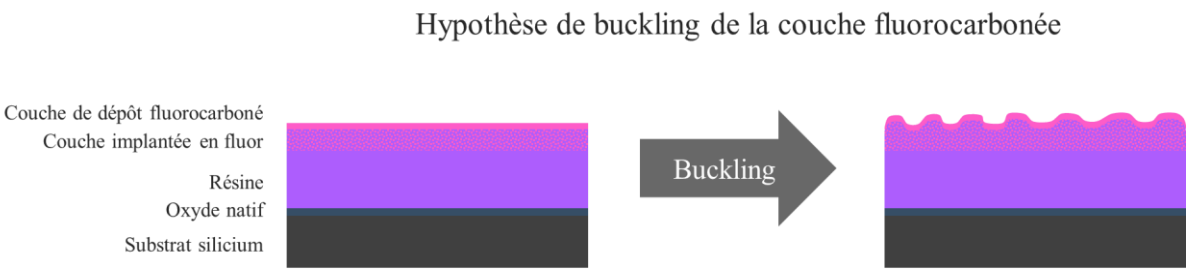


Figure 91. Schéma hypothétique de *buckling* de la couche fluorocarbonée lors de la gravure d'une couche de résine

Ce phénomène de *buckling* pourrait également expliquer la différence de génération de rugosité observée entre la résine et le polymère. Ce phénomène repose sur une différence de tensions entre les couches, or, nous avons montré des différences de composition chimiques significatives entre ces deux matériaux, avec notamment la présence de cycle dans le polymère non photosensible. Il est alors possible que les tensions en jeu ne soient pas les mêmes selon le matériau considéré, et que le phénomène de buckling n'engendre pas les mêmes mécanismes de rugosité pour les deux matériaux.

Enfin, lors de la gravure de l'empilement résine sur polymère, nous avons montré que la rugosité était générée dans la résine et transférée dans le polymère. De plus, nous avons également montré que l'épaisseur de résine initiale a un impact linéaire sur la rugosité générée dans le polymère.

Les travaux dédiés à la compréhension de la formation de la couche fluorocarbonée permettent d'améliorer notre compréhension de la génération de rugosité. Dans la littérature, Engelmann Et al. montrent qu'il existerait un lien entre la profondeur d'implantation de fluor à la rugosité mesurée. Dans cette étude, la profondeur d'implantation du fluor d'un matériau organique gravé en chimie fluorocarbonée est estimée en calculant le rapport F2s/F1s obtenu par XPS. Plus ce rapport est proche de 1, plus la couche est fluorée en profondeur. Leurs résultats montrent que plus ce rapport est haut, plus la rugosité est importante.[19] Ainsi, une autre possibilité pour expliquer les différences de rugosité générées entre la résine et le polymère pourrait être liée à l'implantation de fluor. Il est possible que le fluor dans la résine soit implanté plus profondément que dans le polymère, engendrant ainsi des différences de rugosité. Cette différence pourrait être causée par une meilleure résistance à l'implantation par la couche de polymère. En effet, ce matériau contenant des cycles aromatiques, il contient des liaisons carbonées plus énergétiques que la chaine carbonée linéaire de la résine, ce qui pourrait le rendre plus résistant à l'implantation, et ainsi participer à expliquer les différences de rugosité observées.

III.C Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre a permis de proposer une analyse préliminaire du procédé de référence CF_4 au travers de l'étude de la gravure d'échantillons sans motifs. Il a permis à la fois d'analyser les matériaux à graver, et d'étudier en détail les modifications induites par la gravure.

Tout d'abord, la première partie de ce chapitre a été dédiée à l'analyse des échantillons avant gravure.
Dans un premier temps, des analyses XPS et FTIR ont permis d'analyser finement la composition chimique de ces matériaux avant gravure. Ils présentent tous deux la composition attendue pour les composés organiques, avec une importante quantité de carbone et d'oxygène. Ces résultats semblent confirmer la présence d'un squelette carboné fonctionnalisé par des fonctions oxygénées. De plus, les deux matériaux ont montré la présence de traces de silicium oxydé qui pourraient provenir d'agents de couplage utilisés pour faciliter l'accroche des polymères avec un substrat inorganique.[11]
Même si la composition chimique de ces matériaux présente d'importantes similarités, l'analyse des résultats a mis en lumière certaines différences fines. L'analyse FTIR a permis de montrer que la résine présente un squelette carboné sous forme de chaine aliphatique alors que le polymère non photosensible contient des cycles aromatiques. De plus, on a aussi noté la présence d'azote dans la résine qui pourrait être liée à ses propriétés photosensibles[9], et/ou à l'utilisation du développeur TMAH.

Puis, la seconde partie de ce chapitre a été dédiée à l'analyse des échantillons gravés.
L'étude des vitesses de gravure nous a permis de montrer que la résine est gravée environ 10% plus rapidement que le polymère. On attribue cette différence à leur différence de composition chimique et/ou à la présence de cycles aromatiques dans le polymère non photosensible. Ces derniers peuvent améliorer la résistance à la gravure, entrainant une vitesse de gravure plus lente.
Ensuite, l'analyse chimique des surfaces gravées a permis de montrer que la gravure entraine la formation d'une couche fluorocarbonée à la surface des échantillons. L'analyse TOF-SIMS nous a permis de montrer que la surface gravée serait composée d'un dépôt fluorocarboné suivi d'une zone implantée en fluor. L'analyse XPS a permis de caractériser ce dépôt, composé principalement de carbone et de fluor. Sa composition ne semble pas dépendante du matériau sous-jacent, ou du temps de gravure.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre a été dédiée à la rugosité. Les caractérisations AFM ont montré que la gravure entraine une génération de rugosité significative. La piste d'un phénomène de buckling a été mise en avant pour l'expliquer. La couche fluorocarbonée pourrait se distordre à cause de différences de tensions, ce qui génèrerait de la rugosité. Cette rugosité, plus marquée pour la résine que le polymère, pourrait être liée à leur différence de composition chimique, pouvant influencer cette différence de tension. De plus, la gravure de l'empilement résine sur polymère a montré que la rugosité était générée dans la résine et transférée dans le polymère. Nos travaux ont également montré que l'épaisseur de résine initiale influence linéairement la rugosité générée dans le polymère.

En conclusion, ce chapitre a montré que le procédé de référence met en jeu des phénomènes de passivation significatifs. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, la passivation joue un rôle clé dans la conservation des motifs lors de la gravure plasma. Ce paramètre étant particulièrement important lors du transfert de structures 3D, le prochain chapitre est ainsi dédié à l'étude des évolutions dimensionnelles lors de la gravure de structures 3D par ce procédé de référence.

III.D Table des figures

Figure 1. Spectres C1s obtenus par XPS des matériaux avant gravure. Angle de collection de 46,25°. 107
Figure 2. Spectres O1s obtenus par XPS des matériaux avant gravure. Angle de collection de 46,25°. 108
Figure 3. Spectres N1s obtenus par XPS des matériaux avant gravure. Angle de collection de 46,25°. 109
Figure 4. Spectres Si2p obtenus par XPS des matériaux avant gravure. Angle de collection de 46,25°. 109
Figure 5. Pourcentage atomique calculés en fonction de l'angle de collection pour les échantillons avant gravure.....110
Figure 6. Spectre FTIR haute fréquence de la résine avant gravure. 112
Figure 7. Spectre FTIR basse fréquence de la résine avant gravure. 113
Figure 8. Spectre FTIR haute fréquence du polymère avant gravure. 114
Figure 9. Spectre FTIR basse fréquence du polymère avant gravure. 115
Figure 10. Spectres FTIR des gammes 600-900 (gauche) et 1700-1900cm^{-1} (droite) du polymère avant gravure.....116
Figure 11. Fragment hypothétique d'un monomère constitutif du polymère. 116
Figure 12. Graphique de l'épaisseur gravée par le procédé de référence en fonction du temps pour la résine et le polymère. 119
Figure 13. Cartographie des vitesses de gravure (nm/min) calculées à partir de mesures ellipsométriques pour chaque point un échantillon de résine (à gauche) et de polymère (à droite). 120
Figure 14. Cartographie de la sélectivité résine/polymère calculée à partir de mesures ellipsométriques avant gravure en chaque point d'un échantillon de résine et de polymère. 121
Figure 15. Spectres C1s de la résine (gauche) et du polymère (droite) après gravure. 123
Figure 16. Analyse XPS après gravure pour la résine et le polymère. Pourcentages atomiques calculés sur la somme des huit angles de collection. Les labels ne sont pas affichés pour les pourcentages inférieurs à 5%. 124
Figure 17. Analyse XPS après gravure d'un empilement résine/polymère pour les temps de gravure t.a, t.b et t.c. Pourcentages atomiques calculés sur la somme des huit angles de collection. Les labels ne sont pas affichés pour les pourcentages inférieurs à 5%. 126
Figure 18. Analyse TOF-SIMS : courbes d'évolution des intensités de divers éléments collectés en fonction du temps de pulvérisation. À gauche : couche de résine avant gravure. À droite : couche de résine gravée. 127
Figure 19. Analyse TOF-SIMS de la première minute de pulvérisation. Courbes d'évolution des intensités de divers éléments collectés en fonction du temps de pulvérisation. À gauche : couche de résine avant gravure. À droite : couche de résine gravée. 128
Figure 20. Schéma de l'hypothèse de modification de la surface par la gravure. 129
Figure 21. Rugosité RMS en fonction de l'épaisseur gravée. À gauche : résine, à droite : polymère. Erreur de mesure estimée à 5%. 131
Figure 22. Rugosité RMS en fonction de l'épaisseur gravée. Empilement résine sur polymère sans motifs. 132
Figure 23. Gravure progressive d'un échantillon de résine sur polymère sans motifs. Cartographies AFM 2D (2x2 µm) et images MEB de la surface tiltée à 45°, taille de champ : 2x2 µm.....133
Figure 24. Effet de l'épaisseur de résine initiale sur la rugosité RMS. Empilement résine sur polymère sans motifs.....134
Figure 25. Rugosité RMS transférée par gravure dans le polymère en fonction de l'épaisseur de résine initiale.....135

Figure 26. Schéma hypothétique de *buckling* de la couche fluorocarbonée lors de la gravure d'une couche de résine.....136

III.E Références

[1] N. Posseme, « Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS », phdthesis, Université de Grenoble, 2005. Consulté le: 16 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-00685803

[2] C. Moreira Da Silva *et al.*, « A simple and efficient process for the synthesis of 2D carbon nitrides and related materials », *Sci. Rep.*, vol. 13, nº 1, p. 15423, sept. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-39899-5.

[3] A. Sikora *et al.*, « Surface modification of PMMA polymer and its composites with PC61BM fullerene derivative using an atmospheric pressure microwave argon plasma sheet », *Sci. Rep.*, vol. 11, nº 1, p. 9270, avr. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-88553-5.

[4] T. P. Nguyen et S. Lefrant, « XPS study of SiO thin films and SiO-metal interfaces », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 1, nº 31, p. 5197-5204, août 1989, doi: 10.1088/0953-8984/1/31/019.

[5] O. R. Bengoetxea, « Development and characterization of plasma etching processes for the dimensional control and LWR issues during High-k Metal gate stack patterning for 14FDSOI technologies », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2016. Consulté le: 23 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01285187

[6] A. R. Kathribail *et al.*, « High-Performance Amorphous Carbon Coated LiNi0.6Mn0.2Co0.2O2 Cathode Material with Improved Capacity Retention for Lithium-Ion Batteries », *Batteries*, vol. 7, nº 4, Art. nº 4, déc. 2021, doi: 10.3390/batteries7040069.

[7] R. H. Bradley *et al.*, « Dependence of Water Vapour Adsorption on the Polarity of the Graphene Surfaces of Multi-Wall Carbon Nanotubes », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 28, nº 10, p. 903-912, déc. 2010, doi: 10.1260/0263-6174.28.10.903.

[8] K. Nakanishi et P. H. Solomon, *Infrared absorption spectroscopy*, 2d ed. San Francisco: Holden-Day, 1977.

[9] « Novolak », *Wikipedia*. 24 mai 2024. Consulté le: 5 juillet 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Novolak&oldid=1225429432

[10] C. Kumudinie, « Polymer–Ceramic Nanocomposites: Interfacial Bonding Agents », in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, et P. Veyssière, Éd., Oxford: Elsevier, 2001, p. 7574-7577. doi: 10.1016/B0-08-043152-6/01356-5.

[11] « Silane Adhesion Promoters | Multifunctional silanes | Surface Modifiers ». Consulté le: 5 juillet 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.sisib.com/effects/silane_coupling_agents/silane_adhesion_promoters.html

[12] X. Hua *et al.*, « Studies of plasma surface interactions during short time plasma etching of 193 and 248nm photoresist materials », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 24, nº 4, p. 1850-1858, juin 2006, doi: 10.1116/1.2217973.

[13] Y. Yang et M. J. Kushner, « Modeling of dual frequency capacitively coupled plasma sources utilizing a full-wave Maxwell solver: II. Scaling with pressure, power and electronegativity », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, nº 5, 2010, doi: 10.1088/0963-0252/19/5/055012.

[14] P. Ducluzaux, « Simulation 3D de procédés de gravure par plasma réactif : application à la gravure de microlentilles en résine en chimie CF4 », présenté à Journée des thèses DCOS/DPFT/LTM, Grenoble, 5 mars 2023.

[15] H. Gokan, S. Esho, et Y. Ohnishi, « Dry Etch Resistance of Organic Materials », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, nº 1, p. 143, janv. 1983, doi: 10.1149/1.2119642.

[16] S. Engelmann *et al.*, « Plasma-surface interactions of model polymers for advanced photoresists using C4F8/Ar discharges and energetic ion beams », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 25, nº 4, p. 1353-1364, juill. 2007, doi: 10.1116/1.2759935.

[17] E. Pargon *et al.*, « HBr Plasma Treatment Versus VUV Light Treatment to Improve 193 nm Photoresist Pattern Linewidth Roughness », *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, nº 12, p. 1184-1195, 2011, doi: 10.1002/ppap.201100107.
[18] T.-C. Lin, R. L. Bruce, G. S. Oehrlein, R. J. Phaneuf, et H.-C. Kan, « Direct and quantitative evidence for buckling instability as a mechanism for roughening of polymer during plasma etching », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, nº 23, 2012, doi: 10.1063/1.4718940.
[19] S. Engelmann *et al.*, « Plasma-surface interactions of advanced photoresists with C4F8/Ar discharges: Plasma parameter dependencies », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 27, nº 1, p. 92-106, janv. 2009, doi: 10.1116/1.3054342.

Chapitre 4 - Étude de l'évolution des dimensions lors de la gravure de motifs par le procédé de référence

Introduction du chapitre

Dans le chapitre précédent nous avons étudié la gravure de couches planes de matériaux organiques à l'aide d'un plasma CF_4. Nous avons notamment mis en lumière la présence d'une couche de passivation fluorocarbonée. Lors de la gravure de motifs, cette couche peut jouer un rôle important dans la morphologie des structures transférées. Leurs dimensions pouvant altérer directement les performances du dispositif final, il est primordial de quantifier et de comprendre les modifications morphologiques induites par la gravure.

Ainsi, ce chapitre est dédié à l'étude des variations dimensionnelles causées par la gravure lors du transfert de structures tridimensionnelles organiques. La première partie de ce chapitre est dédiée à l'étude qualitative des profils gravés. Puis, l'évolution des dimensions verticales et latérales est analysée quantitativement.

Sommaire du chapitre 4

IV. Chapitre 4 - Étude de l'évolution des dimensions lors de la gravure de motifs par le procédé de référence 144

IV.A Analyse qualitative de l'effet de la gravure sur le profil des structures 3D....146

IV.A.1 Marche 1 du damier 2 µm 146

IV.A.2 Marche 2 du damier 2 µm 148

IV.B Analyse quantitative de la perte de hauteur....149

IV.B.1 Effet de la hauteur initiale de la structure sur la perte de hauteur 149

IV.B.2 Effet de la largeur de la structure sur la perte de hauteur 151

IV.B.3 Discussion et analyse 153

IV.C Analyse quantitative de l'élargissement des structures 154

IV.C.1 Évolution temporelle des dimensions latérales 154

IV.C.1.1 Étude de la marche 1 de différents damiers 154

IV.C.1.2 Étude de la marche 2 de différents damiers 155

IV.C.2 Influence de la morphologie de la structure sur l'élargissement causé par la gravure 156

IV.C.2.1 Influence de la largeur et de la hauteur initiale des structures sur l'élargissement causé par la gravure 156

IV.C.2.2 Étude de l'angle de flanc 157

IV.C.3 Discussion et analyse 161

IV.C.3.1 Hypothèse de la passivation des flancs....161

IV.C.3.2 Différences d'élargissement en fonction de la marche considérée : proposition de mécanisme 162

IV.D Conclusion du chapitre....165

IV.E Table des figures....166

IV.F Références....167

Annexe A : Effet de la hauteur initiale sur les pertes de hauteurs induites par la gravure - damier 10µm....168

Annexe B : Effet de la température du substrat sur l'élargissement induit par la gravure....169

Annexe C : Effet de l'addition de réactifs influençant la passivation sur l'élargissement latéral 171

IV.A Analyse qualitative de l'effet de la gravure sur le profil des structures 3D

Dans cette partie, on réalise une analyse qualitative de l'évolution morphologique induite par la gravure. On choisit ici d'étudier plus particulièrement les structures damiers, elles ont été présentées en détail dans le chapitre 2. L'analyse qualitative réalisée dans cette partie se concentre spécifiquement sur le damier 2 µm car sa faible largeur permet de mieux visualiser les variations de profil au cours de la gravure sur des graphiques orthonormés. Les dimensions en jeu pour les structures plus larges rendent ces variations peu visibles sur des graphiques orthonormés. Ces structures seront donc traitées dans la suite du manuscrit au travers d'analyses quantitatives.

IV.A.1 Marche 1 du damier 2 µm

Pour évaluer l'évolution morphologique de la marche 1 on considère différents temps de gravure, notés dans l'ordre croissant : T0, T1, T2 et T3. Les normes définissant ces temps ont été présentées dans le chapitre 2.

La Figure 92 présente les coupes de la marche 1 du damier 2µm obtenues par AFM 3D avant et après gravure. Cette figure illustre également les matériaux constitutifs de la structure. Ces matériaux sont représentés ici à titre informatif, pour illustrer le procédé. Leur position après gravure est estimée ici à partir des vitesses de gravure mesurées sur plaques sans motifs et du temps de gravure appliqué. Les numéros de marches et l'axe de coupe sont également schématisés, ils rappellent que le fond de la coupe A correspond à la surface de la marche 3.

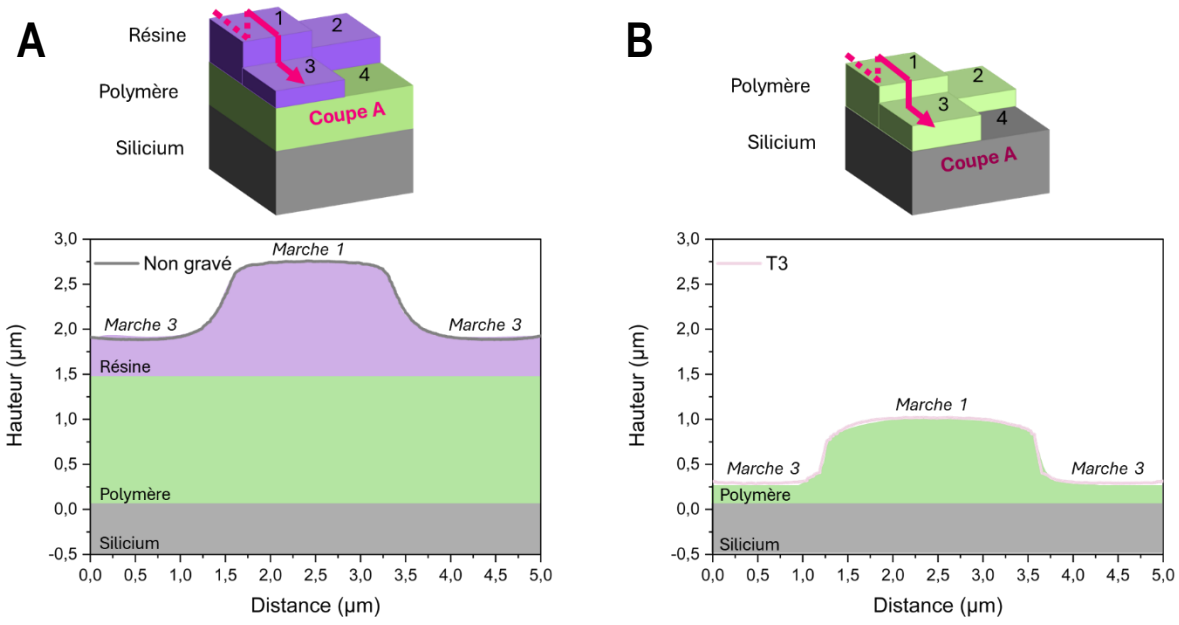


Figure 92. Schéma et coupes du damier 2 µm. A) Structure non gravée. B) Structure gravée au temps T3.

Pour mieux visualiser l'évolution dimensionnelle, on propose de superposer ces coupes. Cette superposition pour différents temps de gravure est représentée dans la Figure 93. Cette figure présente également un schéma de l'axe de coupe considérée, rappelant que l'origine du graphique correspond à la surface de la marche 3.

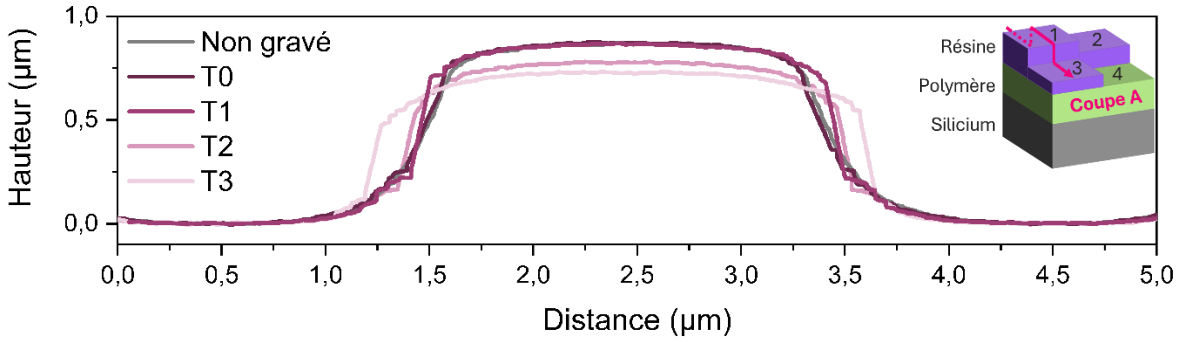


Figure 93. Superposition des coupes de la marche 1 (coupe A) du damier 2 µm obtenues par AFM 3D. Les fonds sont alignés pour montrer l'évolution du profil en fonction du temps de gravure.

Ces coupes montrent que la gravure entraîne des variations morphologiques significatives.

D'une part, en termes de dimensions verticales, ce graphique montre que la gravure entraîne une perte de hauteur significative. Aux temps de gravure T0 et T1 on ne note pas de variation significative de la hauteur. Cependant, à partir du temps T2, on observe une perte de hauteur progressive de la structure avec le temps de gravure. Par rapport à la hauteur initiale avant gravure, ces coupes montrent notamment une perte d'environ 150 nm à la fin de la gravure (T3).

D'autre part, en termes de dimensions latérales, ce graphique montre que la gravure entraîne un élargissement de la structure. À T0, on n'observe pas de variation significative de largeur. Aux temps T1 et T2, un léger élargissement apparaît, mais il est difficile à quantifier car les variations latérales ne sont pas uniformes : la zone supérieure, la mi-hauteur et le pied des flancs de la marche ne présentent pas le même élargissement. À T3, l'élargissement devient plus marqué, et plus homogène le long des flancs, avec une augmentation de la largeur à mi-hauteur d'environ 400 nm. On note également que l'élargissement progressif de la structure s'accompagne d'un redressement des flancs. À mesure que le temps de gravure augmente, les flancs deviennent de plus en plus verticaux.

IV.A.2 Marche 2 du damier 2 µm

Il est également pertinent d'analyser de la même manière la coupe B de la marche 2 du damier 2 µm en fonction du temps de gravure. Les profils associés, obtenus par AFM 3D, sont reportés dans la Figure 94.

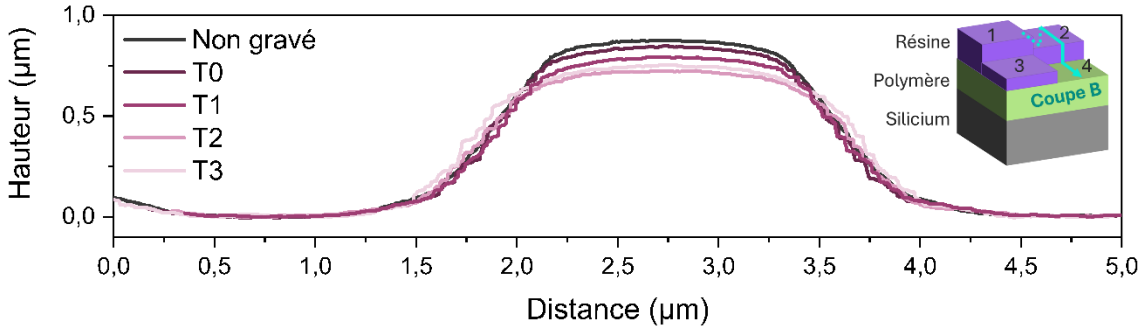


Figure 94. Superposition des coupes de la marche 2 (coupe B) du damier 2 µm obtenues par AFM 3D. Les fonds sont alignés pour montrer l'évolution du profil en fonction du temps de gravure.

Ces coupes montrent que la gravure de la marche 2 entraîne également des variations morphologiques significatives.

On observe une légère perte de hauteur dès le temps T0, d'environ 50 nm par rapport à la hauteur initiale. Cette perte s'accentue jusqu'au temps T2 pour lequel on observe une perte de 160 nm. Au temps T3, on observe une légère augmentation de la hauteur par rapport à T2, d'environ 20 nm, elle n'est pas considérée comme significative ici, l'erreur sur l'alignement du fond de la structure étant estimée à environ 30 nm. En termes de variations de hauteur, cette marche présente ainsi les mêmes tendances que la marche 1.

Concernant les dimensions latérales, aux premiers temps de gravure, T0 et T1, ces structures montrent une légère perte de largeur. Cependant, cette dernière est difficile à quantifier en raison de la rugosité de flanc, visible sur ces coupes. Enfin, au temps de gravure final (T3), on observe un léger élargissement de la structure. Ce faible élargissement ne semble pas s'accompagner d'un redressement significatif des flancs.

Cette analyse qualitative met en évidence deux effets principaux de la gravure : une perte de hauteur significative et un élargissement progressif des structures. L'élargissement est plus marqué pour la marche 1 que pour la marche 2.

Les coupes ont également montré un redressement significatif des flancs au cours de la gravure pour la marche 1. Toutefois, ce redressement n'a pas été observé pour la marche 2, pour lequel l'élargissement est plus faible. Ce point sera abordé plus en détail dans la suite de ce chapitre.

Afin de mieux rendre compte de ces effets, les dimensions d'intérêt sont extraites des coupes et présentées dans les parties suivantes.

IV.B Analyse quantitative de la perte de hauteur

Les coupes présentées nous permettent d'extraire des mesures de hauteur afin de caractériser quantitativement les variations verticales présentées, c'est l'objet de cette partie.

IV.B.1 Effet de la hauteur initiale de la structure sur la perte de hauteur

Dans un premier temps, on considère l'effet de la hauteur initiale des structures sur la perte de hauteur causée par la gravure. Comme dans la partie précédente, par soucis de concision, on choisit de se concentrer ici sur l'étude du damier 2 µm.

La Figure 95 présente les résultats de perte de hauteur pour les marches 1, 2 et 3 du damier 2 µm en fonction du temps de gravure, les temps représentés ici correspondent aux normes T0, T1, T2 et T3 présentés précédemment. Pour chaque graphique, deux séries sont représentées.

D'une part, on considère la perte de hauteur mesurée expérimentalement à partir de coupes extraites de cartographies AFM 3D. Cette perte est calculée à partir de la différence entre les mesures de hauteur avant et après gravure.
D'autre part, on représente aussi une série de points correspondant à la perte de hauteur anticipée. Ces valeurs calculées sont extrapolées à partir des valeurs de vitesses de gravure mesurées par ellipsométrie sur des échantillons plans sans motifs dans le chapitre 3. En effet, dans ce chapitre, nous avions établi que le procédé de référence présentait une sélectivité (résine/polymère) de 1,1. La résine serait donc gravée plus rapidement que le polymère. Pour un même temps de gravure, l'épaisseur de résine consommée devrait alors être supérieure à l'épaisseur de polymère consommée. Cela devrait entraîner une perte de hauteur lors du transfert de la structure en résine dans la couche de polymère sous-jacente, c'est cette perte qu'on calcule ici et qu'on qualifie de « perte de hauteur anticipée ».
De plus, chaque graphique présente également le temps correspondant à la fin de gravure de la résine. Ce temps est estimé à partir des valeurs de vitesses de gravures mesurées sur les échantillons plans sans motifs et des mesures de hauteur initiale des marches.

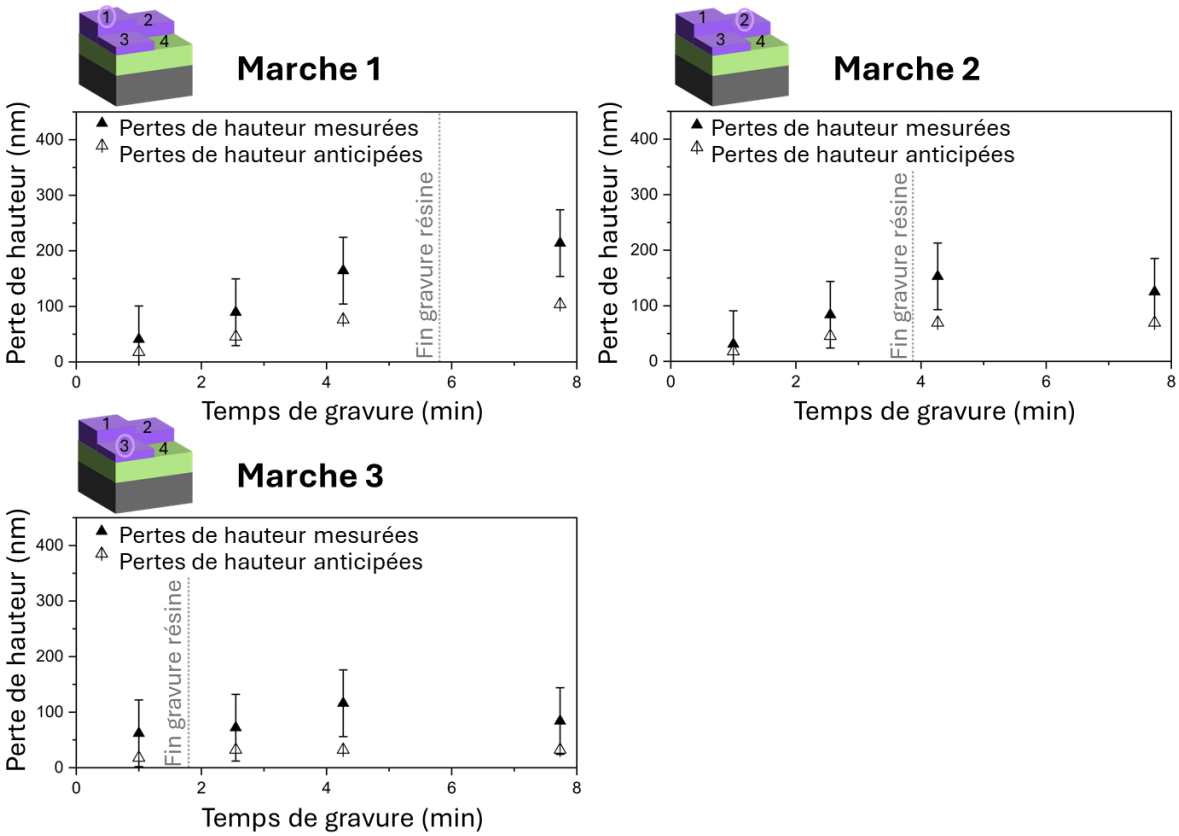


Figure 95. Perte de hauteur des marches 1, 2 et 3 du damier 2 µm au cours de la gravure. Superposition des pertes de hauteurs mesurées expérimentalement et anticipées. Estimation de la fin de gravure de la résine représentée en pointillés.

Ces trois graphiques montrent que les valeurs de perte de hauteur anticipées sont inférieures aux valeurs mesurées. Ils montrent également des tendances différentes en fonction de la marche considérée.
Pour la marche 1, le graphique présente deux comportements différents en fonction du temps de gravure considéré. Pendant la gravure de la résine, on note une augmentation linéaire de la perte de hauteur avec le temps de gravure. Au-delà, le graphique ne suit plus la même pente.
De plus, pour la marche 2, le graphique présente un comportement similaire avec la présence d'un plateau une fois que l'ensemble de la résine a été gravée.
Enfin, pour la marche 3, le graphique ne montre pas de variation significative des pertes mesurées ou anticipées en fonction du temps de gravure. Il semble que la gravure de la totalité de la résine soit atteinte assez vite ici, entrainant une absence de variation de hauteur en fonction du temps de gravure.

Pour ces différentes marches, que ce soit pour les valeurs expérimentales ou anticipées, les graphiques montrent une perte progressive de hauteur pendant la gravure de la résine, puis une stabilisation de cette perte lorsque la structure est entièrement transférée dans le polymère sous-jacent. Ces figures montrent ainsi que la hauteur initiale de la structure, soit la quantité de résine initiale, a un impact significatif sur la perte de hauteur mesurée après gravure. Au temps final, la différence de perte de hauteur entre la marche 2 et 3 n'est pas significative.

Des tendances similaires ont été observées pour les différentes marches des autres damiers, les résultats du damier 10 µm sont présentés dans l'annexe A. Des variations fines de comportement en fonction de

la taille de damier ont été observées, notamment pour la marche 1. La partie suivante est donc dédiée à quantifier l'influence de la largeur des structures sur les pertes de hauteur.

IV.B.2 Effet de la largeur de la structure sur la perte de hauteur

Cette partie propose ainsi de quantifier l'effet de la largeur de la structure sur la perte de hauteur mesurée. Les valeurs associées sont reportées dans la Figure 96. Cette figure comporte 4 graphiques, présentant les valeurs mesurées aux temps de gravure progressifs T0, T1, T2 et T3.

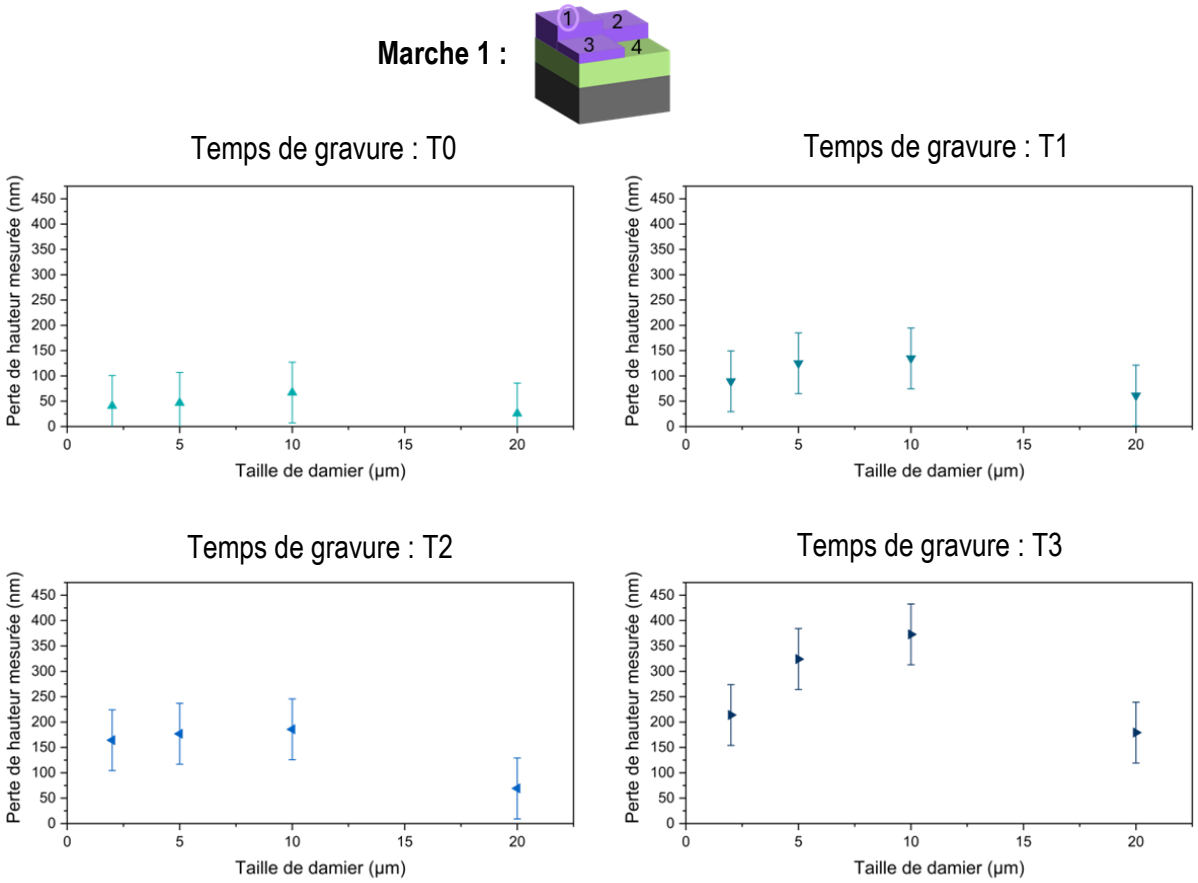


Figure 96. Perte de hauteur de la marche 1 en fonction de la taille de damier (largeur de marche) pour les temps de gravure T0, T1, T2 et T3.

Ces graphiques montrent que, pour une structure donnée, les pertes mesurées augmentent avec le temps de gravure considéré, ces tendances ont été commentées dans la partie précédente.

Ces graphiques montrent également différents comportements pour la perte de hauteur en fonction de la taille de damier selon le temps de gravure considéré.
Pour les premiers temps de gravure T0 et T1, les graphiques ne montrent pas d'influence significative de la taille de damier considérée sur les pertes de hauteur.
Puis, à partir du temps T2, on observe un comportement différent pour le damier 20 µm. Cette structure présente des pertes de hauteurs plus faibles que les autres damiers.

Enfin, au temps T3, la différence de perte de hauteur entre les différentes tailles de damier est plus marquée. Pour ce temps, les pertes de hauteur mesurées semblent suivre une distribution selon une courbe en cloche dont le maximum serait atteint pour une largeur de damier d'environ 10 µm.

Pour mieux visualiser cet effet, il est possible de comparer les valeurs de pertes mesurées obtenues au temps T3 aux pertes de hauteur anticipées, calculées à partir des vitesses de gravure mesurées sur échantillons plans sans motifs. Le graphique de la Figure 97 présente cette différence en fonction de la taille de damier considérée.

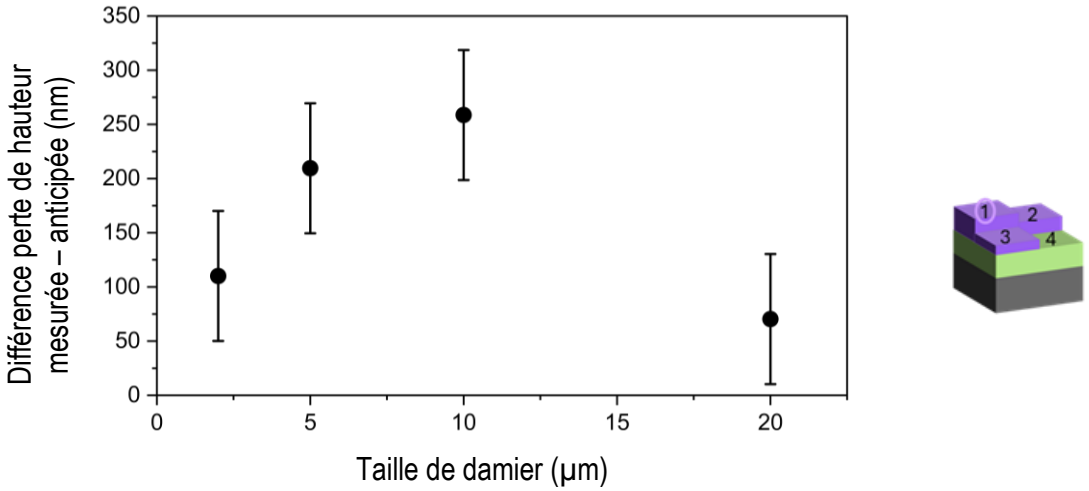


Figure 97. Différence entre la perte de hauteur mesurée et anticipée pour la marche 1 au temps de gravure T3 en fonction de la taille de damier considérée (largeur de marche). Valeurs extraites de coupes AFM 3D.

Cette courbe confirme que les mesures de perte anticipées sont inférieures aux valeurs mesurées en présence de motifs pour tous les damiers. Les points suivent une courbe en cloche, elle confirme ainsi que les mécanismes de perte de hauteur dépendent de la taille de damier de manière non linéaire.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons aussi effectué ces mêmes caractérisations pour des structures piliers qui ne sont pas présentées dans ce manuscrit. Ces structures de 40 µm de large présentent des pertes de l'ordre de celles observées pour le damier 20 µm. Elles appuient ainsi l'hypothèse d'une courbe suivant une distribution gaussienne pour laquelle les extrémités présenteraient des pertes proches des pertes anticipées.

Ces mesures confirment que la gravure entraîne une perte de hauteur significative. L'étude a montré une forte influence de la hauteur initiale de la marche considérée, soit de l'épaisseur de résine initiale, sur la perte de hauteur mesurée. Nous avons aussi montré que la perte de hauteur mesurée est supérieure à celle anticipée. Ce résultat indique que les mesures de vitesses de gravure mesurées sur échantillons sans motifs ne permettent pas de prédire les pertes mesurées en présence de motifs.

Nous avons également montré que la perte de hauteur mesurée est influencée par la largeur de motif à partir du temps T2. Au temps de gravure final (T3) cette différence est particulièrement marquée. Ces différences de perte de hauteur mesurées en fonction de la largeur de damier suggèrent que la géométrie de la structure initiale a une influence non négligeable sur les mécanismes de perte de hauteur.

IV.B.3 Discussion et analyse

Cette partie a été dédiée à l'évolution de la hauteur des structures pendant la gravure par le procédé de référence, nous proposons ici de synthétiser ces résultats en proposant des hypothèses de mécanismes.

Nous avons mis en évidence une forte influence de la hauteur initiale de la marche sur la perte de hauteur mesurée. L'analyse des marches 1, 2 et 3 des structures damiers montre des pertes différentes selon la hauteur initiale de la marche considérée. Ces résultats indiquent que la majeure partie de la perte de hauteur survient durant la gravure de la résine. Puis, la hauteur reste globalement stable pendant le transfert dans le polymère sous-jacent, une fois la résine entièrement gravée. La perte est d'autant plus importante que la marche est haute, donc que l'épaisseur de résine initiale est élevée. Le schéma de la Figure 98 illustre cette proposition de mécanisme de perte de hauteur.

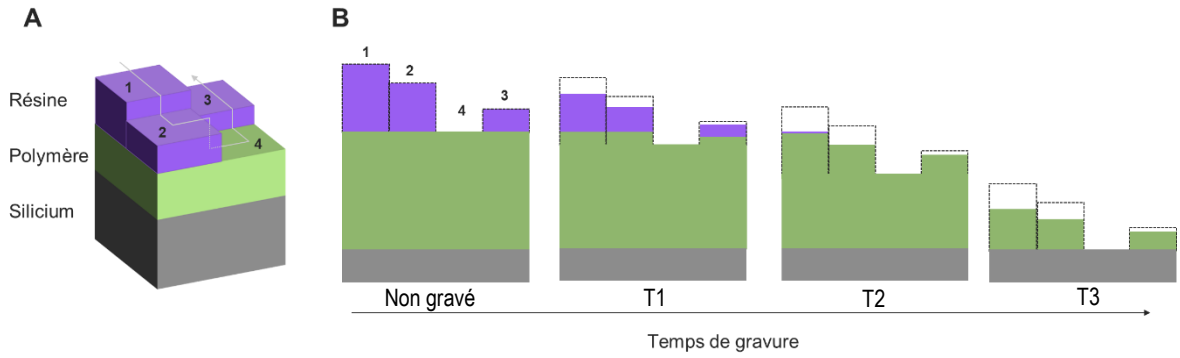


Figure 98. Schéma hypothétique des mécanismes de perte de hauteur lors de la gravure de damiers.
A. Schéma de la coupe considérée. B. Schéma des pertes selon la coupe définie par le schéma de gauche (A).

Cela indique que, au premier ordre, la perte de hauteur peut être expliquée par une différence de vitesse de gravure entre la résine et le polymère. Cette perte liée à la sélectivité a notamment été observée dans la littérature par Gerges Et al. pour la gravure d'une structure multi-hauteur de résine dans le silicium.[1]

Les résultats présentés dans cette partie montrent également que ces pertes sont influencées par la largeur du motif considéré. Ainsi, il semblerait que les vitesses de gravure, et donc la sélectivité entre les deux matériaux en présence, soit influencée par la géométrie de la structure gravée, et plus particulièrement leur largeur. Deux aspects géométriques principaux peuvent être pris en compte pour expliquer ce phénomène. D'une part, le taux d'ouverture, défini comme le rapport entre la surface couverte par les motifs et la surface exposée du matériau sous-jacent, peut affecter significativement la vitesse de gravure.[2] D'autre part, le rapport hauteur/largeur (aspect ratio) des motifs peut également jouer un rôle. Ce phénomène est connu sous le nom de *« Aspect Ratio Dependent Etching »* (ARDE).[3]

Ces deux paramètres changent drastiquement en présence et en l'absence de motifs, mais aussi localement en fonction de la largeur du motif considéré, et pourraient donc ainsi expliquer les variations de pertes de hauteur mesurées.

IV.C Analyse quantitative de l'élargissement des structures

Lors de l'étude qualitative des coupes AFM 3D nous avons montré que la gravure entraîne également des variations de dimensions latérales. Cette partie est dédiée à l'analyse quantitative de ces variations et à leur évolution au cours de la gravure. On considère d'abord l'évolution de la largeur des marches 1 et 2 de damiers de différentes tailles en fonction du temps. Puis, on étudie l'influence de la morphologie des structures sur les pertes latérales. Enfin, on dresse un bilan de l'étude.

IV.C.1 Évolution temporelle des dimensions latérales

Dans cette partie, on étudie les variations de dimensions latérales lors de la gravure de damiers. On analyse d'abord la marche 1 avant d'étudier la marche 2. Les valeurs sont extraites de coupes issues de cartographiques AFM 3D. On choisit de mesurer la largeur à mi-hauteur de structure damiers.

IV.C.1.1 Étude de la marche 1 de différents damiers

Dans un premier temps, on considère l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la marche 1. Les résultats de variation de largeur à mi-hauteur par rapport à leur largeur initiale, pour différentes tailles de damiers, sont reportés dans la Figure 99. Le schéma de la coupe étudiée est également apposé.

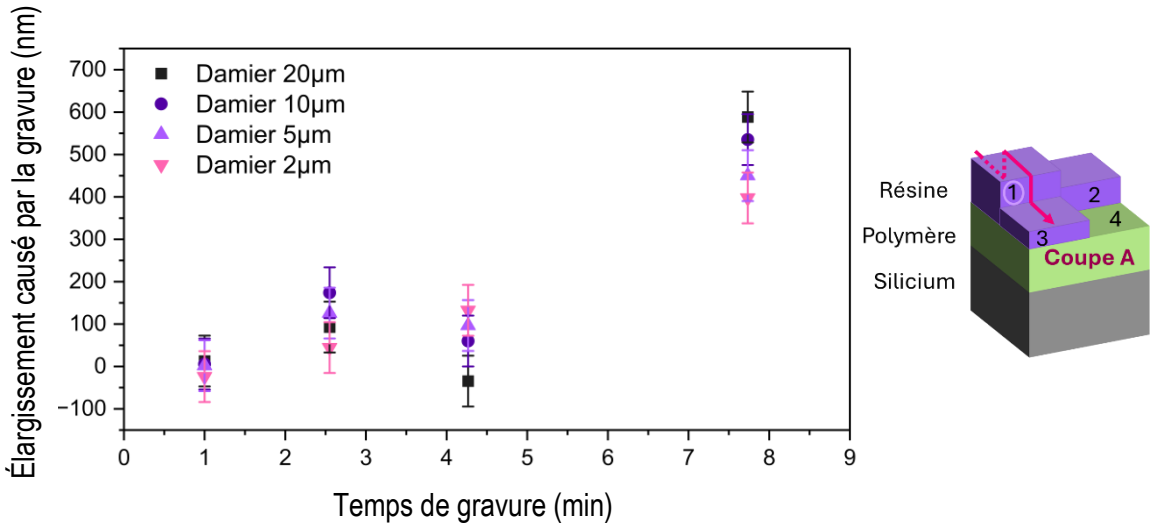


Figure 99. Évolution de la largeur mi-hauteur de la marche 1 en fonction du temps de gravure pour différents damiers.

Ces résultats montrent que la gravure entraîne une augmentation de la largeur de la structure. Cette augmentation est particulièrement marquée à 7 minutes et 30 secondes de gravure (T3).

On note que la largeur augmente entre le premier et le second temps de gravure mais semble ensuite diminuer pour certaines structures. Toutefois, pour une structure donnée, l'erreur de mesure, liée en partie à la présence de rugosité de flanc, ne permet pas d'apprécier de variations significatives entre le deuxième et le troisième temps de gravure considéré ici.

IV.C.1.2 Étude de la marche 2 de différents damiers

Dans un second temps, il est également possible de réaliser la même analyse pour la marche 2. Les résultats obtenus sont reportés dans le graphique de la Figure 100, l'erreur est estimée à 60 nm. Le schéma de la coupe de référence étudiée ici est également rappelé.

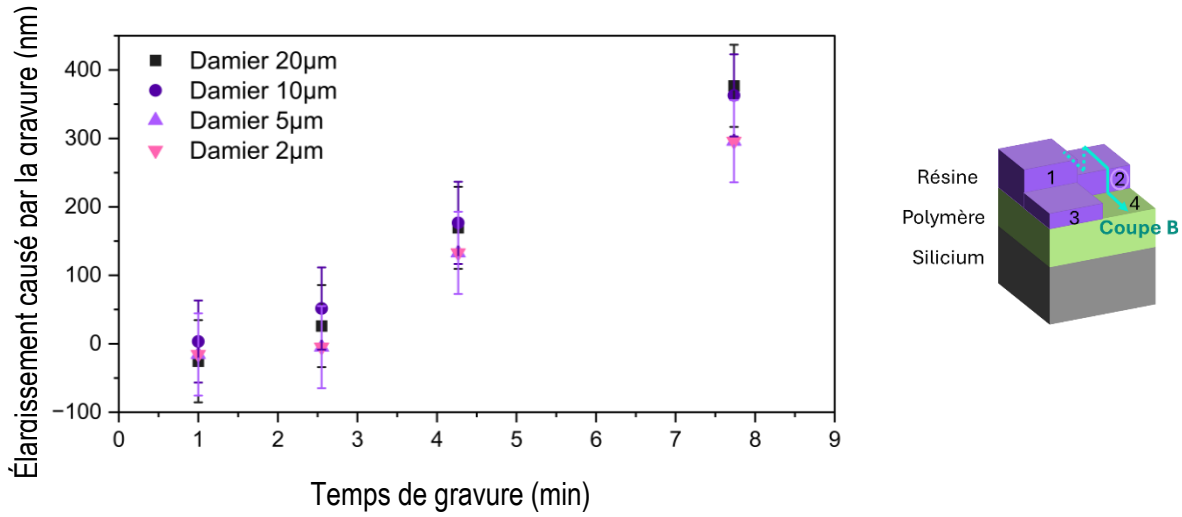


Figure 100. Évolution de la largeur à mi-hauteur de la marche 2 en fonction du temps de gravure pour différents damiers.

Le graphique montre une augmentation linéaire de la variation de la largeur à mi-hauteur en fonction du temps de gravure. Les valeurs montrent une augmentation significative de la largeur à partir de 4 minutes de gravure. Comme pour les structures étudiées précédemment, ce point de changement à 4 minutes pourrait correspondre au temps nécessaire pour graver toute la résine de la marche 2.

On note que, lors de l'étude qualitative des coupes AFM 3D de la marche 2 du damier 2 µm, l'élargissement était limité. Toutefois, le graphique ici suggère des variations significatives pouvant aller jusque 250 nm pour le damier 2 µm. Cette différence de comportement montre que la mesure à mi-hauteur est une norme imparfaite. En effet, la structure subit des pertes de hauteur au cours de la gravure, la mesure à mi-hauteur est donc réalisée à une position de plus en plus basse, ce qui augmente artificiellement la valeur de la largeur mesurée.

Cette étude montre que la gravure entraîne un élargissement significatif de la marche 1 qui devient significatif à partir de la fin de la gravure de la résine. Bien que la norme employée soit imparfaite, les résultats suggèrent tout de même une différence d'élargissement entre la marche 1 et 2. Ce résultat est notamment appuyé par l'analyse qualitative des coupes, qui a clairement montré une différence significative d'élargissement entre les deux marches. Cette différence de comportement est analysée plus en détail dans la partie suivante.

IV.C.2 Influence de la morphologie de la structure sur l'élargissement causé par la gravure

Cette partie est dédiée à l'étude de l'influence de la morphologie des structures sur les variations de largeur. Pour cela on considère d'abord l'influence de la hauteur et de la largeur de marche sur l'élargissement, avant d'aborder l'influence de l'angle de flanc sur les dimensions latérales.

IV.C.2.1 Influence de la largeur et de la hauteur initiale des structures sur l'élargissement causé par la gravure

Dans cette partie, on propose d'étudier l'influence de la largeur et de la hauteur initiale des structures sur l'élargissement causé par la gravure. Pour cela, on considère les marches 1 et 2 des damiers. Afin d'étudier l'élargissement de ces structures en fonction de la largeur de structure initiale, on considère l'élargissement final, au temps T3, correspondant à l'ouverture sur silicium. Les valeurs résultantes sont présentées dans la Figure 101.

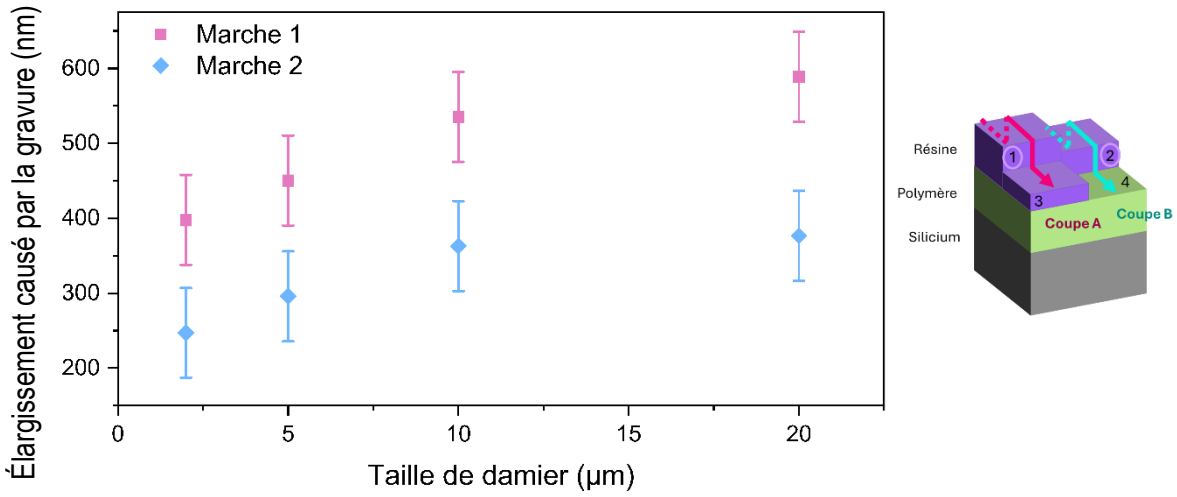


Figure 101. Élargissement à mi-hauteur après gravure (T3) en fonction de la taille de damier pour les marches 1 et 2.

Le graphique montre que l'élargissement résultant de la gravure augmente avec la taille de damier entre 2 et 10 µm. Au-delà de 10 µm, cette valeur n'évolue plus significativement. Il semblerait donc qu'il existe un palier à partir duquel la taille de damier n'influe plus sur l'élargissement de la structure.

Ces résultats montrent un élargissement plus important de la marche 1 par rapport à la marche 2. Les valeurs d'élargissement pour la marche 1 présentées selon cette norme sont toujours environ 1.5 fois plus importantes que pour la marche 2. Bien que ce rapport soit constant pour toutes les tailles de damier considérées, la surestimation de l'élargissement due à la norme de mesure employée, discutée précédemment, limite cette conclusion.

IV.C.2.2 Étude de l'angle de flanc

Pour expliquer la différence d'élargissement entre la marche 1 et 2, on peut envisager un effet de l'angle de flanc. En effet, lors de l'étude des coupes, nous avons montré que l'élargissement induit par la gravure est important lorsqu'il est corrélé à un redressement des flancs. Pour caractériser ce phénomène on propose ici d'étudier l'évolution de l'angle de flanc, ce paramètre morphologique a été introduit dans le chapitre 2. Dans un premier temps, on présente qualitativement cet angle avant gravure, avant d'étudier son évolution au cours de la gravure.

A. Présentation qualitative de l'angle de flanc des damiers avant gravure

La Figure 102 présente les coupes AFM 3D la marche 1 pour différentes tailles de damier avant gravure. Le graphique est orthonormé et les profils sont alignés de sorte à rendre compte de variations d'angles de flanc. Le schéma de la coupe d'intérêt est également représenté.

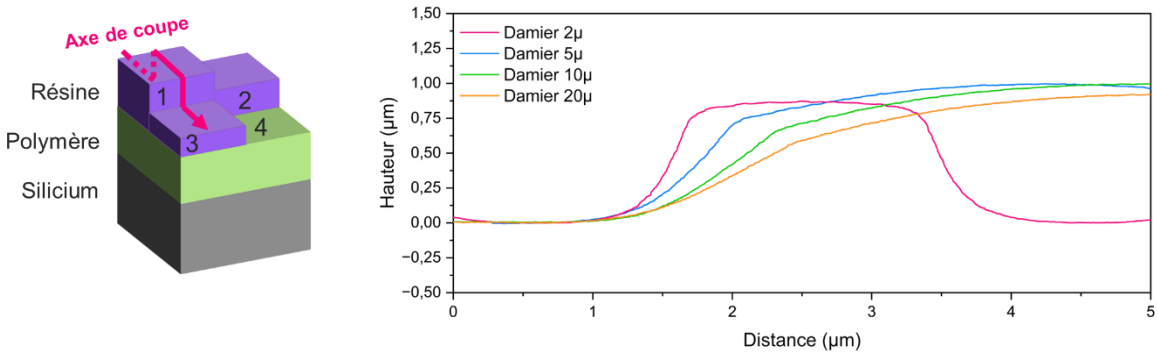


Figure 102. Superposition de coupes AFM 3D avant gravure pour différentes tailles de damier selon l'axe de coupe schématisé.

Ce graphique montre que plus la taille de damier est importante, plus les profils sont arrondis, plus les flancs sont inclinés. En effet, le contrôle des profils des bords obtenus par photolithographie grayscale optique étant complexe[4], ce type de défaut est courant. Cette figure montre que les différents damiers ne diffèrent pas uniquement par leur taille, les angles de leurs flancs avant gravure sont également différents.

Ces variations d'angle peuvent être attribués au fait que la focalisation est réalisée à la surface de la résine, l'exposition devient alors progressivement moins résolue avec la profondeur. Dans le cas de résines épaisses, cette défocalisation favorise la formation de profils plus inclinés dans les zones les plus profondes.

Ces profils montrent que les différences d'élargissement entre les deux marches pourraient alors être liés aux angles de flanc initiaux des structures. Pour quantifier cet effet, les angles de flancs sont mesurés à partir de coupes extraites de cartographies AFM 3D. Les angles caractérisant la marche 1 sont extraits de l'axe de coupe A, au niveau de la transition entre les marches 1 et 3. Les angles caractérisant la marche 2 sont extraits de l'axe de coupe B, au niveau de la transition entre les marches 2 et 4, ils sont schématisés dans la suite de cette étude.

B. Analyse quantitative de l'évolution de l'angle de flanc

Les résultats de la mesure de l'angle de flanc en fonction de la largeur de structure initiale pour la marche 1 et 2 sont présentés dans la Figure 103 avant et après gravure au temps T3 en fonction de la taille de damier considérée. L'incertitude est estimée à partir du minimum et du maximum de 10 mesures manuelles de l'angle. Après gravure, l'erreur de mesure est plus grande pour les damiers 5 µm et 10 µm, car les coupes présentent un pied marqué. Cela crée plusieurs inclinaisons possibles pour le flanc, ce qui rend l'angle plus difficile à mesurer. L'intervalle d'incertitude reflète ainsi la présence de ce pied.

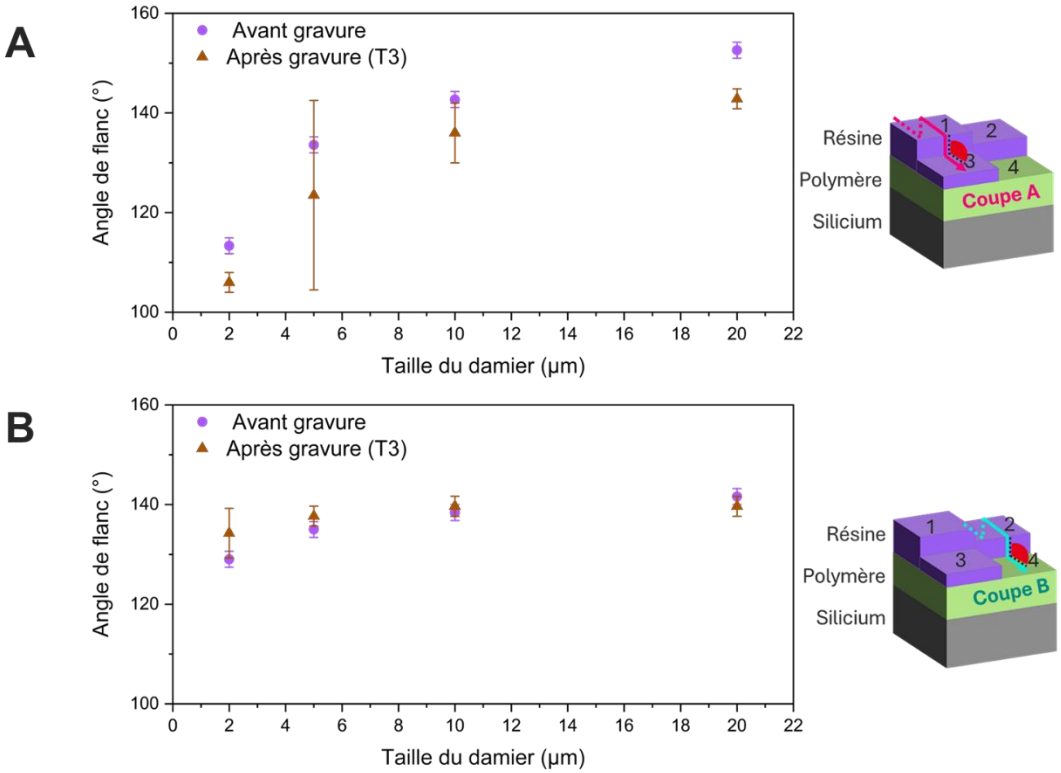


Figure 103. Angle de flanc avant et après gravure (T3) en fonction de la taille de damier pour la marche 1 (figure A) et la marche 2 (figure B).

Dans un premier temps, on considère les variations d'angle de flanc après gravure. Pour la marche 1 (A), l'angle de flanc diminue d'environ 10 degrés. Cette variation reste toutefois difficile à estimer pour certains damiers, notamment ceux de 5 et 10 µm, en raison de pentes de flancs multiples présentes au niveau de leurs profils. Cette légère baisse d'angle de flanc après gravure traduit le redressement des flancs commenté lors de l'analyse qualitative des coupes. Pour la marche 2 (B), le graphique ne montre pas de variation significative de l'angle de flanc après la gravure. Cela confirme que, contrairement à la marche 1, les flancs de la marche 2 ne se redressent pas après la gravure.

Dans un second temps, on considère l'évolution des angles de flanc avant gravure. Pour la marche 1 (A), le graphique montre que l'angle de flanc initial augmente significativement entre le damier 2 et 5µm. Au-delà de 5µm, la valeur n'évolue plus significativement. Pour la marche 2 (B), on observe une légère évolution de l'angle avant gravure entre 2 et 5 µm, suivie d'une valeur stagnante au-delà. Ces figures montrent que l'angle de flanc de ces deux marches présente des tendances différentes en fonction de la largeur de damier. Avant 5µm l'angle de flanc de la marche 2 est inférieur à celui de la marche 1. Au-delà de 5 µm cette tendance est inversée. Pour le damier 5 µm, les deux marches semblent présenter

des angles de flancs avant gravure similaires, pour étudier ce point plus précisément en s'affranchissant des limitations de la norme utilisée pour la quantification de l'élargissement, on considère les coupes des flancs de la marche 1 et 2 du damier 5 µm dans la partie suivante.

C. Analyse qualitative de l'évolution des flancs

Les coupes des flancs des marches 1 et 2 du damier 5 µm sont reportées dans la Figure 104. On considère d'une part les coupes avant gravure et d'autre part les coupes après un transfert total de la structure jusqu'à ouverture sur silicium (T3). Les coupes sont orthonormées et centrées de sorte à mettre en lumière l'évolution des flancs.

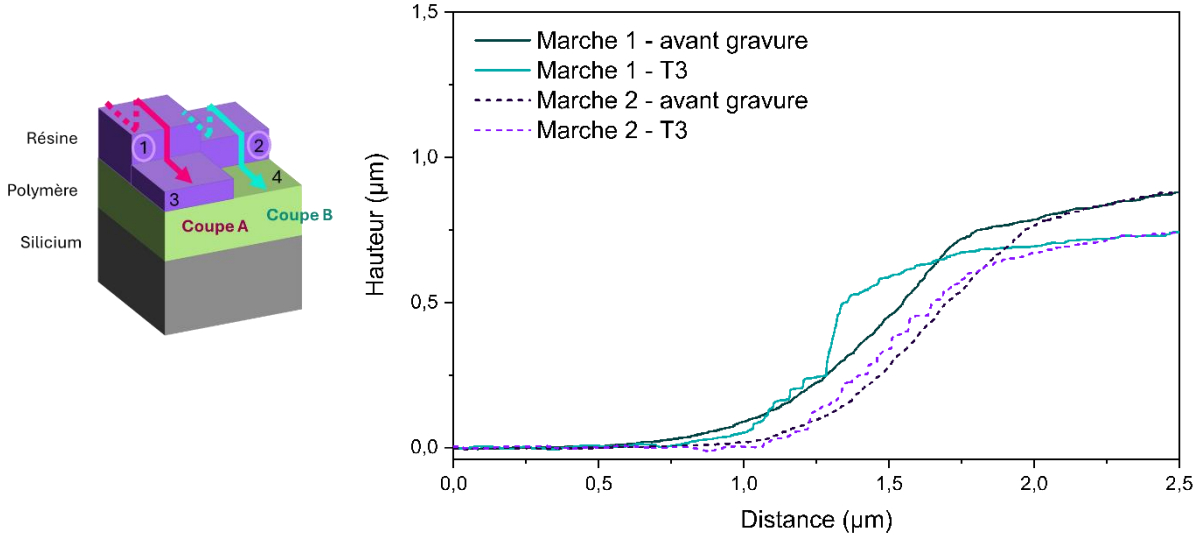


Figure 104. Superposition des coupes AFM 3D des marches 1 et 2, selon les coupes A et B, du damier 5µm avant et après gravure (T3).

Cette figure confirme que les flancs initiaux de ces marches (avant gravure) présentent des angles de flanc similaires, ces coupes mettent ainsi en lumière que la différence d'élargissement induit par la gravure entre les marches 1 et 2 n'est pas exclusivement liée à une différence d'angle de flancs initiale.

Ces coupes montrent également qu'au niveau de la partie haute du flanc, l'élargissement de la marche 1 est plus important que celui de la marche 2. Cet élargissement est également corrélé à un redressement local du flanc. Toutefois, au niveau du pied de la structure on ne note pas d'élargissement significatif, cette variation d'élargissement de la marche 1 en fonction de la zone considérée permet d'illustrer les limitations de la norme de la mesure à mi-hauteur employée dans la partie précédente, ainsi que la complexité de cette quantification.

En résumé, cette analyse suggère qu'un élargissement majeur des structures est systématiquement corrélé à un redressement des flancs significatif, toutefois il ne semble pas y avoir de lien direct entre l'angle de flanc initial et l'élargissement des flancs après gravure. Ainsi, au premier ordre, l'angle de flanc avant gravure ne permet pas de prédire l'élargissement qui sera causé par la gravure.

Cette partie montre que l'élargissement à mi-hauteur est supérieur pour la marche 1 par rapport à la marche 2. Toutefois, les résultats n'ont pas permis d'obtenir une évaluation chiffrée fiable de cette différence en raison des limitations de la norme de mesure employée.

L'étude a montré que l'élargissement induit par la gravure ne peut être prédit par l'angle de flanc initial. Toutefois, l'élargissement de la marche 1 est systématiquement corrélé à un redressement des flancs après gravure, ce qui n'est pas le cas pour la marche 2. Ce redressement des flancs apparait donc être une conséquence de l'élargissement induit par la gravure. Ces résultats suggèrent qu'il existe une différence entre la marche 1 et 2 qui entraînerait des différences d'élargissement, qui, par conséquent, entraînerait une différence d'angle de flanc après gravure. Pour expliquer ces phénomènes, des hypothèses de mécanismes sont proposés dans la partie suivante.

Enfin, l'étude a également mis en lumière que l'élargissement est influencé par la largeur de marche considérée, particulièrement pour les structures inférieures à 5 µm. Ce résultat suggère des effets géométriques significatifs, qui pourraient être similaires à ceux énoncés lors de l'étude des pertes de hauteur.

IV.C.3 Discussion et analyse

L'étude des dimensions latérales a permis de quantifier l'évolution de la largeur des structures au cours de la gravure. Elle a confirmé que la gravure entraîne un élargissement des structures. Cette partie propose d'analyser ces résultats afin de proposer des mécanismes.

IV.C.3.1 Hypothèse de la passivation des flancs

Dans le chapitre précédent, les caractérisations XPS et TOF-SIMS ont mis en lumière l'existence d'une couche de passivation composée principalement de carbone et de fluor à la surface des échantillons gravés. Ainsi, il est possible que l'élargissement observé lors de la gravure de motifs provienne du dépôt de cette couche de passivation, s'accumulant au niveau des flancs, entrainant ainsi un élargissement latéral significatif des structures gravées.

Les mécanismes de passivation des flancs lors de gravures en plasma fluorocarbonés sont connus dans la littérature, c'est notamment la base du procédé Bosch.[5] Toutefois, le réactif CF_4, utilisé dans notre procédé de référence n'est généralement pas le réactif fluorocarboné optimal pour assurer une bonne passivation en raison de sa proportion de fluor. Dans certaines conditions il peut cependant engendrer une passivation significative. Il a notamment été montré dans la littérature que, pour la gravure de microlentilles organiques, la passivation peut être contrôlée en modifiant le flux de gaz.[6]

De plus, ses propriétés de passivation peuvent également être découplées à basse température.[7] En effet, les phénomènes de passivation peuvent être influencés par la température de l'échantillon pendant la gravure. Une baisse de la température réduirait le coefficient de collage, et permettrait d'encourager les phénomènes d'adsorption, favorisant ainsi la passivation.[8], [9] Cette approche a notamment été employée pour favoriser la passivation lors du développement de procédés plus respectueux de l'environnement.[10]

Une étude de la variation de la température du substrat a été réalisée dans le cadre de cette thèse pour étudier l'hypothèse de passivation avancée ici. L'élévation de la température pendant la gravure de microlentilles a limité leur élargissement, les résultats de cette étude sont résumés dans l'annexe B, ils permettent d'appuyer l'hypothèse de la passivation des flancs avancée. De plus, une étude de l'effet de l'addition de réactifs influençant la passivation a aussi été menée, elle est résumée dans l'annexe C et appuie également l'hypothèse proposée.

Ces différents points appuient ainsi l'hypothèse selon laquelle l'élargissement des structures serait dû à des phénomènes de passivation. De plus, les facultés de polymérisation du réactif pourraient être découplées ici. En effet, la présence d'un environnement de gravure carboné peut entraîner la libération de sous-produits organiques qui peuvent participer activement à la passivation des flancs. Ce type de mécanisme sera notamment discuté plus en détail dans le chapitre 6.

IV.C.3.2 Différences d'élargissement en fonction de la marche considérée : proposition de mécanisme

L'étude qualitative des coupes a montré que l'élargissement diffère selon la marche considérée, il est en notamment plus important pour la marche 1 que pour la marche 2. Si cet élargissement est effectivement causé par une couche de passivation, ce résultat suggère que l'accumulation de la couche de passivation serait différente selon la marche considérée. Ce mécanisme est schématisé dans la Figure 105.

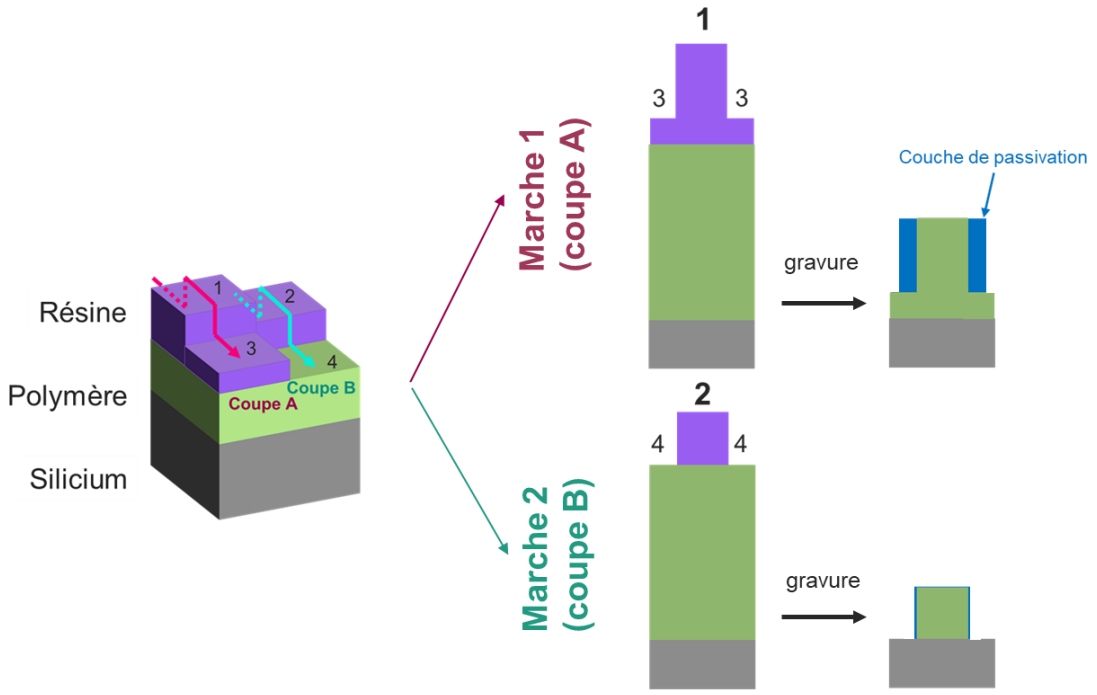


Figure 105. Schéma hypothétique du mécanisme réactionnel de l'élargissement induit par la gravure pour la marche 1 et 2.

L'élargissement latéral mesuré dans le cadre de ces travaux présente souvent des dimensions de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cette valeur est très supérieure aux valeurs de couches de passivation des flancs attendues dans la littérature, son épaisseur maximale devrait plutôt être de l'ordre de la dizaine de nanomètres.[11] Cette limitation est notamment due à la pulvérisation constante des structures gravées qui limite ainsi l'accumulation. Comme présenté précédemment, l'élargissement des flancs caractérisé ici est mesuré à mi-hauteur, la perte de hauteur induite par la gravure entraîne donc des mesures parfois plus basses que les mesures initiales, ce qui peut engendrer une augmentation parasite de cette figure de mérite. La norme de mesure employée est donc biaisée, toutefois, l'analyse qualitative des coupes des structures a tout de même permis de montrer que la gravure induit un élargissement significatif, en particulier pour la marche 1.

De plus, il faut noter que, dans le cadre de ces travaux, la gravure correspond à un transfert total de la résine. L'élargissement observé ne correspond donc pas directement à une épaisseur de couche de passivation présente sur les flancs. Au cours de la gravure, les phénomènes d'accumulation, de pulvérisation et de redépôt modifient continuellement le profil des structures. L'élargissement finalement mesuré résulte ainsi de l'évolution progressive de la géométrie du masque pendant toute la durée du

transfert, et peut donc dépasser largement l'épaisseur attendue d'une couche de passivation à un instant donné.

Enfin, dans ce chapitre nous avons montré que cet élargissement marqué pour la marche 1 est systématiquement corrélé à un redressement des flancs après gravure. Ce qui n'est pas le cas de la marche 2, présentant un élargissement réduit. L'étude des angles de flanc a montré que cette différence n'est pas liée à une différence d'angle de flanc initial.

Cette différence d'élargissement pour ces deux marches pourrait être expliquée par les hypothèses suivantes :

- D'une part : la différence de hauteur initiale entre les marches pourrait influencer l'accumulation de la couche de passivation, et ainsi l'élargissement des structures au cours de la gravure.
- D'autre part : l'environnement direct de ces deux marches est différent et pourrait expliquer les différences d'élargissement observées. L'environnement direct de la marche 1 est constitué de la marche 2 et 3, alors que la marche 2 est entourée de la marche 3 et d'un espace sans résine (marche 4).

Pour étudier ces hypothèses, la gravure des structures microlentilles a été étudiée. La Figure 106 présente l'évolution des coupes des microlentilles au cours de la gravure.

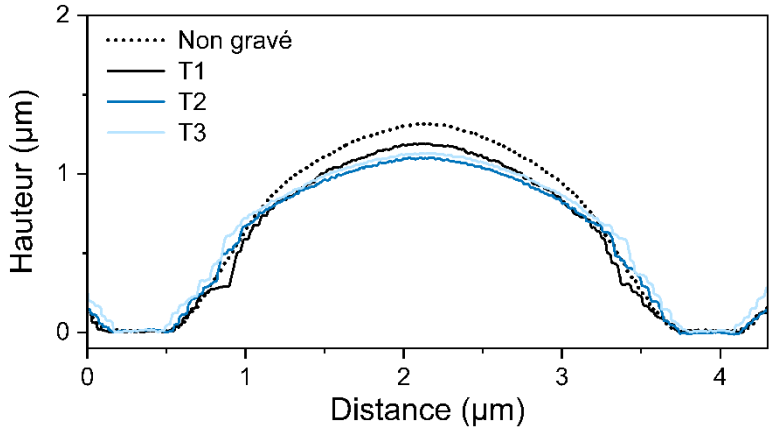


Figure 106. Superposition des coupes AFM 3D de microlentilles en fonction du temps de gravure.

Ce graphique montre que l'élargissement mesuré au temps T3 pour la microlentille n'est pas corrélé à un redressement des flancs, les coupes sont légèrement plus larges au temps final (T3) par rapport à la structure initiale.

Ces coupes montrent un comportement similaire à celui de la marche 2. Or, la hauteur initiale de la microlentille est similaire à celle de la marche 1. Ce résultat montre que la différence observée entre la marche 1 et 2 n'est pas associée à une différence de hauteur initiale des structures.
Les microlentilles gravées sont isolées les unes des autres. Avant gravure, elles ne sont pas entourées de résine. Elles sont donc gravées dans un environnement plus similaire à celui de la marche 2 qu'à la

marche 1. L'hypothèse de la différence d'environnement pour expliquer les différences d'élargissement observées entre la marche 1 et 2 est alors la plus probable.

Cette étude suggère que l'environnement chimique aurait une influence significative sur les mécanismes de passivation des flancs. Plus une structure en résine est entourée de résine initialement, plus l'élargissement causé par la gravure, et donc l'épaisseur de la couche de passivation, est important. Quand ces structures sont initialement entourées de moins de résine, l'épaisseur de la couche de passivation est amoindrie. Nous avons montré dans ce chapitre que la largeur des motifs influence aussi cet élargissement pour les structures de largeur inférieure à 5 µm, ce qui suggère que d'autres paramètres géométriques ont également une influence significative sur la passivation des flancs.

IV.D Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié la gravure de structures 3D par le procédé de référence. Nous avons montré que la gravure entraîne des déformations du profil, en particulier une perte de hauteur et un élargissement latéral.

L'étude quantitative des dimensions verticales au cours de la gravure a montré que la perte de hauteur est générée pendant la gravure de la résine. Cela nous a permis d'établir que les mécanismes de perte de hauteur semblent liés à une différence de vitesse de gravure entre la résine et le polymère. Nous avons également montré que cette perte est influencée par la largeur de la structure. La différence de vitesse de gravure entre les deux matériaux serait alors influencée par la largeur de la structure. Pour expliquer ce phénomène, l'hypothèse d'effets géométriques lié au taux d'ouverture et/ou à des phénomènes ARDE a été avancée.

L'étude quantitative des dimensions latérales a permis de mettre en lumière que la gravure entraîne un élargissement de la structure, qu'on a associé à la présence d'une couche de passivation qui s'accumulerait le long des flancs. Nous avons également montré que l'élargissement n'est pas le même selon la marche considérée. La piste avancée pour expliquer ces phénomènes est liée à l'environnement de la structure au cours de la gravure. De plus, comme lors de l'étude des variations verticales, nous avons montré que la largeur des motifs peut également influencer l'élargissement induit par la gravure.

Pour conclure, ce chapitre a montré que la gravure de structures 3D met en jeu des mécanismes complexes, pour lesquels la géométrie des motifs gravés joue un rôle majeur. L'hypothèse d'une couche de passivation des flancs a été avancée pour expliquer l'élargissement induit par la gravure. Toutefois, la gravure n'influence pas uniquement les dimensions des structures. Elle met également en jeu des phénomènes de rugosité significatifs, comme présenté dans le chapitre 3 lors de l'étude d'échantillons sans motifs. Ces phénomènes peuvent, eux aussi, être influencés par la morphologie des structures gravées. Ainsi, le chapitre suivant est dédié à l'étude de la rugosité générée lors de la gravure de structures 3D.

IV.E Table des figures

Figure 1. Schéma et coupes du damier 2 µm. A) Structure non gravée. B) Structure gravée au temps T3.....146
Figure 2. Superposition des coupes de la marche 1 (coupe A) du damier 2 µm obtenues par AFM 3D. Les fonds sont alignés pour montrer l'évolution du profil en fonction du temps de gravure. 147
Figure 3. Superposition des coupes de la marche 2 (coupe B) du damier 2 µm obtenues par AFM 3D. Les fonds sont alignés pour montrer l'évolution du profil en fonction du temps de gravure. 148
Figure 4. Perte de hauteur des marches 1, 2 et 3 du damier 2 µm au cours de la gravure. Superposition des pertes de hauteurs mesurées expérimentalement et anticipées. Estimation de la fin de gravure de la résine représentée en pointillés. 150
Figure 5. Perte de hauteur de la marche 1 en fonction de la taille de damier (largeur de marche) pour les temps de gravure T0, T1, T2 et T3. 151
Figure 6. Différence entre la perte de hauteur mesurée et anticipée pour la marche 1 au temps de gravure T3 en fonction de la taille de damier considérée (largeur de marche). Valeurs extraites de coupes AFM 3D. 152
Figure 7. Schéma hypothétique des mécanismes de perte de hauteur lors de la gravure de damiers. 153
Figure 8. Évolution de la largeur mi-hauteur de la marche 1 en fonction du temps de gravure pour différents damiers. 154
Figure 9. Évolution de la largeur à mi-hauteur de la marche 2 en fonction du temps de gravure pour différents damiers. 155
Figure 10. Élargissement à mi-hauteur après gravure (T3) en fonction de la taille de damier pour les marches 1 et 2. 156
Figure 11. Superposition de coupes AFM 3D avant gravure pour différentes tailles de damier selon l'axe de coupe schématisé. 157
Figure 12. Angle de flanc avant et après gravure (T3) en fonction de la taille de damier pour la marche 1 (figure A) et la marche 2 (figure B). 158
Figure 13. Superposition des coupes AFM 3D des marches 1 et 2, selon les coupes A et B, du damier 5µm avant et après gravure (T3). 159
Figure 14. Schéma hypothétique du mécanisme réactionnel de l'élargissement induit par la gravure pour la marche 1 et 2. 162
Figure 15. Superposition des coupes AFM 3D de microlentilles en fonction du temps de gravure.....163
Figure 16. Perte de hauteur des marches 1, 2 et 3 du damier 10 µm au cours de la gravure. Superposition des pertes de hauteurs mesurées expérimentalement et anticipées. Estimation de la fin de gravure de la résine représentée en pointillés. 168
Figure 17. Images MEB de microlentilles gravées en fonction de la température du substrat. Les microlentilles sont gravées jusqu'à ouverture sur silicium entre les microlentilles (T3). Paramètres du MEB : tension 600V, courant 50µA, field of view : 10x10µ et angle de vue : 45° 169
Figure 18. Variation du diamètre à mi-hauteur des microlentilles par rapport à la largeur à mi-hauteur avant gravure en fonction de la température du substrat. 170
Figure 19. Superposition des coupes AFM 3D de microlentilles gravées avec addition de réactifs influençant la polymérisation. 171

IV.F Références

[1] N. Gerges, C. Petit-Etienne, M. Panabière, J. Boussey, Y. Ferrec, et C. Gourgon, « Optimized ultraviolet grayscale process for high vertical resolution applied to spectral imagers », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 39, nº 6, p. 062602, déc. 2021, doi: 10.1116/6.0001273.

[2] « Etch Performance: 9 Factors to Consider ». Consulté le: 18 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://corial.plasmatherm.com/en/blog/etch-performance-9-factors-to-consider

[3] D. Hériban, J. Agnus, V. Petrini, et M. Gauthier, « A mechanical de-tethering technique for silicon MEMS etched with a DRIE process », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, nº 5, p. 055011, mai 2009, doi: 10.1088/0960-1317/19/5/055011.

[4] G. Belot, A. Fay, E. Sungauer, U. Palanchoke, S. Berard-Bergery, et C. Gourgon, « Rethinking Mask Strategies For High Vertical Resolution Grayscale Lithography ».

[5] C. J. D. Craigie, T. Sheehan, V. N. Johnson, S. L. Burkett, A. J. Moll, et W. B. Knowlton, « Polymer thickness effects on Bosch etch profiles », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 20, nº 6, p. 2229-2232, nov. 2002, doi: 10.1116/1.1515910.

[6] D. Ristoiu, F. Leverd, E. Mortini, et J.-L. Huguenin, « A DOE study of plasma etched microlens shape for CMOS image sensors », présenté à Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2020. doi: 10.1117/12.2551857.

[7] J. Nos *et al.*, « Cryogenic cyclical etching of Si using CF4 plasma passivation steps: The role of CF radicals », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 126, nº 3, p. 031602, janv. 2025, doi: 10.1063/5.0245217.

[8] T. Lill *et al.*, « Dry etching in the presence of physisorption of neutrals at lower temperatures », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 41, nº 2, p. 023005, févr. 2023, doi: 10.1116/6.0002230.

[9] « SiO2 Tapered Etching Employing Magnetron Discharge of Fluorocarbon Gas - IOPscience ». Consulté le: 11 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.31.405

[10] K. Filippidou, P. Bézard, I.-Y. Liu, C. Rolin, F. Lazzarino, et L.-Å. Ragnarsson, « Where to apply sustainability optimizations in process flows? », in *Advanced Etch Technology and Process Integration for Nanopatterning XIII*, E. Altamirano-Sánchez et N. Mohanty, Éd., San Jose, United States: SPIE, avr. 2024, p. 46. doi: 10.1117/12.3012753.

[11] M. Haass, M. Darnon, et O. Joubert, « Sidewall passivation layer thickness and composition profiles of etched silicon patterns from angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy analysis », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, nº 12, p. 124905, juin 2012, doi: 10.1063/1.4729775.

Annexe A : Effet de la hauteur initiale sur les pertes de hauteurs induites par la gravure - damier 10µm

La Figure 107 présente les résultats de perte de hauteur pour les marches 1, 2 et 3 du damier 10 µm en fonction du temps de gravure, les temps représentés ici correspondent aux normes T0, T1, T2 et T3 présentés précédemment. Pour chaque graphique, deux séries sont représentées : la perte mesurée et attendue, ces deux grandeurs ont été présentées lors de l'analyse de la Figure 95.

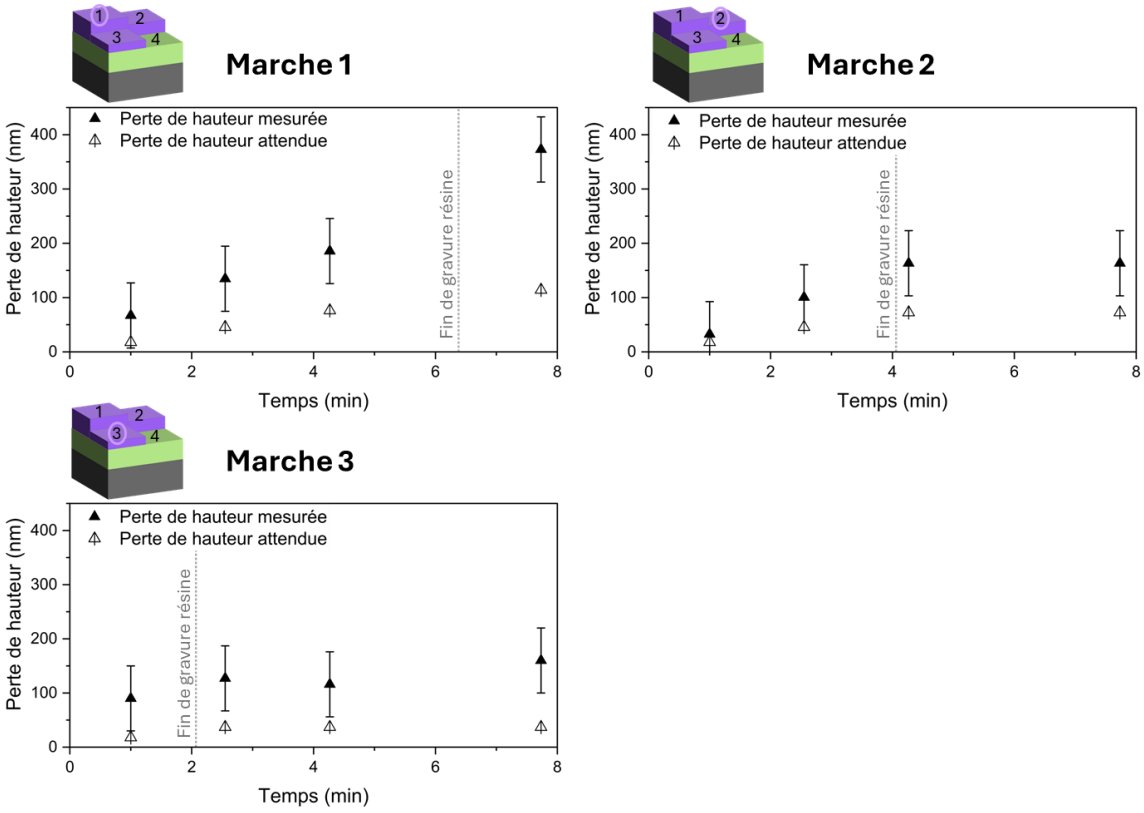


Figure 107. Perte de hauteur des marches 1, 2 et 3 du damier 10 µm au cours de la gravure. Superposition des pertes de hauteurs mesurées expérimentalement et anticipées. Estimation de la fin de gravure de la résine représentée en pointillés.

Comme lors de l'analyse du damier 2 µm, ces trois graphiques montrent que les valeurs de perte de hauteur anticipées sont inférieures aux valeurs mesurées. Ils montrent également des tendances différentes en fonction de la marche considérée. Pour la marche 1, le graphique présente une augmentation linéaire de la perte de hauteur avec le temps de gravure. Puis, la marche 2 présente une augmentation linéaire, suivie d'un plateau une fois que l'ensemble de la résine a été gravée. Enfin, pour la marche 3, le graphique ne montre pas de variation significative des pertes mesurées ou anticipées en fonction du temps de gravure.

Globalement, ces marches suivent des variations très proches de celles observées pour le damier 2µm à la différence de la perte mesurée au temps T3 pour la marche 1, cette différence est abordée dans la partie II.B de ce chapitre.

Annexe B : Effet de la température du substrat sur l'élargissement induit par la gravure

Afin d'approfondir l'hypothèse de passivation des flancs, cette annexe résume l'étude de l'influence de la température du substrat sur la gravure de microlentilles. Pour cela, la température du porte substrat, sur lequel repose l'échantillon dans la chambre de gravure, est modulée de 10 à 50°C.

Une caractérisation par microscopie électronique à balayage permet d'analyser qualitativement l'effet de la température sur la gravure de microlentilles. Les images obtenues en fonction de la température sont reportées dans la Figure 108. Les microlentilles ont été gravées jusqu'à ouverture sur silicium entre les structures.

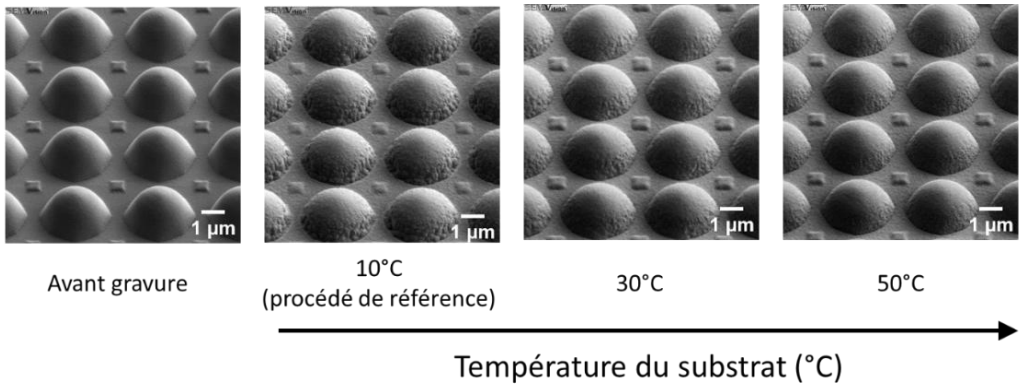


Figure 108. Images MEB de microlentilles gravées en fonction de la température du substrat. Les microlentilles sont gravées jusqu'à ouverture sur silicium entre les microlentilles (T3). Paramètres du MEB : tension 600V, courant 50µA, field of view : 10x10µ et angle de vue : 45°.

Ces images montrent que l'élévation de la température entraîne une diminution de la rugosité observée du pied de la microlentille. Ces images suggèrent également un impact de la température sur les dimensions de la lentille.

Ce point peut être quantifié grâce aux mesures AFM 3D de l'évolution du diamètre à mi-hauteur en fonction. Les résultats sont présentés dans le graphique de la Figure 109.

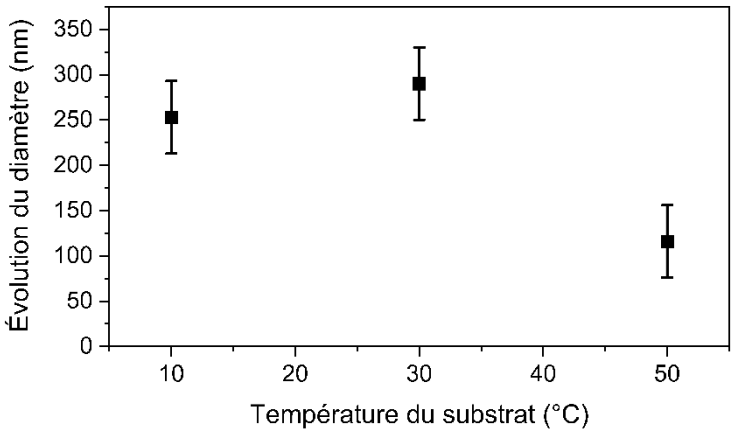


Figure 109. Variation du diamètre à mi-hauteur des microlentilles par rapport à la largeur à mi-hauteur avant gravure en fonction de la température du substrat.

Ce graphique montre que la gravure à des températures de 30°C ou inférieures engendre un élargissement significatif de la structure, de l'ordre de 250 nm. Pour une température de substrat à 50°C on observe cependant un élargissement moins important, de l'ordre de 100 nm. En augmentant la température du substrat de 30 à 50°C, l'élargissement de la structure est alors divisé par 2.5.

Nous avons présenté dans ce chapitre les limitations des mesures de largeur à mi-hauteur pour qualifier l'élargissement des structures. Dans cette figure, nous avons considéré l'élargissement à mi hauteur après gravure (T3). Bien que les pertes de hauteur aient causé une mesure après gravure plus basse que la mesure initiale avant gravure, à temps fixé, la température du substrat n'a pas montré d'effet significatif sur la perte de hauteur. Ainsi, la conclusion de cette étude n'est pas impactée par la perte de hauteur induite par la gravure.

En résumé, ces résultats montrent que l'élévation de la température du substrat entraîne une diminution de l'élargissement des microlentilles et de leur rugosité. Or, lors de l'augmentation de la température de l'échantillon, le coefficient de collage est réduit, et limite ainsi l'accumulation de la couche de passivation. Ces résultats appuient ainsi l'hypothèse selon laquelle l'élargissement des structures 3D induit par la gravure serait dû à la présence d'une couche de passivation au niveau des flancs des structures.

Annexe C : Effet de l'addition de réactifs influençant la passivation sur l'élargissement latéral

Afin d'approfondir l'hypothèse de passivation des flancs, cette annexe résume l'étude de l'effet de l'ajout de réactifs influençant la passivation sur la gravure de microlentilles. Pour cela, on considère, d'une part, l'addition de C_4F_8, réactif favorisant la passivation, et d'autre part, l'addition d'oxygène (O_2), réactif limitant la passivation. Les superpositions de coupes résultantes après gravure (T3) sont présentées dans la Figure 110.

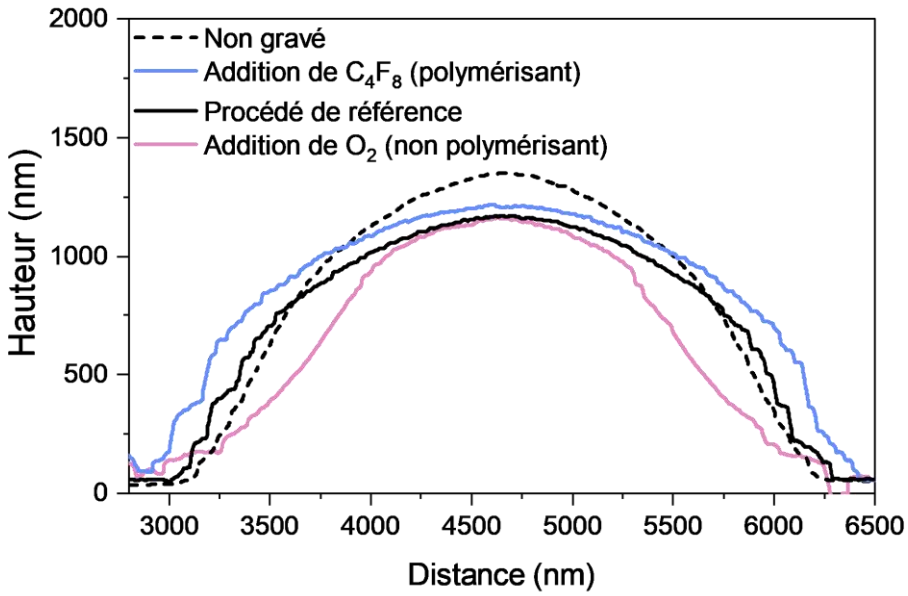


Figure 110. Superposition des coupes AFM 3D de microlentilles gravées avec addition de réactifs influençant la polymérisation.

Ce graphique montre que l'addition d'oxygène entraîne une perte latérale significative, la microlentille résultante est alors plus étroite que la structure initiale. L'addition de C_4F_8 entraîne un effet inverse, elle induit un élargissement de la structure, cet élargissement est plus important que celui induit par le procédé de référence.

Cette étude montre qu'en utilisant des réactifs encourageant la passivation, ou la limitant, on peut directement influencer l'élargissement induit par la gravure. Ces résultats appuient donc l'hypothèse selon laquelle l'élargissement induit par le procédé de référence serait causé par un phénomène de passivation des flancs.

Chapitre 5 - Étude de la génération de rugosité lors de la gravure de motifs par le procédé de référence

Introduction du chapitre

Le chapitre précédent a permis d'étudier les variations dimensionnelles induites lors du transfert de forme par le procédé de référence. Les résultats ont également mis en lumière une génération de rugosité significative. Ce chapitre est dédié à l'étude de cette rugosité.

Dans un premier temps, une analyse qualitative est réalisée à l'aide d'images MEB afin d'étudier la rugosité générée lors de la gravure de structures damiers.
Puis une étude de la rugosité de flanc est menée. On y aborde l'influence de la morphologie des structures sur la rugosité générée au travers de caractérisations AFM 3D.
Ensuite, afin d'étudier plus en détail la rugosité générée sur le haut des motifs, une analyse quantitative est réalisée à partir de caractérisations AFM.

Enfin, ce chapitre se termine sur une conclusion synthétisant les différents résultats clés.

Table des matières

V. Chapitre 5 - Étude de la génération de rugosité lors de la gravure de motifs par le procédé de référence 172

V.A Analyse qualitative de la rugosité générée lors de la gravure 174

V.A.1 Étude du damier 2 µm 174

V.A.2 Comparaison aux autres damiers 176

V.B Étude de la rugosité de flanc générée par la gravure.....177

V.B.1 Influence de l'angle de flanc des damiers sur la rugosité de flanc 177

V.B.1.1 Étude de l'angle de flanc de la marche 1 (coupe A) 177

V.B.1.2 Étude de l'angle de flanc de la marche 2 (coupe B) 179

V.B.2 Discussion et proposition de mécanisme.....180

V.B.2.1 Synthèse générale.....180

V.B.2.2 Proposition de mécanismes 181

V.C Analyse quantitative de la rugosité générée sur le haut des structures 186

V.C.1 Évolution temporelle de la rugosité 186

V.C.1.1 Étude de la rugosité à la surface de la marche 1.....186

V.C.1.2 Etude de la rugosité à la surface de la marche 2.....188

V.C.2 Impact de la morphologie de la structure sur la rugosité générée.....190

V.C.2.1 Influence de la largeur de la structure sur la rugosité générée 190

V.C.2.2 Influence de l'angle initial de la surface sur la rugosité générée.....193

V.C.2.3 Influence de l'environnement local 194

V.C.3 Discussion des résultats et proposition de mécanismes.....196

V.D Conclusion du chapitre.....198

V.E Table des figures.....199

V.F Références.....200

V.A Analyse qualitative de la rugosité générée lors de la gravure

La première partie de ce chapitre est dédiée à l'analyse qualitative de la rugosité générée lors de la gravure progressive de structures damiers. Dans un souci de concision, l'analyse approfondie est présentée uniquement pour le damier 2 µm. Ses dimensions réduites permettent de facilement observer à la fois l'intégralité du motif et la topographie de la rugosité sur les images MEB présentées. L'analyse de la gravure de damiers de tailles variables est synthétisée à la suite de cette étude.

V.A.1 Étude du damier 2 µm

La Figure 111 présente l'évolution de la structure en fonction du temps de gravure au travers d'images MEB. La nomenclature des flancs est également rappelée sur les flancs des marches du damier 2 µm.

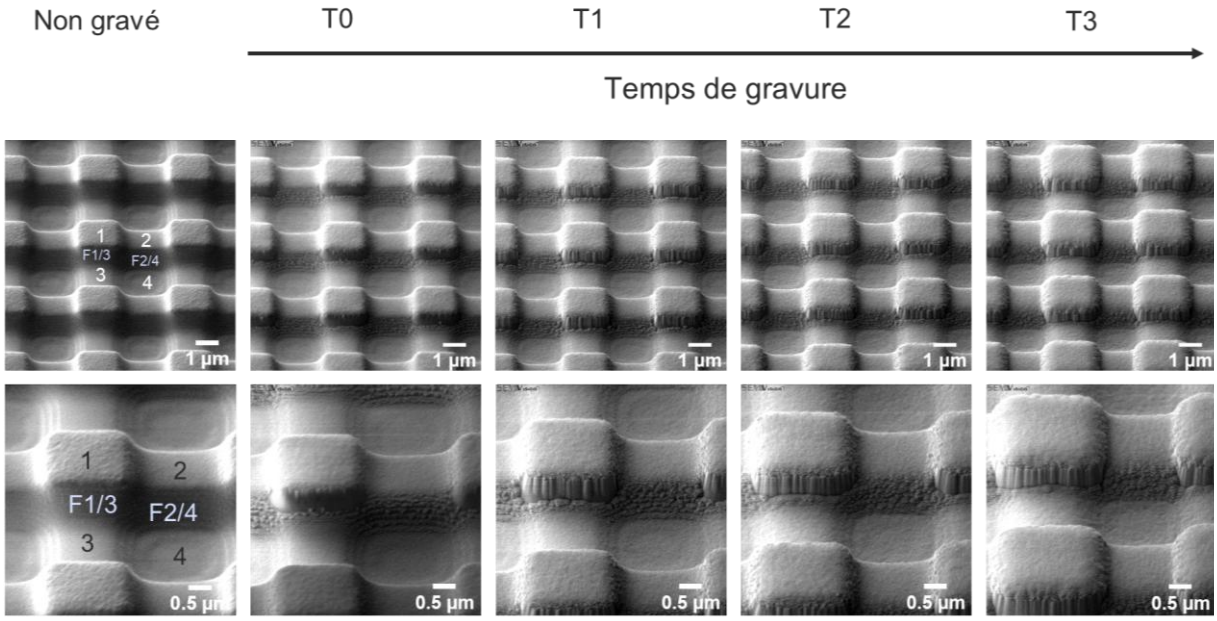


Figure 111. Images MEB de l'évolution d'un damier 2 µm au cours de la gravure.
Images MEB en vue oblique (45°). Taille de champ : 10x10µm (haut), 5x5µm (bas).

Ces images montrent que la rugosité générée par la gravure est concentrée sur le flanc des structures. Différentes tendances sont observées en fonction du temps de gravure.

Au temps T0, on note une génération de rugosité qui semble concentrée au niveau du flanc F2/4 et qui augmente en fonction du temps de gravure. Cette rugosité se présente sous forme de lignes verticales. On observe aussi une légère génération de rugosité au niveau du haut et du bas du flanc F1/3. Ces lignes sont typiques d'un phénomène de striation. Ces stries semblent avoir été initiées au temps T0 puis formées entre les temps de gravure T0 et T1. On note aussi la présence d'un pied rugueux au niveau de la partie basse du flanc F1/3 qui semble s'accentuer au cours de la gravure.

Pour les temps de gravure plus longs, supérieurs à T1, la rugosité n'augmente plus de manière drastique. Au niveau du flanc F1/3, on observe une amplification de la striation progressive entre T1 et T3. Au niveau du flanc F2/4, la rugosité ne présente pas d'évolution significative au-delà du temps T1.

Sur le haut des structures, les images MEB ne semblent pas présenter d'évolution significative de la rugosité au cours de la gravure. Cette rugosité sur le haut des marches sera quantifiée et discutée dans la suite de ce chapitre.

En résumé, ces images montrent un comportement différent sur le haut des structures et leurs flancs. Alors que le haut des structures reste plutôt lisse, les flancs présentent une rugosité de flanc significative présentant deux comportements distincts en fonction du temps de gravure. Aux temps courts, inférieurs à T1, on note d'importantes variations de la rugosité générée. Pour des temps supérieurs à T1 l'évolution de la rugosité des structures est plus fine.

Les images mettent en lumière deux types de morphologie distinctes pour la rugosité de flanc. Elles sont encadrées sur l'image de la Figure 112.

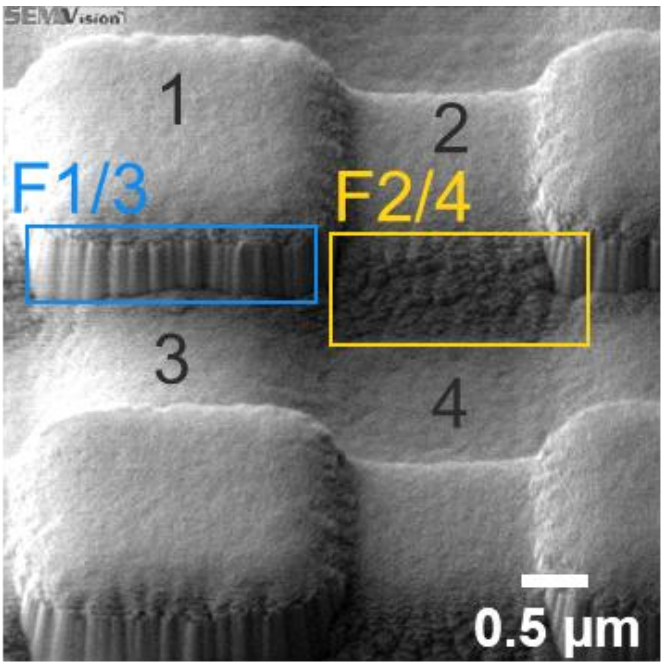


Figure 112. Images MEB de l'évolution d'un damier 2 µm au temps T3 en vue oblique (45°). Taille de champ : 5x5µm.

D'une part, l'encadré de gauche, correspondant au flanc noté F1/3, présente un phénomène de striation. D'autre part, l'encadré de droite, correspondant au flanc noté F2/4, présente une rugosité de surface sous forme d'amas, avec des irrégularités sans morphologie distincte. Ces différences de rugosité en fonction du flanc considéré sont étudiées plus en détails dans la suite de ce manuscrit.

Afin d'affiner notre compréhension des phénomènes de génération de rugosité, la partie suivante est dédiée à l'étude de damiers de tailles variables.

V.A.2 Comparaison aux autres damiers

Cette partie propose de comparer de manière synthétique différents damiers. Pour cela, les images de damiers de tailles variables sont représentées dans la Figure 113. L'intégralité de ces structures sont gravées jusqu'à l'ouverture sur le silicium sous-jacent (T3). Les numéros de marches sont apposés aux images MEB afin de faciliter la lecture. La nomenclature des flancs est également rappelée sur les flancs des marches du damier 2 µm.

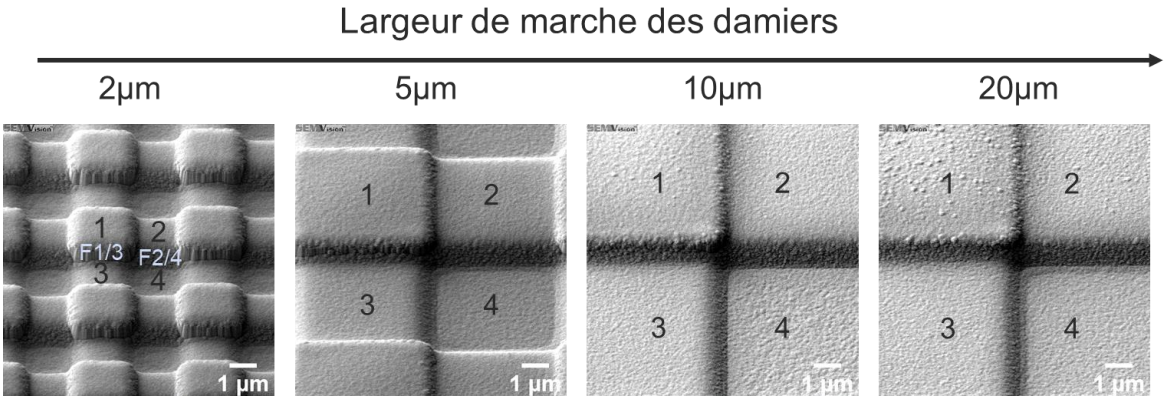


Figure 113. Compilation d'images MEB de damiers de différentes tailles. Les damiers sont gravés jusqu'à ouverture sur silicium (T3). Vue oblique (45°) et taille de champ : 10x10 µm.

D'une part, ces images montrent que la rugosité de flanc n'est pas la même pour tous les damiers. Au niveau du flanc 1/3, les images montrent que le damier 2 µm présente une rugosité sous forme de stries, elles sont également légèrement visibles pour le damier 5 µm. Toutefois, elles ne sont pas visibles pour les damiers plus grands, à l'exception des coins des structures. Pour le flanc F2/4, ces images ne montrent pas de striation, indépendamment de la taille de damier considérée. Cependant, les flancs présentent toujours une rugosité significative sans morphologie distincte.

D'autre part, la rugosité générée au niveau de la face supérieure (horizontale) est également impactée par la taille de damier. Pour la marche 1, les damiers de 2 et 5 µm présentent une surface relativement lisse. Cependant, à partir d'une largeur de 10 µm, on note l'apparition de protubérances sphériques dont le nombre, et la taille, augmentent à mesure que la taille du damier augmente. La marche 2 présente des tendances similaires, mais moins marquées. On observe notamment l'apparition de quelques protubérances sphériques à partir d'une largeur de 20 µm. Pour les autres marches, 3 et 4, les images MEB ne montrent pas d'impact significatif de la largeur de damier sur la rugosité générée.

Cette étude a montré que la gravure induit une rugosité significative sur le haut et les flancs des structures. On a notamment noté d'importantes variations de rugosité de flanc selon les structures considérées. Les résultats suggèrent que ces différences seraient liées à des différences de largeur de marche. Cependant, ces structures ne diffèrent pas uniquement en raison de leur largeur de marche, mais aussi par leur morphologie. Ainsi, l'objectif de la prochaine partie est d'étudier les liens possibles entre la morphologie des structures et la rugosité de flanc observée après gravure.

V.B Étude de la rugosité de flanc générée par la gravure

Cette partie est dédiée à l'étude de la rugosité de flanc générée par la gravure. Dans un premier temps on étudie l'influence de la morphologie des damiers sur leur rugosité, au travers de l'angle de flanc. Enfin, les conclusions de ces études sont discutées, en s'appuyant sur la littérature scientifique et sur une étude complémentaire, afin de proposer des hypothèses de mécanismes.

V.B.1 Influence de l'angle de flanc des damiers sur la rugosité de flanc

Dans la partie III.B.2 du chapitre 4, nous avons montré que les différents damiers ne diffèrent pas uniquement par leur taille, les angles de leurs flancs avant gravure sont également différents. La génération de rugosité de flanc, et plus particulièrement les phénomènes de striation observés après gravure, pourraient alors être liés aux angles des structures, et non à la largeur des marches des damiers.

Cette partie propose d'étudier l'effet de l'angle de flanc des marches 1 et 2 de damiers de taille variable sur les phénomènes de génération de rugosité.

V.B.1.1 Étude de l'angle de flanc de la marche 1 (coupe A)

Les valeurs d'angle de flanc de la marche 1 avant et après gravure en fonction de la taille de damier sont reportés dans le graphique de la Figure 114. Un schéma de la position de l'angle d'intérêt est apposé au graphique. L'estimation de l'erreur de mesure a été détaillée dans le chapitre précédent. Des extraits d'images MEB de l'état du flanc après gravure (T3), analysées en détail dans la partie précédente, sont apposés aux résultats. Ces images sont rappelées ici pour faciliter l'analyse et la lecture, elles sont centrées et agrandies pour mettre en avant la zone d'intérêt.

Selon la convention de mesure d'angle choisie, présentée dans le chapitre 2, pour des angles supérieurs ou égaux à 100°, une augmentation de la valeur de l'angle de flanc correspond à un affaissement du flanc des motifs, et donc une perte de la verticalité des flancs. Dans cette convention, une diminution de la valeur de l'angle de flanc, permettant de se rapprocher d'un angle de 90°, correspond à un redressement du flanc.

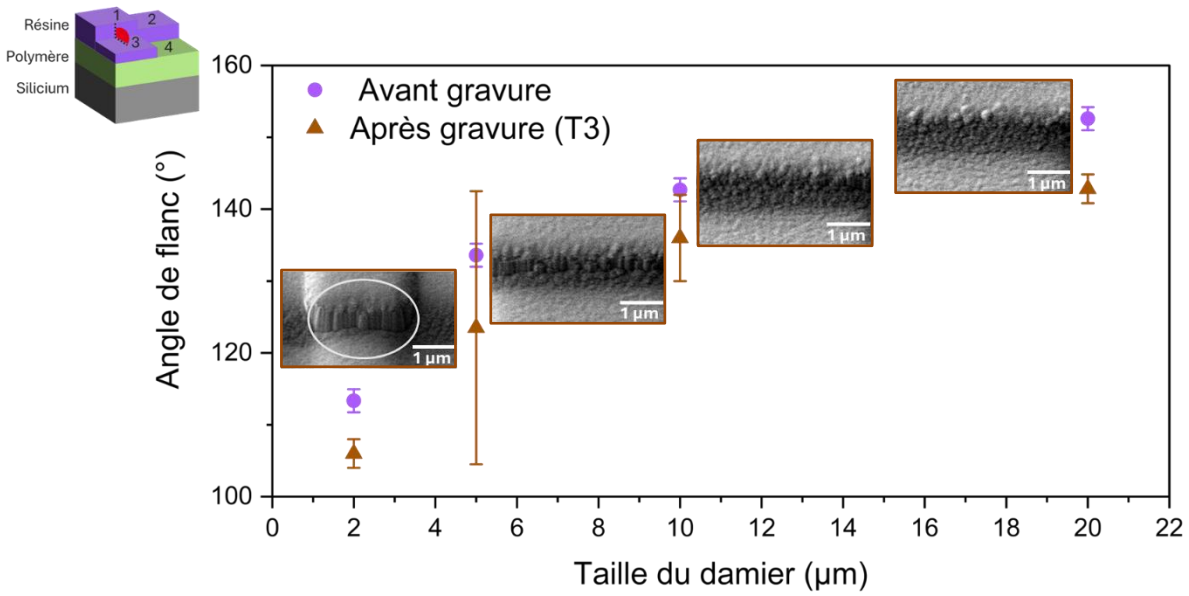


Figure 114. Angle de flanc avant gravure et après gravure (T3) de la marche 1 extrait de la coupe A en fonction de la taille de damier considéré. Extraits des images MEB de l'état du flanc d'intérêt après gravure (T3) apposées aux résultats.

Ce graphique montre une augmentation progressive de l'angle de flanc avant et après gravure avec la taille du damier considéré. Les angles mesurés après gravure présentent une tendance similaire à celles mesurées avant gravure.

Pour le damier 2 µm, l'angle initial de 113°, entrainant un angle après gravure de 106°, est associé à des striations marquées. Pour le damier 5 µm, un angle initial de 133° entraine des striations partielles, bien moins prononcées que pour le damier 2 µm. Pour des angles de flancs avant gravure plus grands, supérieurs ou égal à 142°, les images montrent qu'aucune striation notable n'a été observée.

Ces résultats mettent en lumière une corrélation entre l'angle de flanc avant gravure et la rugosité générée après gravure. Ces observations suggèrent l'existence d'un seuil au-dessus duquel les phénomènes de striation disparaissent complètement. Ce seuil d'angle de flanc avant gravure semble être de 142°. Les résultats montrent aussi qu'un angle de 113° présente des phénomènes de striation marqués. Le comportement intermédiaire observé pour le damier 5 µm pourrait décrire une zone de transition, qui serait alors comprise entre 113 et 142°.

V.B.1.2 Étude de l'angle de flanc de la marche 2 (coupe B)

La même étude est réalisée pour l'angle de flanc de la marche 2, extrait de la coupe B. Les angles de flanc en fonction de la taille de damier sont reportés dans le graphique de la Figure 115. Comme pour la marche 1, des extraits d'images MEB de la zone d'intérêt sont également rappelés ainsi qu'un schéma de la position de l'angle d'intérêt.

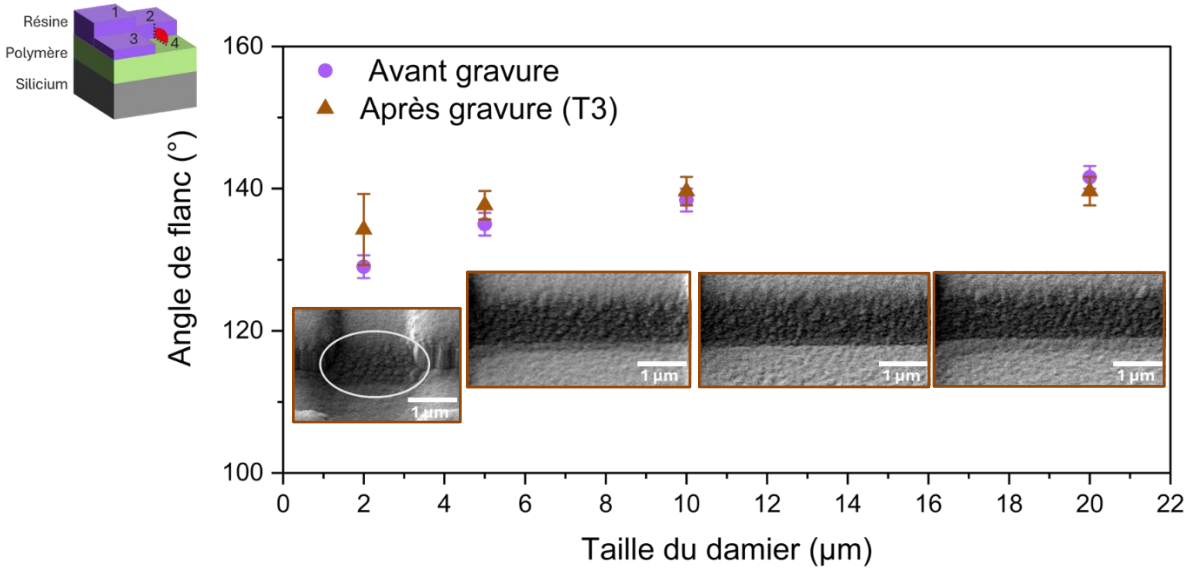


Figure 115. Angle de flanc avant gravure et après gravure (T3) de la marche 2 extrait de la coupe B en fonction de la taille de damier considéré. Extraits des images MEB de l'état du flanc d'intérêt après gravure (T3) apposées aux résultats.

Ce graphique montre une légère augmentation des angles de flanc avant gravure avec la taille du damier considéré. Cette croissance est moins marquée ici que pour la marche 1. De plus, pour un damier donné, ces résultats ne montrent pas de variation significative entre les angles de flanc mesurés avant et après gravure, à l'exception du damier 2 µm. La gravure de la marche 2 n'entraine pas de variation significative de l'angle de flanc.

Avant gravure, les angles mesurés ici sont tous supérieurs à 126°. Or, comme le rappellent les images MEB apposés aux résultats, nous n'avons pas observé de phénomène de striation sur les flancs de cette marche, et ce, peu importe la taille de damier. Ainsi, pour la marche 2, ces résultats suggèrent que des angles de flancs avant gravure supérieurs à 126° n'entrainent pas de phénomène de striation après gravure.

L'étude de la marche 2 montre des morphologies de rugosité similaires pour des angles de flancs du même ordre de grandeur. Elle permet ainsi d'appuyer l'hypothèse d'un possible lien entre l'angle de flanc de la structure avant gravure et la rugosité générée, formulée lors de l'étude de la marche 1.

On note que les résultats de l'étude de la marche 2 ne montrent pas de striation pour des angles de flancs supérieurs à 126°. D'après les résultats de la marche 1, cette valeur d'angle de flanc appartiendrait à une zone transitoire, qui serait comprise entre 113° et 142°. Ce point est discuté plus en détail dans la partie « V.B.2.2C Régime transitoire : analyse et discussion».

V.B.2 Discussion et proposition de mécanisme

Bien que d'autres paramètres morphologiques puissent également intervenir pour expliquer les différences de rugosité observées, l'angle de flanc apparaît comme le facteur prédominant lors de cette étude. Dans cette partie, on propose de discuter des résultats présentés en s'appuyant sur la littérature scientifique afin de proposer des mécanismes de génération de rugosité.

V.B.2.1 Synthèse générale

Les résultats montrent que la rugosité de flanc suivrait différents régimes en fonction de l'angle de flanc initial. Seuls les profils présentant des angles de flanc initiaux inférieurs à 113° présentent des phénomènes de striation. Entre 113 et 142°, les résultats suggèrent la présence d'un régime transitoire pour lequel on observe des striations partielles pour certaines structures. Au-delà, les structures présentent des flancs rugueux sans morphologie distincte. Ces différents régimes hypothétiques sont schématisés dans le schéma de la Figure 116.

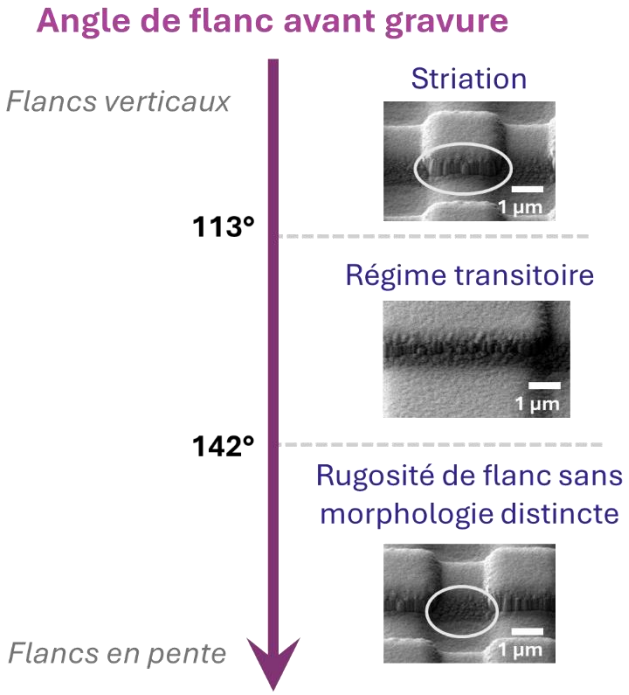


Figure 116. Schéma synthétique des régimes d'angles de flanc hypothétiques.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'utilisation d'un plasma fluorocarboné peut engendrer la formation d'une couche de passivation au niveau des flancs. Cette couche de passivation déposée le long des flancs pourrait ainsi provenir à la fois d'un dépôt direct par le plasma, mais aussi du re-dépôt de sous-produits de gravure. Les différents régimes de rugosité présentés ici suggèrent que les mécanismes de formations de cette couche, et/ou son état de surface, seraient influencés par l'angle de flanc.

V.B.2.2 Proposition de mécanismes

Cette partie propose des hypothèses de mécanismes pour expliquer le rôle de l'angle de flanc dans la génération de rugosité. Elle se décompose en trois axes, chacun dédié à l'analyse d'un des régimes de rugosité de flanc présenté dans la partie précédente. Pour chacun d'entre eux, le mécanisme proposé est discuté en s'appuyant sur la littérature scientifique.

A. Phénomènes de striations observés pour les flancs verticaux

Dans un premier temps on considère le régime observé pour les flancs verticaux, associé à des phénomènes de striation. Ces défauts ont été étudiés a de multiples reprises dans la littérature. Les travaux de Hua et al. ont observé ces phénomènes pour des résines 193 et 248 nm utilisées pour graver des lignes et des tranchées à l'aide d'un plasma fluorocarboné (C_4F_8/Ar) dans une chambre ICP dans une couche de verre organosilicate.[1] En travaillant avec un système doté d'un obturateur, ils parviennent à étudier finement l'évolution temporelle de la génération de rugosité en s'affranchissant du temps nécessaire à la stabilisation du plasma. Des images MEB issus de leurs travaux, montrant la formation progressive de stries au cours de la gravure, sont compilées dans la Figure 117.

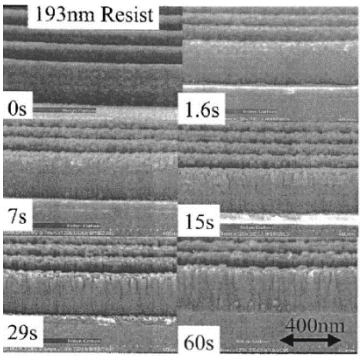


Figure 117. Images MEB de l'évolution temporelle de la striation sur les flancs de lignes tranchées en résine. Extrait de [1].

Une des pistes avancées dans leurs travaux pour expliquer ce phénomène de striation est liée à la présence d'une couche de passivation fluorocarbonée. Leurs travaux montrent que la rugosité serait initialement produite sur le dessus (face supérieure horizontale) des tranchées. La striation serait alors causée par le transfert de cette rugosité vers les flancs grâce à la pulvérisation des ions.

Les travaux de Namatsu et al. sur la gravure de résines appuient l'hypothèse proposée par Hua et al., ils ont notamment montré que ces striations sont particulièrement prononcées lorsque le procédé de gravure plasma présente une composante physique marquée. Le bombardement ionique semble ainsi être le principal responsable de ces mécanismes de striation.[2]

Ces observations sont également appuyées par les travaux de Guo et Sawin.[3] Dans leur article, ils étudient la rugosité générée à la surface d'un échantillon de SiO_2 gravé dans une chambre ICP par plasma C_4F_8/Ar. L'échantillon est placé sur une platine mobile qui peut tourner de sorte à incliner l'échantillon dans la chambre de gravure et contrôler l'angle des ions incidents. Leurs simulations, validées par des tests expérimentaux, montrent des phénomènes de striation pour des angles inférieurs à 105° (selon la convention employée dans le cadre de cette thèse). Cette observation est compatible

avec nos résultats, présentant des phénomènes de striation pour les angles de flancs inférieurs à 113°. Dans leurs travaux, ils avancent l'hypothèse selon laquelle, lorsque les ions pulvérisent la surface à graver à des angles rasants, le rendement de pulvérisation diminue fortement, favorisant ainsi l'érosion directionnelle, et ainsi la formation de stries.

Dans notre cas, le même phénomène pourrait être en jeu. Les ions incidents, pulvérisant la surface, pourraient déformer localement la couche de passivation, et ainsi créer des sillons verticaux le long des flancs. Cette hypothèse est illustrée dans le schéma de la Figure 118.

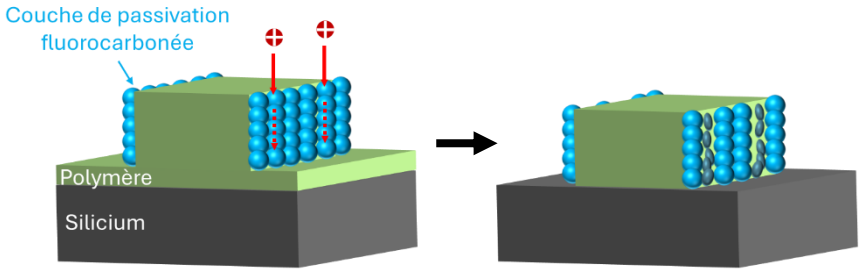


Figure 118. Schéma illustratif du mécanisme hypothétique de formation de stries pour des flancs verticaux.

Ce schéma illustre que les ions incidents peuvent déformer localement la couche de passivation, formant ainsi des lignes verticales. On note que, pour simplifier la schématisation, la couche de passivation n'est pas représentée au niveau du haut des structures. Cependant, dans la réalité, l'intégralité des structures sont recouvertes d'une couche de passivation.

En pratique, la couche de passivation des flancs est également consommée par la pulvérisation des ions. Le rendement de pulvérisation diminuant à mesure que l'angle de flanc augmente, l'accumulation de la couche de passivation est alors favorisée pour les profils les plus verticaux. Ce phénomène peut alors d'autant plus favoriser la formation de ces stries pour les profils verticaux.

B. Rugosité de flanc sans striation observée pour les flancs en pente

Dans un second temps, on considère le régime observé pour les flancs moins verticaux, qui sont associés à des phénomènes de génération de rugosité sans striation. Les simulations de Guo et Sawin[3] ont notamment montré que lorsque l'angle de la trajectoire des ions n'est pas perpendiculaire à la surface, des îlots de polymères fluorocarbonés peuvent se former localement et entrainer une rugosité accrue. Leurs travaux, mettent également en lumière la formation de striations perpendiculaires à la direction du faisceau ionique.

Bien qu'on n'observe pas cette striation perpendiculaire aux ions incidents dans nos travaux, des phénomènes similaires pourraient être en jeu ici. Une schématisation de ce mécanisme est proposée dans la Figure 119. À nouveau, la couche de passivation n'est pas représentée au niveau du haut des structures afin de simplifier la schématisation.

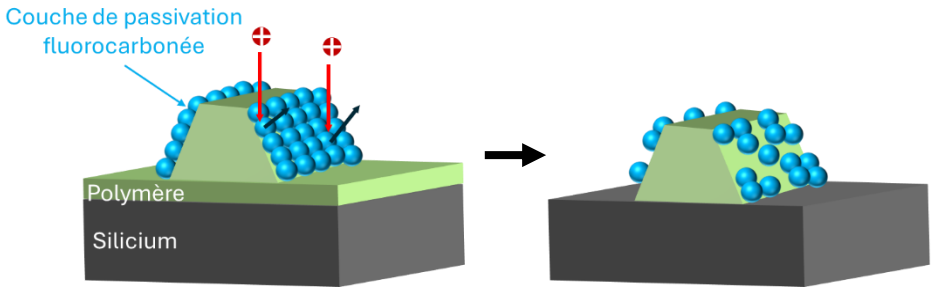


Figure 119. Schéma illustratif du mécanisme hypothétique de la formation d'îlots de polymère pour des flancs en pente.

Le rendement de pulvérisation des ions sur les flancs en pente est plus efficace que pour les structures aux flancs droits. Ils pourraient alors causer la pulvérisation inhomogène de la couche de passivation et entrainer la formation d'une rugosité sous forme d'îlots, et expliquer l'absence de striation verticale pour ces flancs en pente.

Des phénomènes de *micromasquage* pourraient également entrer en jeu. Certaines régions, couvertes d'îlots de couche de passivation, sont mieux protégés de la gravure, tandis que les zones exposées sont gravées plus profondément. Ce phénomène peut alors amplifier la rugosité de flanc dans ces conditions. Cette hypothèse est notamment appuyée par les simulations de Guo et Sawin[3].

C. Régime transitoire : analyse et discussion

Enfin, lors de l'analyse des angles de flancs, la piste d'un régime transitoire a été avancée. On propose de discuter de ce régime en s'appuyant sur une étude complémentaire de la gravure de microlentille, les résultats sont mis en perspective à ceux obtenus lors de la gravure de damiers. La Figure 120 A présente une image MEB de microlentilles après gravure au temps T3, la figure B présente la coupe associée de la structure avant gravure, mettant en lumière les angles d'intérêt.

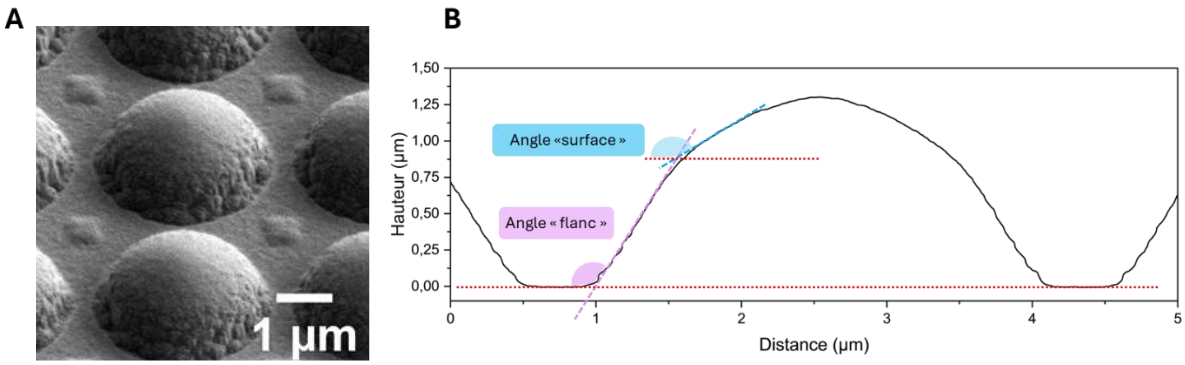


Figure 120. A. Image MEB de microlentilles gravées jusqu'à ouverture sur silicium (T3) en vue oblique (45°). B. Coupe AFM3D d'une microlentille avant gravure avec schématisation des angles d'intérêt.

Les images MEB (A) montrent une rugosité marquée au niveau de la seconde moitié de la lentille. On note qu'au temps T3, il ne reste plus de résine sur ces structures. Ainsi, cette zone rugueuse ne correspond pas à la bordure entre la résine et le polymère. La coupe AFM 3D de la microlentille avant gravure (B), montre que la position de l'interface entre la partie lisse et la partie rugueuse correspond à une discontinuité de la pente. Ce point de rupture est schématisé sur la coupe. On considère alors deux angles d'intérêt, l'angle de flanc mesurant 124±1°, et l'angle de surface, mesurant 160±5°.

La partie haute de la lentille, présentant un angle de surface d'environ 160°, supérieur au seuil de 142°, devrait appartenir au régime de génération rugosité sans morphologie distincte. Cependant, ces images montrent une absence de rugosité significative. Ici, la surface est lisse et présente une topologie proche de celle observée qualitativement au niveau du haut (surface horizontale) des damiers. Ce résultat montre que le comportement observé pour les surfaces horizontales n'est pas observé uniquement pour des angles de 180°, il est déjà observé à partir d'un angle de surface de 160°.
D'autre part, la partie basse de la lentille, montre une génération de rugosité significative, sans présenter de stries parfaitement verticales. Dans cette zone, la rugosité générée ressemble à un phénomène de striation partielle, où les motifs semblent suivre en partie les flancs de la structure.
Or, lors de l'étude des damiers, nous avions mis en évidence l'existence d'un régime transitoire pour les angles compris entre 113° et 142°. L'angle de flanc mesuré ici pour la microlentille appartient à cet intervalle, ce qui appuie l'existence de ce régime transitoire. Dans ce cas, les ions pourraient partiellement suivre les flancs de la microlentille et former des lignes qui ne sont pas tout à fait verticales dans la couche de passivation.

Ces résultats suggèrent qu'au sein de ce régime transitoire, la rugosité de flanc n'est plus uniquement corrélée à l'angle de flanc. En effet, lors de l'étude des damiers, la marche 2 montrait une absence totale

de striation pour les angles supérieurs à 123°, alors que pour la marche 1, on observait des phénomènes intermédiaires avec de légères striations partielles à un angle de flanc de 133°. Au sein de ce régime, la rugosité générée pourrait être plus sensible à d'autres facteurs morphologiques, comme la quantité de résine initiale (hauteur des structures) ou l'environnement de la structure pendant la gravure. En effet, la marche 1, est principalement entourée d'autres marches, elle est donc gravée dans un environnement riche en résine. À l'inverse, la marche 2, est proche d'une zone ouverte (marche 4), elle est alors gravée en environnement polymère, tout comme la microlentille. Bien que nos analyses XPS et FTIR révèlent de faibles différences chimiques entre la résine et le polymère, ces écarts pourraient localement modifier les conditions de gravure. Cela pourrait, influencer la formation de la couche de passivation fluorocarbonée et, par conséquent, la rugosité de flanc. Cette hypothèse d'un effet de l'environnement chimique avait notamment été évoquée dans le chapitre précédent pour expliquer les différences d'élargissement entre les marches 1 et 2.

En résumé, l'étude de ces régimes montre que la formation de la rugosité de flanc est un phénomène complexe et multifactoriel. Afin de mieux comprendre ces mécanismes de rugosité dans leur ensemble, la partie suivante est dédiée à l'étude qualitative de la rugosité générée par la gravure sur le haut des structures.

V.C Analyse quantitative de la rugosité générée sur le haut des structures

Les images MEB présentées dans la première partie de ce chapitre ont montré que la gravure entraine une rugosité significative sur le haut des structures. On propose de l'analyser grâce à une étude quantitative. Dans cette partie, on réalise d'abord une étude de l'évolution temporelle de la rugosité. Puis, on considère l'effet de la morphologie de la structure initiale sur la rugosité générée.

Cette étude quantitative est réalisée à l'aide de cartographies 2D obtenues par caractérisations AFM 3D. Les valeurs de rugosité RMS analysées ici sont extraites de ces cartographies. On rappelle que, comme présenté dans le chapitre 2, la taille des cartographies a été adaptée à la largeur de marche considérée.

V.C.1 Évolution temporelle de la rugosité

Dans un premier temps on étudie l'évolution temporelle de la rugosité générée à la surface de la marche 1 puis celle générée à la surface de la marche 2.

V.C.1.1 Étude de la rugosité à la surface de la marche 1

La Figure 121 présente l'évolution de la rugosité RMS mesurée à la surface de la marche 1 en fonction du temps de gravure pour différentes tailles de damiers. Les cartographies associées pour le temps final de gravure (T3) sont également présentées.

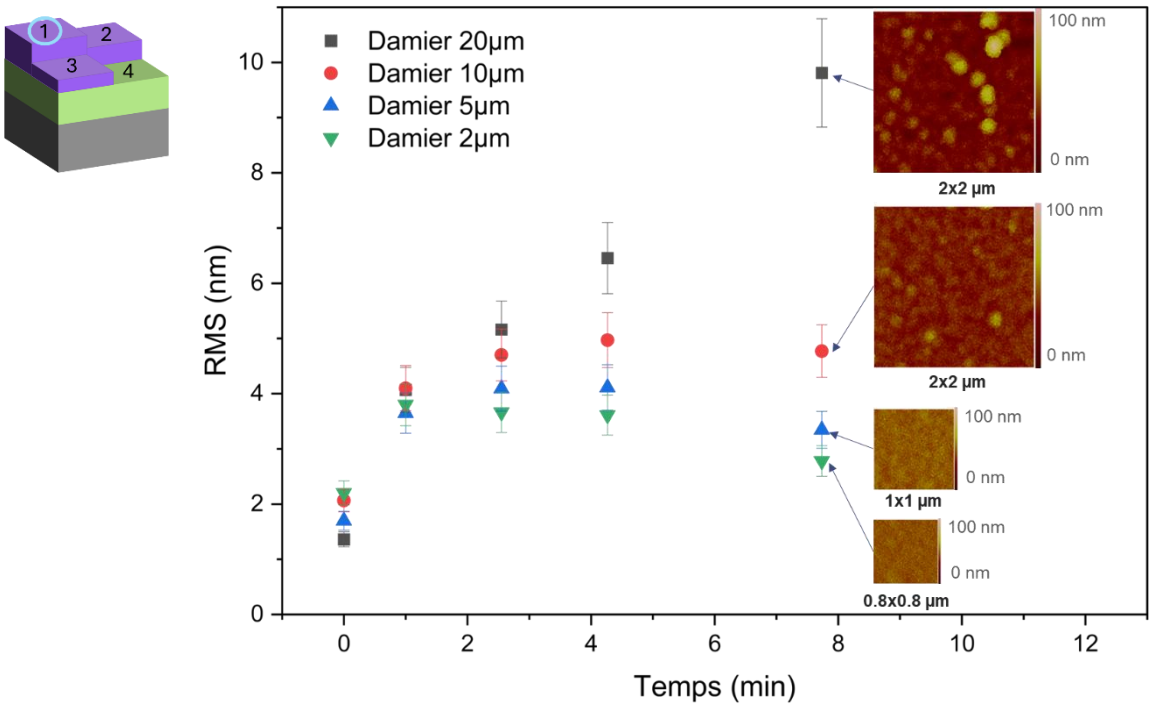


Figure 121. Rugosité RMS en fonction du temps de gravure mesurée à la surface de la marche 1 pour des damiers de différentes tailles. Cartographies AFM du dernier temps de gravure superposées aux résultats pour différentes tailles de damiers. La taille des images est adaptée proportionnellement à la taille des cartographies.

Cette figure montre un comportement différent en fonction du temps pour chaque damier considéré. Les damiers 10, 5 et 2 µm montrent une évolution sous forme d'asymptote avec une légère décroissance de la rugosité au dernier temps de gravure considéré pour les damiers 2 et 5 µm. Le damier 20 µm montre un comportement différent avec une augmentation linéaire de la rugosité avec le temps de gravure.

Au temps de gravure final (T3, proche de 8 min), la rugosité mesurée semble être influencée par la taille du damier considéré. Pour le damier 20 µm, on relève une rugosité RMS de 10 nm. Lorsque la taille de damier est divisée par deux, pour le damier 10 µm, la rugosité finale est de l'ordre de 5 nm, elle est alors également divisée par deux. Cette observation n'est plus vérifiée pour les damiers 5 et 2 µm, présentant tous deux des valeurs de rugosité finale d'environ 3 nm.

Les cartographies présentées montrent également des morphologies de rugosité différentes en fonction de la taille de damier considérée. On note l'apparition de protubérances sphériques pour les damiers de 10 et 20 µm. Cette observation est en accord avec les images obtenues par MEB.

Ces résultats montrent ainsi que pour les damiers 20, 10 et 5 µm, la rugosité RMS finale semble proportionnelle à la taille des structures. Pour des damiers plus petits, et notamment lorsqu'on compare les damiers 2 et 5 µm, cette observation n'est plus vraie. La rugosité ne semble plus être impactée par la taille du damier pour les structures les plus petites.
Ce phénomène semble corrélé à la présence de protubérances sphériques. En effet, pour les damiers plus petits, pour lesquels on n'observe pas ces protubérances sur les cartographies, la rugosité ne semble pas varier significativement en fonction de la taille de damier. Alors que pour les damiers les plus grands, pour lesquels les cartographies présentent ces protubérances sphériques, on observe une influence forte de la taille de damier sur la rugosité RMS. Ces résultats seront mis en perspectives par rapport aux résultats obtenus sur pleines plaques (sans motifs) dans la partie « V.C.2.1 Influence de la largeur de la structure sur la rugosité générée ».

V.C.1.2 Etude de la rugosité à la surface de la marche 2

La Figure 122 montre l'évolution de la rugosité RMS de la marche 2 en fonction du temps pour différentes tailles de damier. Comme pour l'étude de la marche 1, les cartographies associées pour le temps final de gravure (T3) sont également présentées.

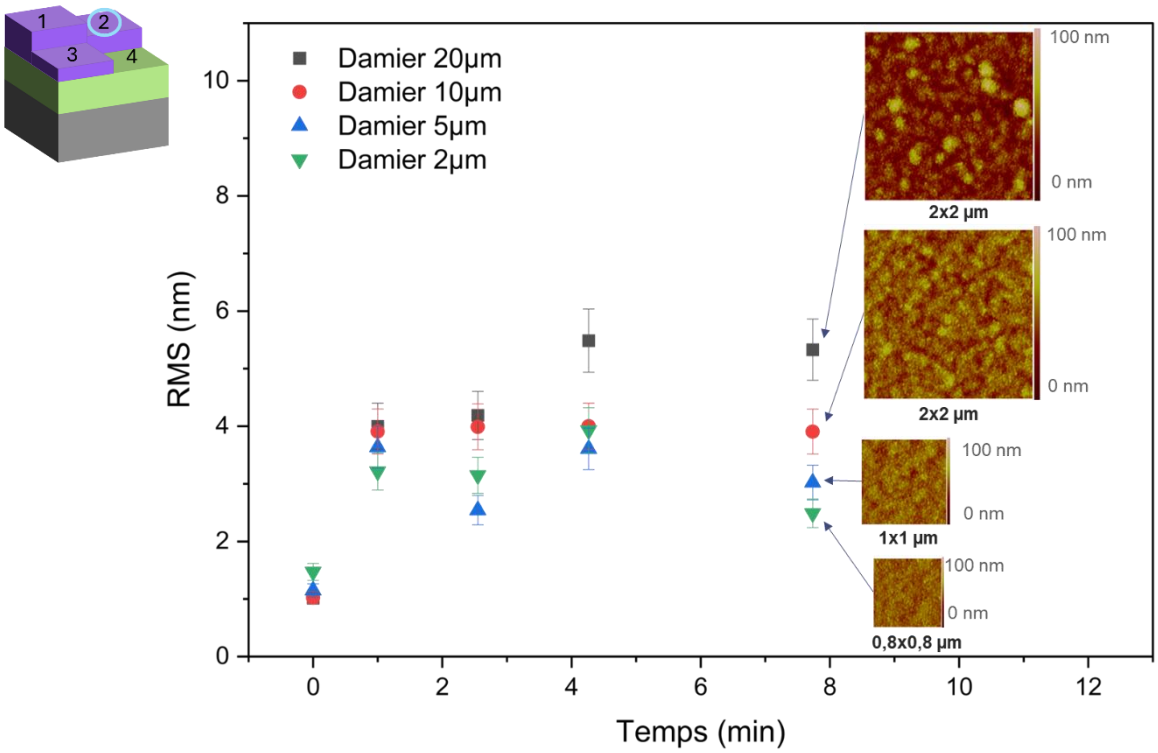


Figure 122. Rugosité RMS en fonction du temps de gravure mesurée à la surface de la marche 2 pour des damiers de différentes tailles. Cartographies AFM du dernier temps de gravure superposées aux résultats pour différentes tailles de damiers. La taille des images est adaptée proportionnellement à la taille des cartographies.

Pour le damier 20 µm on observe une augmentation de la rugosité jusqu'à 4 minutes de gravure. Au-delà, la rugosité n'augmente plus. Pour le damier 10 µm on observe une augmentation nette de la rugosité dès la première minute de gravure, cependant, au-delà, la valeur de rugosité n'évolue plus. La rugosité est alors générée pendant la première minute de gravure avant de se stabiliser. Les damiers 5 et 2 µm présentent des comportements similaires.

Ces résultats montrent également que la rugosité finale est d'autant plus importante que la marche est large, cette observation est en accord avec celle faite lors de l'étude de la marche 1.

Enfin, les évolutions observées ici montrent des valeurs de rugosité RMS plus faibles sur la marche 2 que sur la marche 1 analysée précédemment, ainsi qu'une évolution temporelle différente. Ces résultats montrent que la hauteur de marche considérée a une influence significative sur la rugosité générée. Cette différence appuie l'hypothèse selon laquelle l'épaisseur initiale de résine influence la génération de rugosité, confirmant ainsi l'hypothèse formulée lors de l'étude de la rugosité générée sur les échantillons sans motifs du chapitre 3. Ce point sera discuté plus en détail dans la partie discussion de cette étude.

Pour la majorité de ces structures, l'évolution temporelle de la rugosité montre que la rugosité est principalement générée pendant les premiers instants du procédé, soit, pendant la gravure de la résine.

Ces résultats mettent également en lumière des variations significatives de rugosité en fonction de la marche considérée. La rugosité générée est plus importante pour la marche 1 que pour la marche 2, cette différence pourrait provenir d'un effet de la quantité de résine initiale. De plus, les résultats suggèrent aussi un effet de la largeur du motif sur la rugosité générée. Pour mieux caractériser cet effet, la partie suivante est dédiée à l'impact de la morphologie des structures sur la génération de rugosité.

V.C.2 Impact de la morphologie de la structure sur la rugosité générée

Cette partie est dédiée à l'impact de la morphologie des structures gravés sur la rugosité générée. On quantifie d'abord l'impact de la largeur initiale des damiers, puis, l'effet de l'angle de la surface, avant d'aborder l'influence de l'environnement direct.

On choisit de se concentrer ici sur la marche 1 car elle présente les variations de rugosité les plus importantes en fonction du temps. C'est ainsi sur cette marche qu'on pourra mieux rendre compte des effets morphologiques évoqués.

V.C.2.1 Influence de la largeur de la structure sur la rugosité générée

Dans cette partie nous étudions l'impact de la largeur des structures au travers une étude de la rugosité générée en fonction de la largeur de damier, puis, en comparant ces résultats à ceux obtenus sur échantillons plans sans motifs.

A. Étude de l'effet de la largeur initiale des damiers sur la rugosité générée

L'analyse de l'évolution de la rugosité de la marche 1 en fonction du temps de gravure, présentée lors de l'analyse de la Figure 121, semblait mettre en lumière des variations significatives de rugosité en fonction de la taille de damier considérée. Pour mieux analyser l'effet de la taille du damier, ces données sont représentées de manière différente dans cette partie. La Figure 123 présente ainsi les valeurs de rugosité RMS en fonction de la largeur de damier considérée pour les quatre temps de gravure d'intérêt.

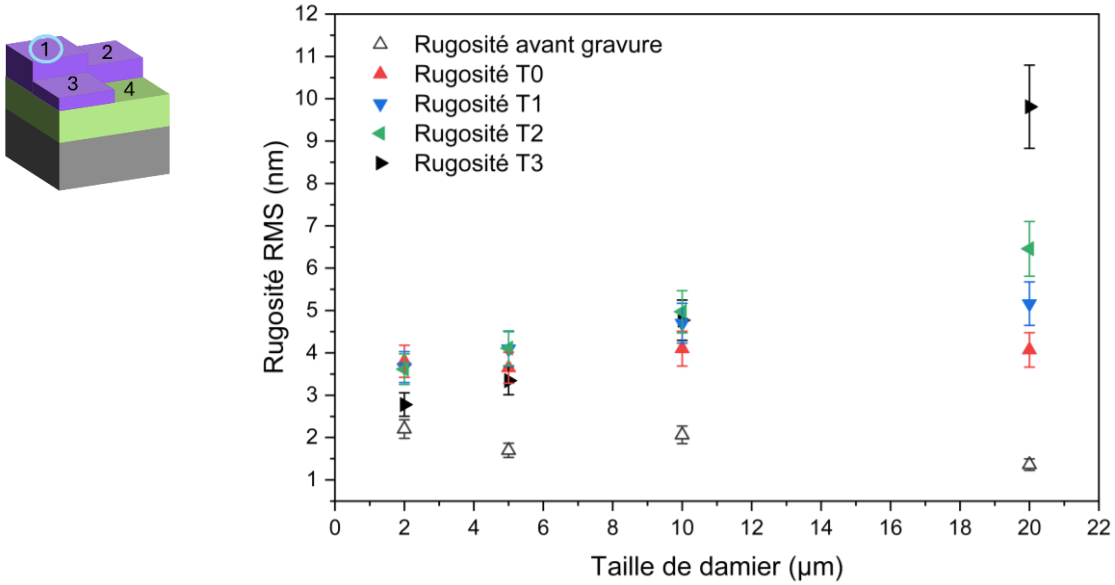


Figure 123. Rugosité RMS en fonction de la taille du damier considéré à la surface de la marche 1 pour différents temps de gravure.

Ce graphique montre qu'avant la gravure il ne semble pas y avoir de variation significative de la rugosité initiale en fonction de la taille du damier considérée.

Après une minute de gravure, au temps T0, le procédé a généré une rugosité significative, mais la taille de damier ne semble pas impacter significativement la rugosité générée. Puis, au temps T1, on n'observe

pas d'évolution majeure de la rugosité générée sur le damier 2 µm. Cependant, on note une légère augmentation de la rugosité pour les damiers les plus larges. Ensuite, au temps de gravure T2, on ne note pas de variation significative de la rugosité par rapport au temps T1 sur les damiers de 10 µm et inférieurs, cependant pour le damier 20 µm la rugosité augmente significativement. Enfin, au temps de gravure T3, on observe une diminution significative de la rugosité pour les damiers 2 et 5 µm avec des rugosités RMS inférieures à celles mesurées à T0. Pour le damier 10 µm la rugosité est du même ordre que celle mesurée à T1 et T2. Enfin, pour le damier 20 µm la rugosité générée augmente significativement.

Globalement, ces résultats montrent que pour les structures les plus petites, la rugosité n'évolue pas avec le temps de gravure. Toutefois, pour les structures les plus grandes, la rugosité augmente avec le temps de gravure.

B. Comparaison aux résultats de rugosité mesurés sur échantillons sans motifs

La partie précédente a montré que la rugosité varie avec la largeur de damier. Afin de mieux comprendre cet effet, cette partie est dédiée à la comparaison des résultats à ceux obtenus lors de la gravure d'échantillons sans motifs.

Ainsi, la Figure 124 présente les valeurs de rugosité mesurées au temps T3 à la surface de la marche 1 pour différentes tailles de damiers. Le graphique présente également la valeur de rugosité mesurée à la surface de l'échantillon sans motif de résine sur polymère gravé à un temps équivalent, cette valeur est extraite de la figure 22 du chapitre 3.

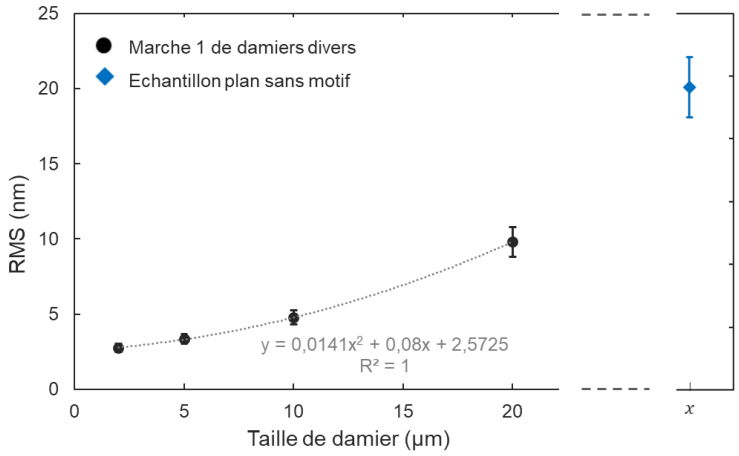


Figure 124. Valeurs de rugosité RMS mesurées à la surface de la marche 1 de damiers divers au temps T3. Résultats superposés à la valeur de rugosité RMS obtenue sur échantillon plan de résine sur polymère (sans motif) après gravure.

Ce graphique nous montre que la rugosité mesurée en l'absence de motifs est supérieure à celle mesurée à la surface du damier 20 µm. Cela appuie l'hypothèse établie dans la partie précédente selon laquelle la taille de l'échantillon a un impact significatif sur la rugosité mesurée. La courbe de la rugosité RMS en fonction de la taille de damier suit une équation polynomiale du second degré, l'équation approximée est représentée sur le graphique.

L'échantillon sans motif peut être considéré comme l'équivalent de la surface supérieure d'une marche quasi-infinie. Ce graphique montre alors qu'il existerait une taille de damier équivalente à la rugosité générée à la surface de l'échantillon sans motif, elle est notée x sur le graphique. Il est possible de calculer sa largeur à partir de la résolution de l'équation polynomiale déterminée précédemment. Sa résolution donne une valeur d'environ 32 µm.

Ainsi, la rugosité générée à la surface d'une marche de largeur de 32 nm, ou plus, devrait être équivalente à un échantillon plan sans motif. Afin d'étudier cette piste, la figure présente les images de microscopie électronique à balayage de la surface d'un damier de 40 µm au temps T3 et de la surface d'une pleine plaque de résine sur polymère gravée à un temps équivalent. Ces deux images ont été obtenues avec le même grossissement et les mêmes conditions d'analyse.

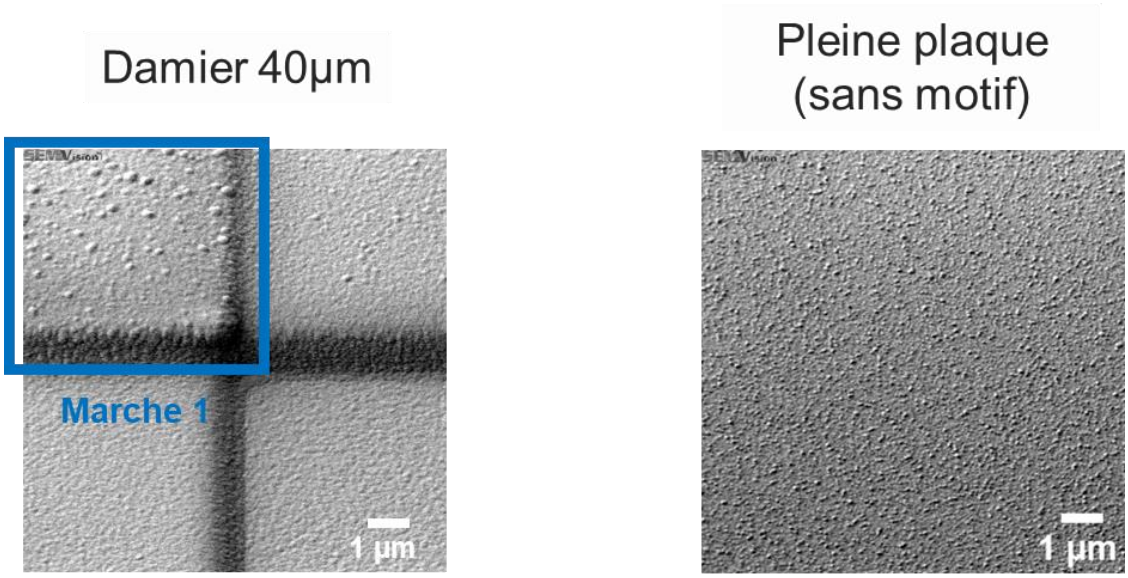


Figure 125. Images MEB de la surface d'un damier 40 µm après gravure au temps T3 (gauche) et de la surface d'un échantillon plan sans motif de résine sur polymère après gravure (droite). Vue oblique (45°) et champ de vue de 10x10µm.

Ces images montrent une rugosité inférieure au niveau de la marche 1 du damier 40 µm par rapport à l'échantillon plan sans motifs. Elles permettent donc de montrer que la largeur de la structure ne suffit à expliquer les différences de rugosité observées à la surface de la marche 1 des différents damiers. Afin d'expliquer ces différences, la suite de cette partie explore l'impact d'autres paramètres morphologiques sur la génération de rugosité.

V.C.2.2 Influence de l'angle initial de la surface sur la rugosité générée

La différence d'angle de surface pourrait expliquer les différences de rugosité observées pour les différentes tailles de damier. En effet, le haut des marches n'est pas tout à fait plat. Il est possible d'extraire un angle de surface caractérisant le bombé de la surface supérieure des damiers. La convention utilisée a été présentée dans le chapitre 2. Ainsi, cette partie est dédiée à l'étude du lien entre l'angle de la surface et la rugosité générée.

La Figure 126 présente deux séries distinctes. D'une part, l'évolution temporelle de la rugosité RMS mesurée au temps T3 de la marche 1 en fonction de la largeur de damier. D'autre part, l'angle de la surface de la marche 1 avant gravure en fonction de la largeur de damier considérée.

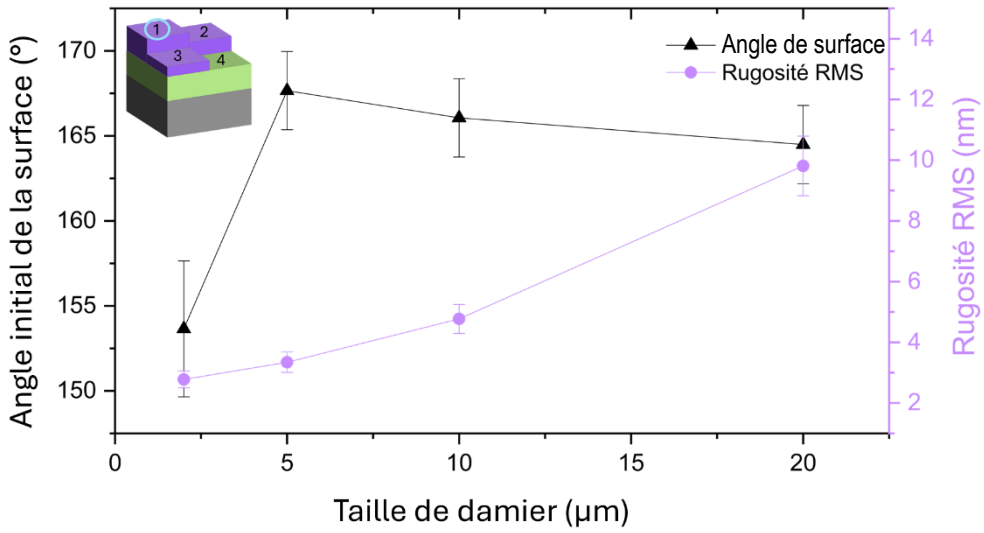


Figure 126. Superposition de deux séries de données en fonction de la taille de damier considérée : angle initial de la surface mesuré avant gravure (axe de gauche, noir) et rugosité RMS générée après gravure (axe de droite, violet).

L'évolution de la rugosité RMS a été discutée dans les parties précédentes et ne sera pas détaillée davantage ici. Pour l'angle de surface, ce graphique montre que les damiers 5, 10 et 20 µm présentent des valeurs similaires, de l'ordre de 167°. L'angle de surface du damier 2 µm présente cependant une valeur plus faible, de l'ordre de 153°. Ces valeurs traduisent qu'alors que les damiers les plus larges présentent des surfaces relativement planes, le damier 2 µm présente une surface plus bombée.

Ce graphique montre que l'angle de surface varie en fonction de la taille de damier, mais aucune corrélation n'apparaît avec la rugosité générée après gravure. Les variations de rugosité RMS observées ne peuvent donc pas être expliquées par des différences de « bombé » des marches considérées.

V.C.2.3 Influence de l'environnement local

Les parties précédentes ont montré que la largeur de motif et l'angle de la surface ne suffisent pas pour expliquer les différences de rugosité à la surface de la marche 1 des différents damiers. Pour expliquer cette différence, cette partie vise à évaluer qualitativement l'impact de l'environnement local d'une structure sur la rugosité générée après gravure.

Pour cela, on étudie les structures les plus grandes disponibles sur ce masque, ces structures sont des marques d'alignement en forme de flèches. Elles sont initialement constituées de résine et sont gravées intégralement dans le polymère sous-jacent par le procédé utilisé ici. En termes d'épaisseur initiale de résine, elles peuvent être comparées à la marche 1.

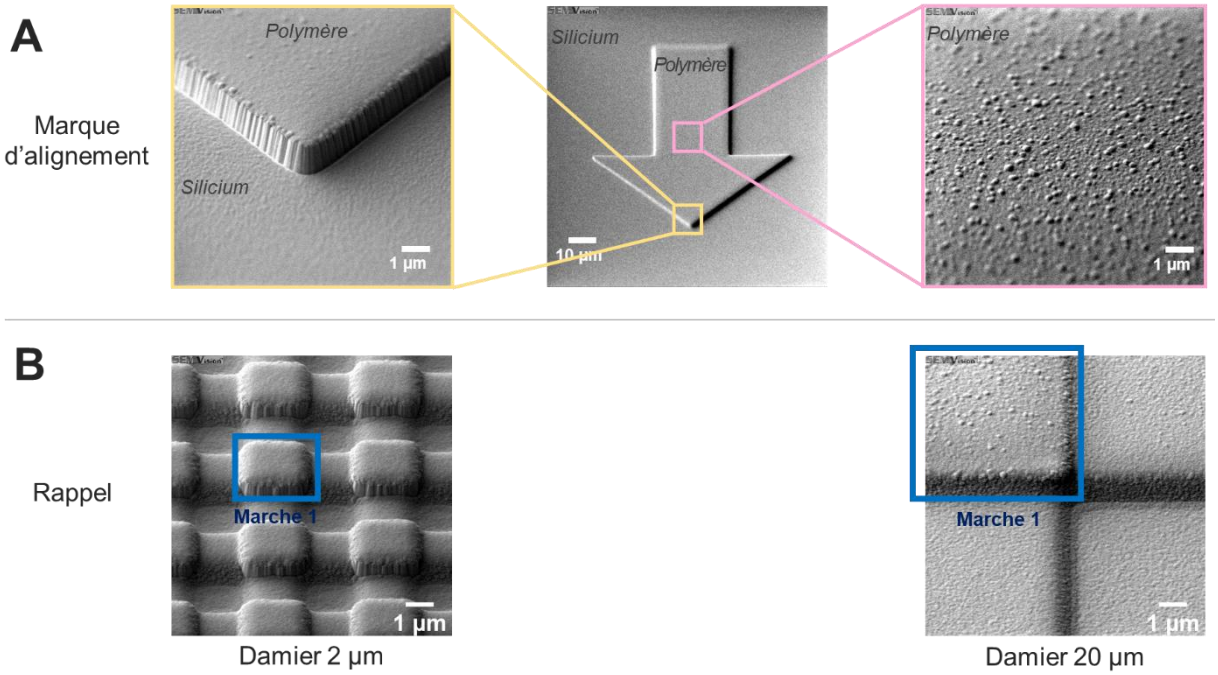


Figure 127. A. Images de microscopie à balayage d'une marque d'alignement après gravure (T3) en vue oblique (45°). B. Rappel des images de la marche 1 après gravure (T3) pour le damier 2 et 20 µm en vue oblique (45°).

La Figure 127 A présente les images de cette marque d'alignement après gravure, un rappel des matériaux en présence est également apposé aux structures. Au niveau du centre de la flèche (droite, rose) la surface est rugueuse et présente des protubérances sphériques prononcées. Au niveau de la pointe de la flèche (gauche, jaune) la surface est relativement lisse et ne présente pas de protubérances sphériques, on note également la présence de striations au niveau des flancs. Ces images montrent donc que la rugosité n'est pas la même en fonction de la zone considérée pour cette structure.

Ces images peuvent être comparées aux images de la Figure 127 B. Cette figure compile les images de damiers 2 et 20 µm après gravure (T3) présentées précédemment. À l'exception de l'image présentant la flèche entière, toutes les images de la Figure 127 ont été prises au même grossissement et dans les mêmes conditions d'analyse. Ces images montrent que la rugosité générée à la surface de la marche 1 du damier 20 µm présente un état de surface proche de celui observé au centre de la marque d'alignement, bien que cette dernière semble légèrement plus rugueuse. D'autre part, la marche 1 du damier 2 µm présente un état de surface proche de celui observé au bord de la marche d'alignement.

Ces résultats suggèrent que plus la zone étudiée est proche d'un bord de motif, plus sa surface après gravure est lisse. À l'opposé, plus la zone considérée est éloignée d'un bord, plus la surface considérée après gravure est rugueuse et présente des protubérances sphériques. Ainsi, la différence de comportement entre les marches des différents damiers pourrait être liée à une différence d'environnement local.

L'étude réalisée dans cette partie a montré que la largeur de motif et l'angle de la surface ne suffisent pas à expliquer les différences de rugosité à la surface de la marche 1 des différents damiers. Les résultats suggèrent que la rugosité générée après gravure est davantage liée à l'environnement local de la zone considérée, et notamment à sa proximité à un bord.

Cette proximité est partiellement corrélée à la taille du motif : comme la zone caractérisée par AFM est restreinte (2x2 µm au maximum), plus la structure est large, plus la zone caractérisée est éloignée d'un bord.

L'hypothèse des mécanismes de l'effet de l'environnement local sur la rugosité générée par la gravure est discutée plus en détail dans la partie suivante.

V.C.3 Discussion des résultats et proposition de mécanismes

Dans cette partie nous avons réalisé une analyse quantitative de la rugosité générée par la gravure au niveau de la surface horizontale des marches des structures damiers.

Nous avons notamment montré que la marche considérée a un impact significatif sur la rugosité générée. La rugosité générée à la surface de la marche 2 présente des valeurs plus faibles que pour la marche 1. Cette différence de rugosité entre la marche 1 et 2 pourrait être liée à leur différence de hauteur initiale. Les résultats montrent qu'en diminuant l'épaisseur initiale de résine, la rugosité générée est plus faible. Or dans le chapitre 3, lors de l'étude d'échantillons plans sans motifs, nous avons montré que l'épaisseur initiale de résine a un impact significatif sur la rugosité générée lors de la gravure. Les différences de rugosité observées sur ces marches permettent ainsi de confirmer cette hypothèse, et la généraliser en présence de motifs.

De plus, des protubérances sphériques ont été observées à la surface des marches des damiers les plus larges. Ce type de défauts sphériques ont déjà été observés dans la littérature. La Figure 128 présente deux images de microscopie électronique à balayage extraites des travaux de Martin et al.[4] portant sur l'étude de dépôts par plasma de couches fluorocarbonées sur des échantillons de silicium.

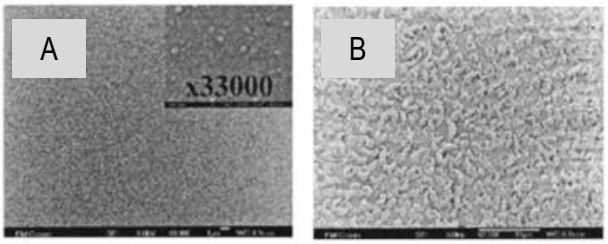


Figure 128. Images MEB de la surface d'échantillons de silicium après dépôt d'une couche fluorocarbonée extrait des travaux de Martin et al.[4]. (A) Dépôt de 5minutes (B) Dépôt de 60minutes.

Ces images montrent qu'à un temps de dépôt court, à gauche, le dépôt entraine la formation de protubérances sphériques. Puis, à un temps plus long, à droite, le dépôt entraine la formation d'une surface présentant des motifs de vagues. Les travaux de Ohmi et al.[5], présentant des résultats similaires, mentionnent que cette topographie de protubérances sphériques pendant les premières étapes du dépôt pourrait être liée à des « îlots » de couche fluorocarbonée. Quand le temps de dépôt augmente, et que la couche s'épaissit, elle se formerait autour de ces défauts. L'augmentation de l'épaisseur de la couche entrainerait alors une surface présentant une morphologie de vagues, probablement causée par un phénomène de *buckling,* présenté dans les analyses du chapitre 3.[6]

Or, dans cette partie, l'étude des cartographies AFM a mis en lumière la présence de protubérances sphériques au niveau de la face supérieure (horizontale) des marches les plus larges uniquement, celles des damiers 10 et 20 µm. Ces protubérances sont similaires à celles observées sur les échantillons plans sans motifs, analysés dans le chapitre 3. D'après les sources bibliographiques présentées ci-dessus, l'apparition de ces protubérances sphériques pourrait être liée à la formation d'une couche de passivation fluorocarbonée pendant la gravure. On note que cette piste est en accord avec l'hypothèse d'une couche de passivation fluorocarbonée s'accumulant à la surface des échantillons gravés, établie dans les chapitres précédents. Les différences de rugosité observées dans cette partie pourraient alors être liés à des différences de couche de passivation fluorocarbonée.

Dans cette partie nous avons également montré que la rugosité générée sur le dessus des marches est différente en fonction du damier considéré. L'analyse de la morphologie de la marche 1 a été réalisée pour expliquer ces différences. Elle montre que la différence rugosité observée semble être liée à une variation de l'environnement local des marches. Le mécanisme hypothétique proposé ici est schématisé dans la Figure 129.
Pour simplifier la schématisation et par soucis de pédagogie, au niveau du haut des structures, seul un schéma des protubérances sphériques a été représenté. En pratique, l'intégralité des structures sont recouvertes d'une fine couche de passivation indépendamment de la largeur de la structure.

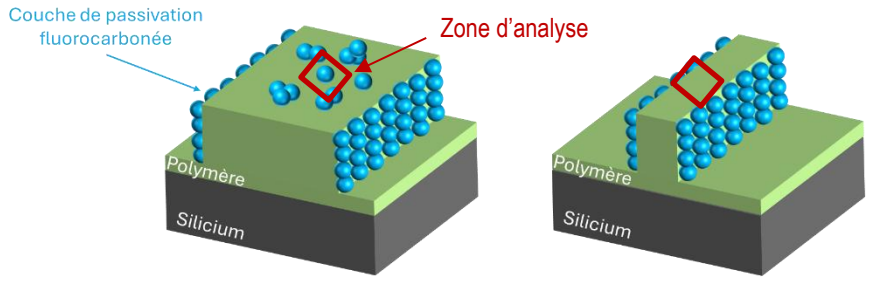


Figure 129. Schéma illustratif de l'hypothèse à l'origine de la différence de génération de rugosité sur le haut des marches en fonction de leur largeur initiale. Gauche : structure large, droite : structure étroite.

Ce schéma montre que, pour les structures les plus étroites (droite), comme le damier 2 µm par exemple, le centre de la structure, analysé ici, est très proche des bords. À mesure que la largeur des marches est augmentée (gauche), pour le damier 20 µm par exemple, le centre de la structure, objet de notre analyse ici, est bien plus éloigné des bords de la structure. Cette différence d'environnement pourrait expliquer ces variations de rugosité en fonction de la taille de structure considérée. L'environnement, et plus particulièrement la proximité de la zone observée à un bord, aurait un effet significatif sur les mécanismes de génération de rugosité, et pourrait expliquer les différences de protubérances sphériques observées.

La manière dont l'environnement influe sur la rugosité n'est pas triviale. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- D'une part, la gravure de matériaux organiques peut causer une **accumulation de charges électrostatiques** négatives localement. Cette accumulation de charges pendant la gravure de matériaux organiques a notamment été étudiée par Bormashenko et. al.[7]. Les simulations de Zhang et Li ont montré que cette accumulation est concentrée au niveau des bords des masques de résines, et ce, indépendamment de leur formes.[8] Ces charges entrainent une différence d'environnement électrique entre le centre et le bord des structures. Elles pourraient ainsi influencer la génération de rugosité et/ou la formation de la couche fluorocarbonée. De plus, les travaux de Memos et. al. montrent qu'il existe une forme d'interdépendance entre le chargement des matériaux organiques et la génération de rugosité, ce qui pourrait décupler ce phénomène.[9] Cette hypothèse reste ainsi particulièrement complexe à appréhender.
- D'autre part, la présence d'un bord, et par conséquent d'un flanc recouvert d'une couche fluorocarbonée, induit une **différence d'environnement chimique local**. Cette variation chimique pourrait avoir une influence sur la formation de la couche au niveau de la face supérieure (horizontale) du motif étudié.

V.D Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis d'étudier les mécanismes de génération de rugosité lors de la gravure des structures damiers. Deux aspects ont été considérés dans ce chapitre : la rugosité des flancs et celle du haut des structures.

D'une part, lors de l'étude de la rugosité de flanc, nous avons mis en lumière le fait que l'angle de flanc est le facteur dominant pour expliquer les variations observées. Pour des angles inférieurs à 113°, on observe des striations marquées. Pour des angles supérieurs à 142°, les flancs présentent une rugosité sans morphologie distincte. Ces comportements s'expliquent par l'accumulation d'une couche de passivation fluorocarbonée. La pulvérisation des ions favoriserait la formation de stries pour des flancs verticaux, alors que pour des flancs plus inclinés, elle induirait une pulvérisation inhomogène et/ou du micromasquage. Entre 113° et 142°, les résultats suggèrent l'existence d'un régime transitoire. Au sein de ce régime, d'autres facteurs, comme la morphologie locale, ou l'environnement chimique, seraient prédominants.

D'autre part, l'analyse de la rugosité sur le haut des structures a mis en évidence plusieurs tendances. Pour une largeur de marche donnée, l'épaisseur initiale de résine joue un rôle majeur : plus la marche est haute, plus la quantité de résine est importante, et plus la rugosité générée est marquée. Cette rugosité serait donc formée pendant la gravure de la résine, puis transférée dans le polymère sous-jacent, comme mis en lumière lors de l'étude de la gravure d'échantillons sans motifs, présentée dans le chapitre 3. Nous avons également montré que pour une hauteur de marche donnée, la largeur de damier considérée a un impact sur la rugosité générée. La proximité de la zone analysée avec les bords de la structure semble jouer un rôle clé dans les mécanismes de génération de rugosité. Plusieurs mécanismes ont été évoqués pour l'expliquer, notamment la proximité à un flanc couvert de couche fluorocarboné, et/ou l'accumulation locale de charges électrostatiques.

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que la rugosité générée lors de la gravure semble fortement influencée par des phénomènes de passivation, de pulvérisation et d'environnement local. Afin d'affiner notre compréhension des procédés de gravure, le dernier chapitre de ce manuscrit est dédié à l'étude de la formation de cette couche de passivation au travers d'études paramétriques.

V.E Table des figures

Figure 1. Images MEB de l'évolution d'un damier 2 µm au cours de la gravure. 174
Figure 2. Images MEB de l'évolution d'un damier 2 µm au temps T3 en vue oblique (45°). Taille de champ : 5x5µm. 175
Figure 3. Compilation d'images MEB de damiers de différentes tailles. Les damiers sont gravés jusqu'à ouverture sur silicium (T3). Vue oblique (45°) et taille de champ : 10x10 µm. 176
Figure 4. Angle de flanc avant gravure et après gravure (T3) de la marche 1 extrait de la coupe A en fonction de la taille de damier considéré. Extraits des images MEB de l'état du flanc d'intérêt après gravure (T3) apposées aux résultats. 178
Figure 5. Angle de flanc avant gravure et après gravure (T3) de la marche 2 extrait de la coupe B en fonction de la taille de damier considéré. Extraits des images MEB de l'état du flanc d'intérêt après gravure (T3) apposées aux résultats. 179
Figure 6. Schéma synthétique des régimes d'angles de flanc hypothétiques. 180
Figure 7. Images MEB de l'évolution temporelle de la striation sur les flancs de lignes tranchées en résine. Extrait de [1]. 181
Figure 8. Schéma illustratif du mécanisme hypothétique de formation de stries pour des flancs verticaux. 182
Figure 9. Schéma illustratif du mécanisme hypothétique de la formation d'îlots de polymère pour des flancs en pente. 183
Figure 10. A. Image MEB de microlentilles gravées jusqu'à ouverture sur silicium (T3) en vue oblique (45°). 184
Figure 11. Rugosité RMS en fonction du temps de gravure mesurée à la surface de la marche 1 pour des damiers de différentes tailles. Cartographies AFM du dernier temps de gravure superposées aux résultats pour différentes tailles de damiers. La taille des images est adaptée proportionnellement à la taille des cartographies. 186
Figure 12. Rugosité RMS en fonction du temps de gravure mesurée à la surface de la marche 2 pour des damiers de différentes tailles. Cartographies AFM du dernier temps de gravure superposées aux résultats pour différentes tailles de damiers. La taille des images est adaptée proportionnellement à la taille des cartographies. 188
Figure 13. Rugosité RMS en fonction de la taille du damier considéré à la surface de la marche 1 pour différents temps de gravure. 190
Figure 14. Valeurs de rugosité RMS mesurées à la surface de la marche 1 de damiers divers au temps T3. Résultats superposés à la valeur de rugosité RMS obtenue sur échantillon plan de résine sur polymère (sans motif) après gravure. 191
Figure 15. Images MEB de la surface d'un damier 40 µm après gravure au temps T3 (gauche) et de la surface d'un échantillon plan sans motif de résine sur polymère après gravure (droite). Vue oblique (45°) et champ de vue de 10x10µm. 192
Figure 16. Superposition de deux séries de données en fonction de la taille de damier considérée : angle initial de la surface mesuré avant gravure (axe de gauche, noir) et rugosité RMS générée après gravure (axe de droite, violet). 193
Figure 17. A. Images de microscopie à balayage d'une marque d'alignement après gravure (T3) en vue oblique (45°). 194
Figure 18. Images MEB de la surface d'échantillons de silicium après dépôt d'une couche fluorocarbonée extrait des travaux de Martin et al.[4]. (A) Dépôt de 5minutes (B) Dépôt de 60minutes. 196
Figure 19. Schéma illustratif de l'hypothèse à l'origine de la différence de génération de rugosité sur le haut des marches en fonction de leur largeur initiale. Gauche : structure large, droite : structure étroite. 197

V.F Références

[1] X. Hua *et al.*, « Studies of plasma surface interactions during short time plasma etching of 193 and 248nm photoresist materials », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 24, nº 4, p. 1850-1858, juin 2006, doi: 10.1116/1.2217973.

[2] H. Namatsu, M. Nagase, T. Yamaguchi, K. Yamazaki, et K. Kurihara, « Influence of edge roughness in resist patterns on etched patterns », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 16, nº 6, p. 3315-3321, nov. 1998, doi: 10.1116/1.590375.

[3] W. Guo et H. H. Sawin, « Etching of SiO2 in C4F8/Ar plasmas. II. Simulation of surface roughening and local polymerization », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 28, nº 2, p. 259-270, mars 2010, doi: 10.1116/1.3290766.

[4] I. T. Martin, G. Sh. Malkov, C. I. Butoi, et E. R. Fisher, « Comparison of pulsed and downstream deposition of fluorocarbon materials from C3F8 and c-C4F8 plasmas », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 22, nº 2, p. 227-235, janv. 2004, doi: 10.1116/1.1638779.

[5] H. Ohmi, T. Tanaka, J. Kikura, Y. Oda, M. Ueno, et H. Kakiuchi, « High-Rate Preparation of Fluorocarbon Film Using Tetrafluoromethane Gas and a Graphite Electrode by High-Pressure (100 Torr) Plasma », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 14, nº 2, p. 023006, févr. 2025, doi: 10.1149/2162-8777/adb0ed.

[6] T.-C. Lin, R. L. Bruce, G. S. Oehrlein, R. J. Phaneuf, et H.-C. Kan, « Direct and quantitative evidence for buckling instability as a mechanism for roughening of polymer during plasma etching », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, nº 23, 2012, doi: 10.1063/1.4718940.

[7] E. Bormashenko, G. Whyman, V. Multanen, E. Shulzinger, et G. Chaniel, « Physical mechanisms of interaction of cold plasma with polymer surfaces », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 448, p. 175-179, juin 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.02.025.

[8] P. Zhang et D. Li, « Charging Effect in Basic and Complex Mask Patterns During Plasma Etching », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 42, nº 6, p. 1211-1222, nov. 2022, doi: 10.1007/s11090-022-10277-9.

[9] G. Memos, E. Lidorikis, et G. Kokkoris, « The interplay between surface charging and microscale roughness during plasma etching of polymeric substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, nº 7, p. 073303, févr. 2018, doi: 10.1063/1.5018313.

Chapitre 6 – Étude paramétrique de la gravure de structures 3D

Introduction du chapitre

Dans les chapitres 4 et 5, nous avons présenté la gravure de structures tridimensionnelles par le procédé de référence. Ces chapitres ont notamment mis en lumière le rôle de la morphologie des structures dans les mécanismes de gravure, et l'importance des mécanismes de passivation dans la compréhension du transfert de forme et de la génération de rugosité.

Afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu, ce chapitre présente des études paramétriques. Ces études sont centrées sur l'influence des conditions de gravure plasma. Contrairement aux deux chapitres précédents, il ne s'agit pas de reprendre ici une analyse morphologique exhaustive, mais de proposer une lecture synthétique et orientée des effets des paramètres étudiés. Ainsi, l'objectif principal de ce chapitre est d'identifier leur impact global sur la gravure de structures 3D et la composition chimique de surface afin de proposer des hypothèses de mécanismes généraux, sans nécessairement rediscuter des influences morphologiques établies dans les chapitres 4 et 5.

En ce sens, ce chapitre est composé de deux principales études paramétriques. On évalue, d'une part, l'impact de la puissance haute fréquence, et, d'autre part, celui de la puissance basse fréquence. Pour faciliter la lecture, la puissance imposée à la source haute fréquence, notée HF (*high frequency*), sera désignée sous le terme de « puissance HF». De même, celle imposée à la source basse fréquence, notée LF (*low frequency*), sera désignée sous le terme de « puissance LF ».

Table des matières

VI. Chapitre 6 – Étude paramétrique de la gravure de structures 3D ____ 202

VI.A Étude paramétrique de la puissance HF ____ 204

VI.A.1 Effet de la puissance HF sur le transfert de formes ____ 204

VI.A.1.2 Impact de la puissance HF sur des structures plus larges ____ 210

VI.A.2 Effet de la puissance HF sur la composition chimique d'échantillons sans motifs ____ 213

VI.A.2.1 Composition en fonction de la profondeur (TOF-SIMS) ____ 213

VI.A.2.2 Composition surfacique (XPS) ____ 215

VI.A.3 Analyse et discussion ____ 217

VI.A.3.1 Bilan et proposition de mécanisme de gravure ____ 217

VI.A.3.2 Effet de la puissance HF sur le plasma : considérations théoriques et simulations 219

VI.A.3.3 Hypothèses des mécanismes de formation des régimes de passivation ____ 220

VI.B Évaluation du rôle de la pulvérisation dans la passivation par une étude paramétrique de la puissance LF ____ 221

VI.B.1 Stratégie expérimentale employée ____ 221

VI.B.2 Effet de l'addition de puissance LF sur la gravure ____ 222

VI.B.2.1 Influence de la puissance LF sur les régimes de passivation ____ 222

VI.B.2.2 Comparaison indirecte des conditions de gravure ____ 225

VI.B.3 Analyse et discussion ____ 232

VI.B.3.1 Mécanisme de formation de la passivation des flancs ____ 232

VI.B.3.2 Limitations de l'étude de l'addition de puissance LF ____ 233

VI.C Conclusion du chapitre ____ 234

VI.D Table des figures ____ 235

VI.E Références ____ 237

Annexe A : Mesures TOF-SIMS quantitatives d'épaisseurs de couches ____ 238

Annexe B : Analyse XPS de l'énergie du signal F-C (spectre F1s) en fonction de la puissance HF ____ 240

Annexe C : Analyse TEM EDX d'une coupe de microlentille gravée ____ 241

Annexe D : Addition de puissance LF – gravure de damiers ____ 242

Annexe E : Addition de puissance LF – mise en évidence d'un effet de saturation observé à haute puissance ____ 243

VI.A Étude paramétrique de la puissance HF

La première partie de ce chapitre est dédiée à l'étude paramétrique de la puissance HF. On évalue son influence sur le transfert de forme mais aussi sur la composition chimique des échantillons gravés.

VI.A.1 Effet de la puissance HF sur le transfert de formes

Cette première section évalue l'impact de la puissance HF sur la gravure de microlentilles et de damiers.

A. Etude comparative de microlentilles et de damiers 2 µm

Dans un premier temps, on considère l'étude de la gravure de microlentilles et de damiers 2 µm.

A.1 Analyse qualitative par microscopie électronique à balayage

On réalise d'abord une analyse qualitative de l'impact de la puissance HF sur la gravure de ces structures. Les images MEB obtenues après gravure, ainsi que les schémas associés, sont présentés dans la Figure 130 A pour le damier 2 µm et B pour la microlentille.

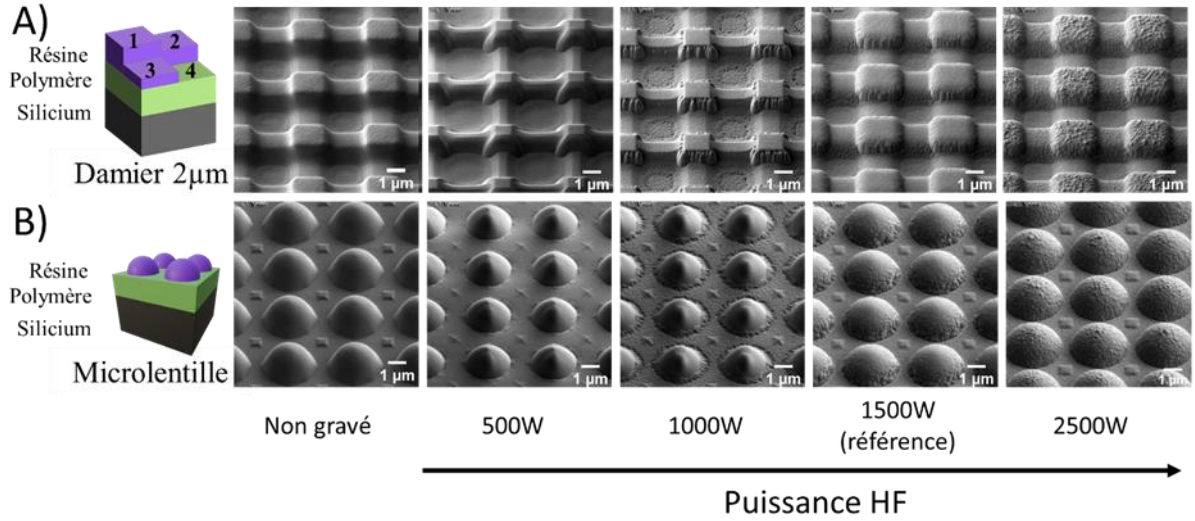


Figure 130. Images MEB de damiers (A) et de microlentilles (B) en fonction de la puissance HF appliquée. Vue oblique (45°) et champ de vue : 10x10µm.

Ces images montrent des tendances semblables entre les microlentilles et le damier 2 µm. On compare les profils obtenus à chaque puissance étudiée afin de mettre en évidence les observations communes.
À 500 W, les structures présentent une surface lisse et des dimensions latérales réduites par rapport aux profils initiaux. Ils montrent également une déformation importante : la marche 1 du damier, tout comme la microlentille, adoptent toutes deux une géométrie plus conique.
À 1000 W, les profils deviennent plus conformes, mais les flancs de la marche 1 et de la microlentille présentent des formes de « drapés ». On observe également un criblage au niveau des ouvertures entre les motifs.
Pour les structures gravées à 1500 W, correspondant au procédé de référence, les profils sont plus proches de ceux observés avant gravure. Toutefois, une rugosité marquée apparaît sur les flancs, elle a été étudiée et analysée en détail dans le chapitre 5.

Enfin, à 2500 W, les profils n'évoluent plus drastiquement, mais la rugosité devient visible également sur les parties horizontales, notamment sur la face supérieure de la marche 1 et sur le haut des microlentilles. Pour ces structures, la rugosité semble suivre une progression : elle apparaît sous forme d'un «pied» à 1000 W de puissance HF, se propage sur les flancs à 1500 W, puis elle est présente sur l'ensemble du profil à 2500 W. Cette évolution n'est toutefois pas observée pour les autres marches du damier 2 µm.

En conclusion, ces images montrent que la puissance HF a un impact significatif sur la forme et la rugosité des structures transférées. Ces images décrivent deux tendances générales : à basse puissance, les profils perdent leur conformité et restent lisses, alors qu'à haute puissance, ils deviennent plus conformes mais plus rugueux. Cette tendance générale est similaire pour la microlentille et pour le damier 2 µm, en particulier pour la marche 1.

A.2 Caractérisations AFM 3D

L'analyse des images MEB a montré une influence significative de la puissance HF sur la morphologie des structures. Toutefois, cette analyse est qualitative. Pour mieux étudier ces effets, cette partie propose une caractérisation AFM 3D des structures. On note que les caractérisations AFM3D de cette partie, ainsi qu'une partie de ces extractions, ont été obtenues dans le cadre du stage de M2 de Naël Sylvestre.

A.2.1 Analyse de la rugosité de surface obtenue par AFM3D

Dans un premier temps on étudie la rugosité de surface mesurée par AFM 3D. Le traitement des cartographies obtenues pour les microlentilles n'ayant pas permis d'obtenir une mesure fiable de la rugosité, on ne considère ici que les mesures du damier 2 µm. La courbe de la rugosité RMS obtenue après gravure en fonction de la puissance HF pour les marches 1 et 3 du damier 2 µm sont représentées dans la Figure 131.

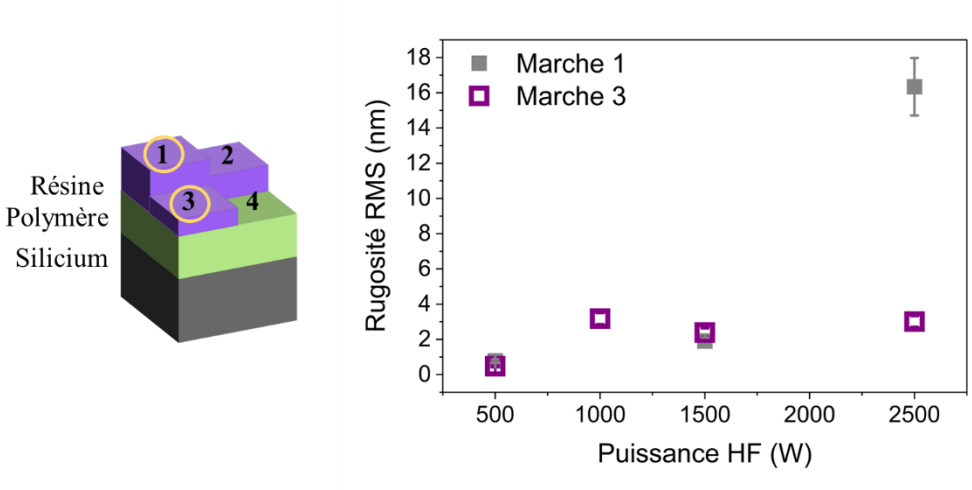


Figure 131. Rugosité RMS mesurée après gravure (T3) sur la face supérieure des marches 1 et 3 du damier 2µm en fonction de la puissance HF.

Pour la marche 1, la rugosité RMS augmente avec la puissance HF pour atteindre environ 16 nm à 2500 W. Toutefois, avant 1500 W, sa progression est bien moins marquée, bien que la valeur ait tout de même été multipliée par trois. En revanche, pour la marche 3, l'évolution de la rugosité est plus limitée, on observe une légère augmentation entre 500 et 1000W, au-delà, la rugosité atteint un palier.

Ces mesures montrent également qu'à 2500 W la rugosité à la surface de la marche 1 est plus de 5 fois supérieure à celle générée à la surface de la marche 3. On note que des différences de rugosité générée par le procédé de référence en fonction de la marche considérée, et la largeur de marche, avaient déjà été observées et analysées dans le chapitre précédent, ils ne seront donc pas détaillés à nouveau ici.

Ces variations de rugosité sont en accord avec l'analyse des images MEB ces résultats permettent ainsi de confirmer et de quantifier ces observations qualitatives. Elles mettent également en lumière une influence de la marche considérée sur la rugosité générée, confirmant ainsi les tendances observées dans le chapitre précédent.

A.2.2 Analyse des coupes obtenues par AFM 3D

Il est également possible d'analyser les coupes obtenues par AFM 3D. La Figure 132 présente l'effet de la puissance HF sur leurs profils. La figure A présente les coupes A et B du damier 2 µm et la figure B celles de la microlentille.

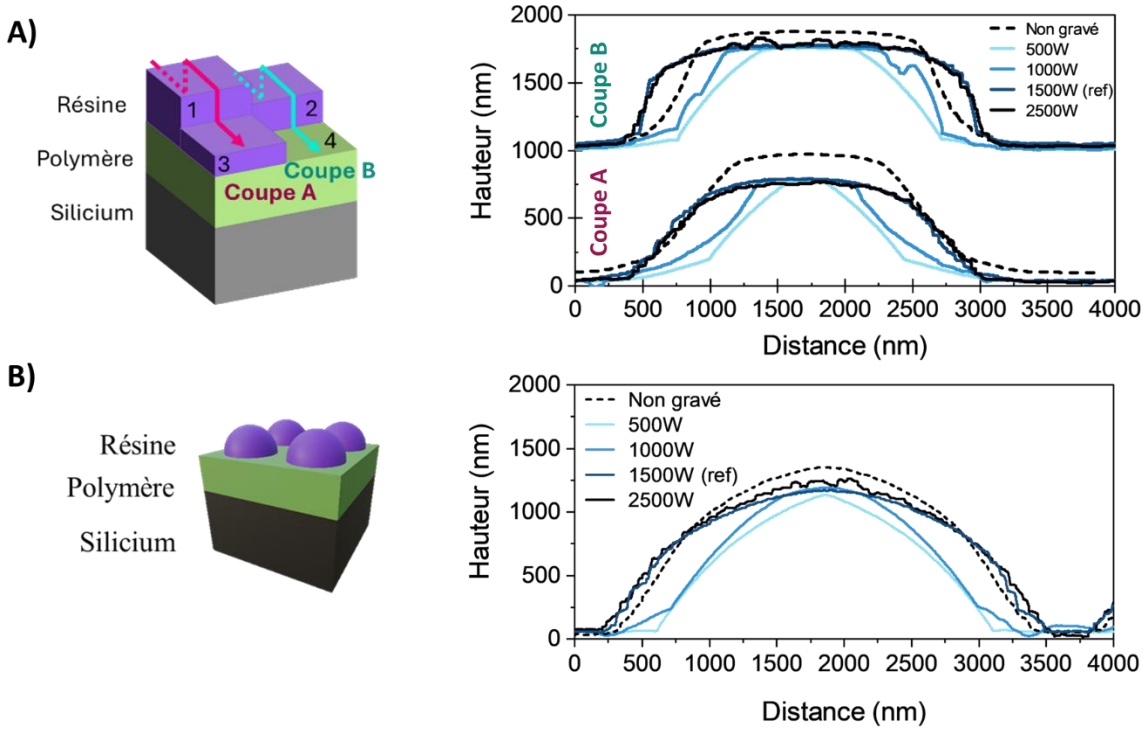


Figure 132. Superposition des coupes obtenues à partir des cartographies AFM 3D pour des échantillons gravés à différentes puissances HF. Le schéma des coupes d'intérêt est rappelé à gauche.
A) Coupes des marches 1 et 2 du damier 2µm. B) Coupes de microlentilles.

D'une part, ces coupes montrent que la gravure entraine une perte de dimension verticale. Cette perte de hauteur semble plus importante pour la marche 2 (coupe B) que pour la marche 1 (coupe A) et la microlentille. La différence de perte entre la marche 1 et 2 a été discutée dans le chapitre 4. Le résultat prédominant ici est que la puissance HF ne montre pas d'impact significatif sur la perte de hauteur causée par la gravure. Ces valeurs sont quantifiées dans la suite de ce manuscrit, dans la partie 1).

D'autre part, ces superpositions confirment que la gravure entraine une perte latérale importante à 500 et 1000 W pour toutes ces structures. Pour les puissances supérieures, à 1500 W, on observe une différence de dimension latérale selon la structure considérée. Pour la marche 2 (coupe B), les coupes montrent un flanc profil conforme, proche de la morphologie de la marche non gravée. Cependant, pour la marche 1 (coupe A), et la microlentille, on observe un élargissement du motif par rapport à la structure initiale non gravée, cet élargissement est accompagné d'un redressement des flancs pour la marche 1. Ce redressement a été quantifié et discuté dans le chapitre 4, les résultats présentant ici la même tendance à 1500 W (référence) et 2500 W, ce point ne sera donc pas détaillé davantage ici.

Ces résultats confirment l'impact significatif de la puissance HF sur les profils des structures gravées. Ils mettent également en lumière des similarités de comportement entre la marche 1 du damier 2 µm et la

microlentille. Des similarités entre ces deux structures avaient déjà été mises en lumière et analysées dans les chapitres précédents, cette étude permet ainsi de confirmer les tendances observées lors de l'étude du procédé de référence.

A.2.3 Analyse quantitative des dimensions latérales et verticales

Pour compléter l'analyse qualitative, une étude quantitative des variations dimensionnelles en fonction de la puissance HF est réalisée à partir des mesures extraites des coupes AFM 3D.

1) Dimensions verticales

La Figure 133 présente l'évolution de la hauteur des microlentilles, et des marches 1 et 2 du damier 2µm, par rapport à leur hauteur initiale, en fonction de la puissance HF appliquée.

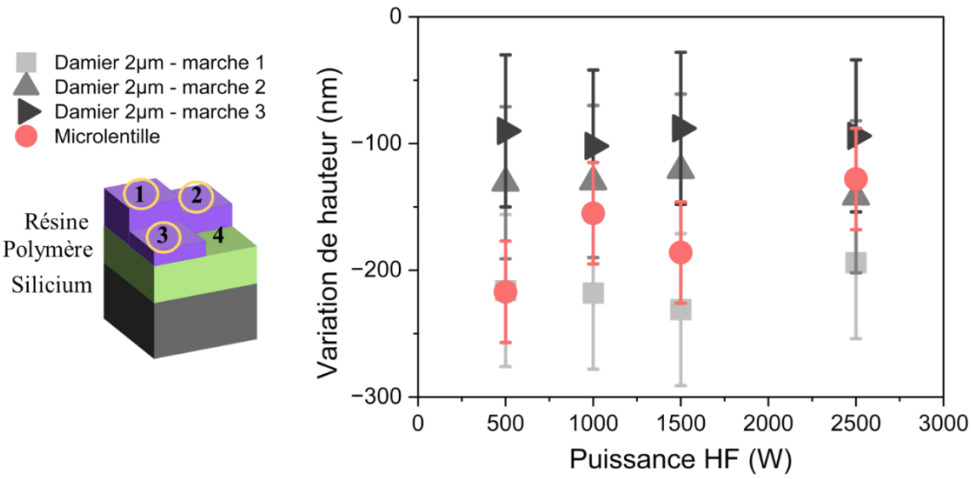


Figure 133. Variation de hauteur avant et après gravure des microlentilles et des marches 1 et 2 du damier 2µm en fonction de la puissance HF du procédé de gravure. Valeurs extraites de coupes AFM 3D.

Ce graphique montre que la gravure entraine des pertes de hauteur significatives pouvant aller jusque 230 nm. Bien que les conclusions soient limitées à cause de l'erreur de mesure, discutée notamment dans le chapitre 4, ces résultats ne montrent pas d'influence significative de la puissance HF du procédé de gravure sur la perte de hauteur.

Les différences de pertes de hauteur mesurées entre ces structures, notamment entre la marche 1 et 3, sont cohérentes avec les analyses du chapitre 4 : la hauteur initiale de résine influence la perte de hauteur après gravure. Toutefois, des effets géométriques significatifs avait également été identifiées dans ce chapitre et avaient montré que la quantité de résine initiale seule ne suffisait pas toujours à expliquer ces pertes. Les résultats présentés ici indiquent que la puissance HF n'a pas d'effet sur la perte de hauteur. Ainsi ils montrent que les mécanismes de perte de hauteur sont indépendants de la puissance appliquée et renforcent ainsi les hypothèses énoncées dans le chapitre 4.

Ces résultats confirment l'observation faite lors de l'étude qualitative des coupes : les pertes de hauteur causées par la gravure ne sont pas influencées par la puissance HF.

2) Dimensions latérales

Ces coupes nous permettent également de caractériser l'évolution des largeurs à mi-hauteur en fonction de la puissance HF. Pour les microlentilles, ces valeurs d'évolution correspondent à la différence entre le diamètre à mi-hauteur de l'hémisphère avant et après gravure. Pour les marches des damiers, ces valeurs correspondent à la différence de largeur à mi -hauteur avant et après gravure. Ces valeurs sont reportées dans la Figure 134.

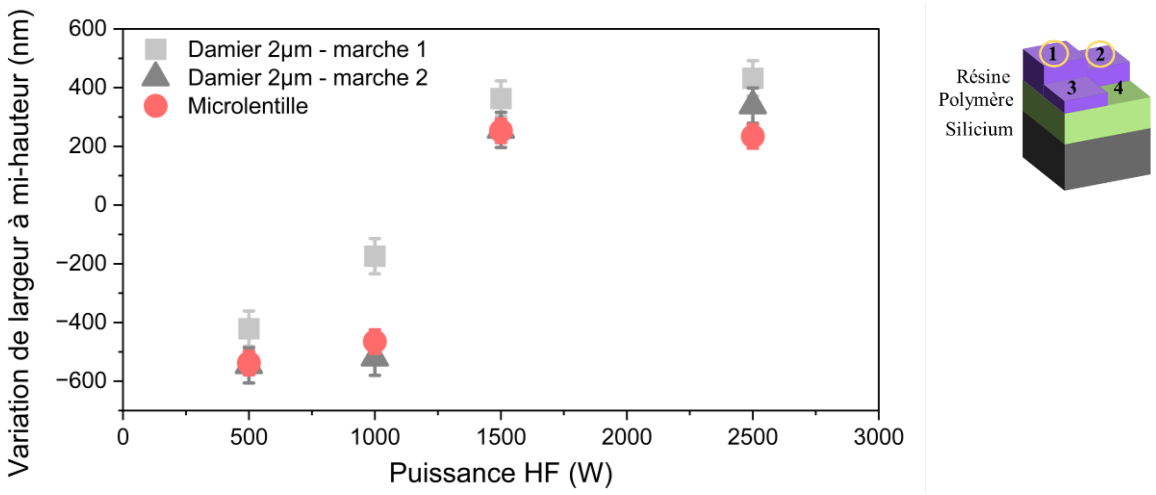


Figure 134. Variation de la largeur à mi-hauteur induite par la gravure pour les microlentilles et les marches 1 et 2 du damier 2µm en fonction de la puissance HF appliquée. Valeurs extraites de coupes AFM 3D.

Ce graphique présente deux comportements distincts en fonction de la puissance HF. D'une part, aux basses puissances, à 500 et 1000 W, ce graphique montre une perte latérale significative. D'autre part, pour des puissances plus importantes, entre 1500 et 2500 W, on observe plutôt un élargissement de la structure. Cette tendance est observée pour les trois structures considérées.

De plus, à basse puissance HF (500 et 1000 W), les pertes latérales de la marche 1 sont moins importantes que celles des deux autres structures. Ce comportement suggère une influence de la morphologie des structures, avec des mécanismes complémentaires potentiellement liés à l'environnement local, à l'angle de flanc ou à la hauteur initiale. Ces points ont été discutés et analysés en détail pour le procédé de référence dans le chapitre 4. L'objectif de ce chapitre étant de proposer une vision globale de l'effet de la puissance HF, ce type d'analyses morphologiques poussées ne sont donc pas réitérées ici.

Enfin, l'élargissement mesuré pour la marche 1 et 2 à haute puissance HF est similaire. Or, lors de la comparaison qualitative des coupes AFM 3D l'élargissement de la marche 2 était inférieur à celui de la marche 1. Sur les coupes, la marche 1 présentait une variation de largeur significative, liée à un redressement de l'angle de flanc, alors que ce n'était pas le cas de la marche 2. Cette différence de conclusion entre l'analyse qualitative des coupes et cette quantification peut s'expliquer par le protocole de mesure qui est réalisé à mi-hauteur, or la hauteur des structures variant au cours de la gravure, le point de mesure n'est alors pas fixe. Ce résultat met en lumière les limitations du protocole de quantification d'élargissement. Cette problématique avait notamment déjà été abordée lors de l'étude de l'élargissement par le procédé de référence dans le chapitre 4.

VI.A.1.2 Impact de la puissance HF sur des structures plus larges

Les structures étudiées dans la partie précédente ont une largeur d'environ 2 µm, les effets observés pourraient ainsi être spécifiques à leur taille. Pour mieux apprécier les effets de la puissance HF, on considère d'autres structures : des damiers plus larges.

L'étude précédente a montré que la puissance HF influence particulièrement deux paramètres : les dimensions latérales et la rugosité de surface. Ainsi, ce sont les deux paramètres qui sont abordés dans cette partie. On note que les caractérisations AFM3D de cette partie, ainsi qu'une partie de ces extractions, ont été obtenues dans le cadre du stage de M2 de Naël Sylvestre.

A. Analyse de la rugosité de surface obtenue par AFM3D

La courbe de la rugosité RMS obtenue après gravure en fonction de la puissance HF pour les marches 1 et 3 de damiers de 2 à 10 µm est présentée dans la Figure 135.

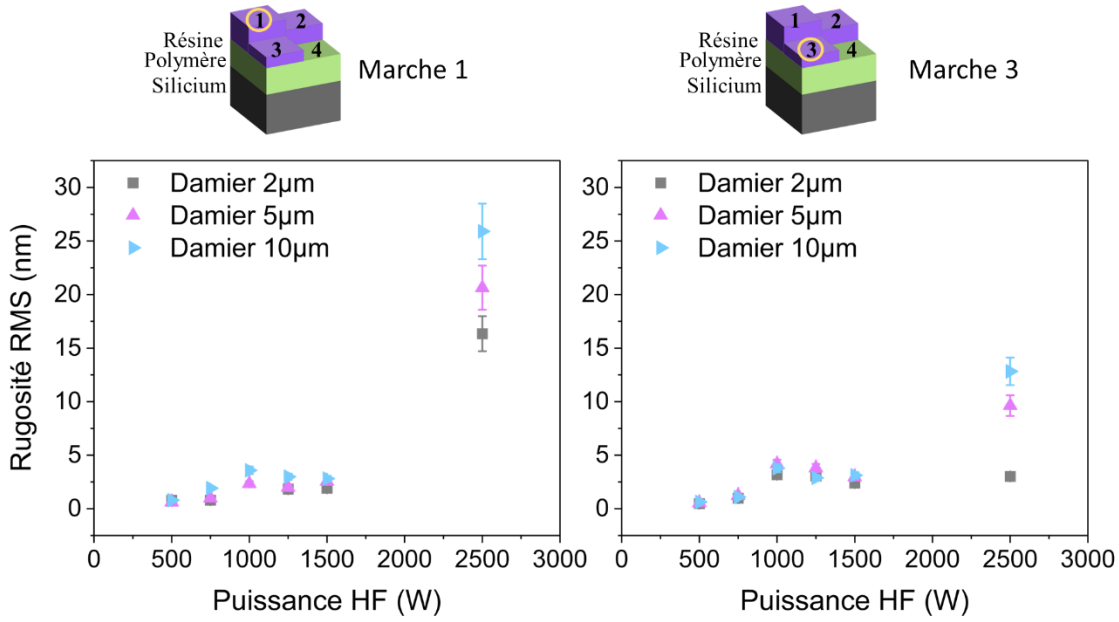


Figure 135. Influence de la puissance HF sur la rugosité RMS mesurée après gravure (T3) à la surface des marches 1 et 3 des damiers 2, 5 et 10µm. Valeurs extraites de cartographies obtenues par AFM 3D.

Ces graphiques montrent que la rugosité générée n'est pas sensible à la largeur de marche avant 2500W. À 2500 W, elle est particulièrement sensible à la largeur de marche. À cette puissance, entre les damiers 2 et 10 µm on observe une augmentation de rugosité de 50% pour la marche 1 et de 4 fois pour la marche 3.

On note que lors de l'étude du damier 2 µm, nous n'avons pas observé d'augmentation significative de la rugosité à 2500W pour la marche 3. Le graphique présenté ici montre que les damiers les plus larges présentent une augmentation significative de la rugosité à cette puissance, bien que plus faible que pour la marche 1.

Ces résultats montrent que la taille de damier peut influencer la rugosité générée lors de la variation de puissance HF. Cependant, les tendances générales restent majoritairement les mêmes indépendamment de la taille de damier. On note que des différences de rugosité de surface en fonction de la taille de damier avaient été observées et analysées lors de l'étude du procédé de référence dans le chapitre 4.

B. Analyse quantitative des dimensions latérales

La Figure 136 présente les mesures de variation de largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance HF pour la marche 1 et 2 de damiers allant de 2 à 10 µm. Bien que nous ayons présenté plusieurs fois les limites de cette figure de mérite, le temps de gravure étant fixé ici, et la puissance HF n'influençant pas les pertes de hauteur, chaque graphique permet une appréciation précise de l'élargissement relatif.

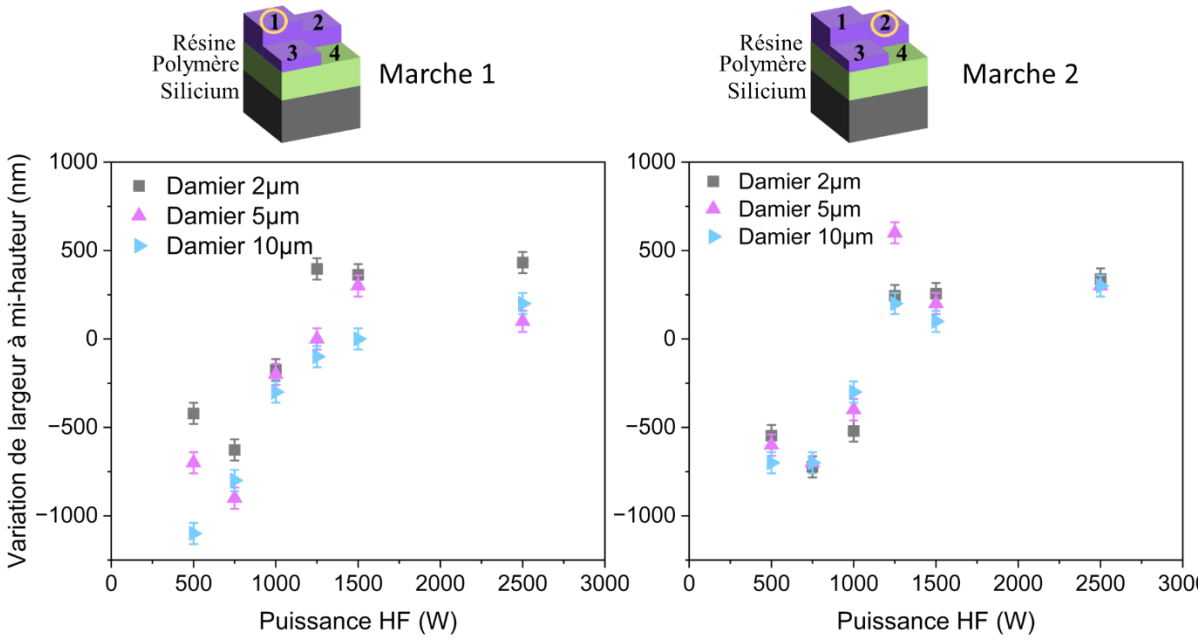


Figure 136. Influence de la puissance HF sur les variations de largeurs à mi-hauteur induites par la gravure des marches 1 et 2 des damiers 2, 5 et 10µm. Valeurs extraites des coupes obtenues par AFM 3D.

Ces graphiques montrent deux comportements distincts en fonction de la puissance HF appliquée. À basse puissance, la gravure entraine des pertes de largeur importantes tandis qu'à haute puissance, on observe un élargissement des structures. Les résultats semblent montrer un point de bascule entre ces deux régimes, situé entre 1250 W et 1500 W.

Ces graphiques mettent également en évidence des différences plus fines selon la largeur de marche. Pour la marche 1, à 500 W, la perte de largeur est plus importante pour les marches les plus larges, en particulier pour le damier 10 µm. À haute puissance cependant, l'élargissement des structures est plus important pour les marches les plus étroites, notamment pour le damier 2 µm, il est corrélé à un redressement des flancs plus marqué, comme discuté dans le chapitre 4. Ces tendances suggèrent que les marches étroites sont moins sensibles aux pertes latérales observées à basse puissance, mais plus sensibles à l'élargissement induit à haute puissance. Toutefois, ces tendances ne sont pas observées

pour la marche 2, pour lesquelles les coupes n'ont également pas montré de redressement des flancs significatif.
Enfin, les pertes latérales mesurées sur la marche 1 à basse puissance semblent également légèrement plus marquées que pour la marche 2, particulièrement pour le damier 10 µm. Ce résultat suggère que la hauteur initiale, ou l'environnement chimique, pourrait influencer l'élargissement et/ou les pertes latérales. Ces considérations avaient déjà été discutées dans le chapitre 4.

Cette partie a montré que la puissance HF a un effet significatif sur la morphologie des structures gravées. Deux régimes principaux ont été identifiés :
- À basse puissance (≤ 1000 W), la gravure entraine des pertes latérales significatives, des profils coniques et une rugosité faible.
- À haute puissance (≥ 1500 W), les profils gravés sont plus conformes, et la rugosité plus élevée. Certaines structures présentent également un élargissement significatif.

Une analyse de structures diverses de tailles variées a confirmé que les effets de la puissance HF, sur les dimensions latérales et la rugosité de surface, sont généralisables à la gravure de structures 3D au sens large.

Les résultats ont également montré des différences fines selon la largeur de structure et sa hauteur initiale. Ces comportements sont cohérents avec les hypothèses de mécanismes morphologiques détaillés dans les chapitres 4 et 5 pour le procédé de référence, comme le redressement des flancs, la différence de quantité de résine initiale, les effets géométriques et l'influence de l'environnement local. Toutefois leur analyse exhaustive n'a pas été réitérée ici, l'objectif de ce chapitre étant l'analyse des effets généraux de la puissance HF, plutôt qu'une analyse morphologique exhaustive.

En conclusion, la puissance HF a un impact significatif sur la rugosité et la forme des structures gravées. Ces variations morphologiques pourraient être liés à des phénomènes de passivation de flancs, comme évoqué notamment dans le chapitre 4 pour expliquer l'élargissement lors de la gravure par le procédé de référence. Pour étudier cette hypothèse, il est ainsi primordial d'analyser l'influence de la puissance HF sur la composition de surface, c'est l'objet de la partie suivante.

VI.A.2 Effet de la puissance HF sur la composition chimique d'échantillons sans motifs

Nous avons mentionné dans le bilan encadré que les résultats morphologiques de la partie précédente pourraient être liés à des phénomènes de passivation. Pour mieux les analyser, et proposer une hypothèse de mécanisme, la présente section se concentre sur l'influence de la puissance HF sur la composition chimique des échantillons gravés. L'analyse TOF-SIMS permet de l'étudier en fonction de la profondeur d'analyse et l'analyse XPS permet d'analyser sa composition fine en surface.

On note que l'étude des échantillons sans motifs offre également la possibilité d'analyser les vitesses de gravure et la rugosité. Cependant, ces résultats ne sont pas présentés ici. Ce choix vise à préserver un fil de lecture progressif, sans introduire ici des éléments qui disperseraient l'analyse. Ces études seront présentées dans la seconde moitié de ce chapitre, au travers d'une analyse comparative, dans les sections II.B.2.1 et II.B.2.2.

VI.A.2.1 Composition en fonction de la profondeur (TOF-SIMS)

Dans un premier temps, on évalue l'effet de la puissance HF sur la composition chimique en fonction de la profondeur considérée. Pour cela une analyse TOF-SIMS permet d'étudier l'intensité des ions C- et F- en fonction du temps de pulvérisation, ce temps est proportionnel à l'épaisseur d'analyse. On considère des échantillons de résine gravés à des puissances HF de 1500 et 2500 W. Les résultats sont présentés dans la Figure 137.

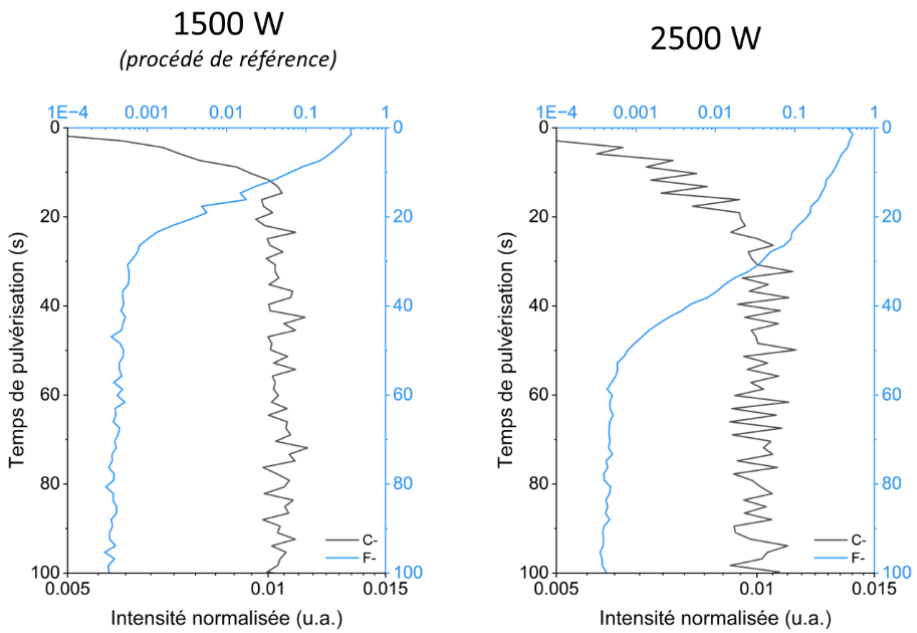


Figure 137. Evolution de l'intensité du signal C- et F- en fonction du temps de pulvérisation pour deux échantillons de résine pour des puissances HF de 1500 (gauche) et 2500W (droite).

L'échantillon gravé à 1500 W a déjà été analysé dans le chapitre 3, on rappelle ici brièvement les principales conclusions. L'analyse de l'ion C^- a révélé une quantité importante de carbone en profondeur, qui diminue à mesure qu'on se rapproche de la surface. La zone appauvrie en carbone a été associée à la présence d'une couche de passivation. L'analyse de l'ion F^- a montré une quantité significative de fluor

en surface, avec une queue de distribution en profondeur, interprétée comme une couche implantée. L'échantillon gravé à 2500 W présente les mêmes zones que celui gravé à 1500 W, le temps de pulvérisation est toutefois plus long, traduisant des épaisseurs plus importantes. Ainsi, l'augmentation de la puissance HF semble conduire à une augmentation de l'épaisseur de la couche de passivation et de la couche implantée.

Le graphique de la Figure 138 permet de résumer ces variations. On y représente le temps nécessaire pour pulvériser la couche implantée et la couche passivée pour des échantillons de résines gravés, en fonction de la puissance HF appliquée. L'erreur est estimée à environ 3 secondes.

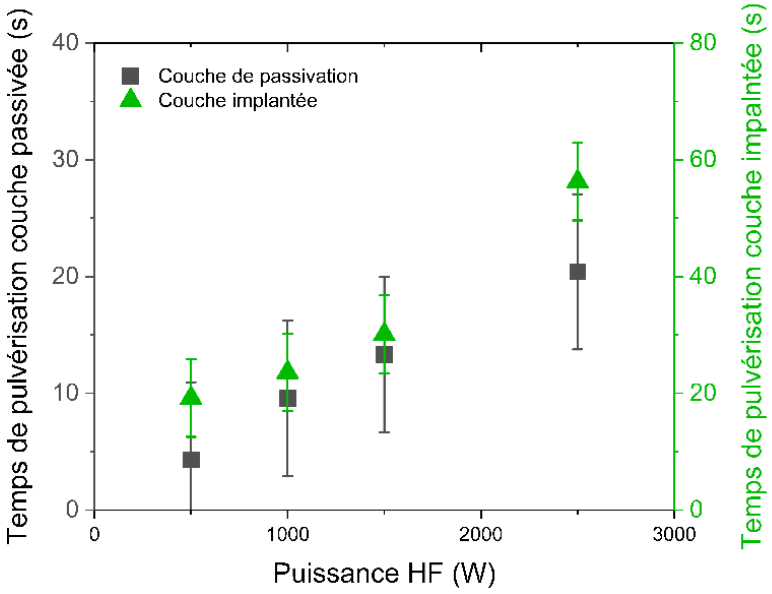


Figure 138. Temps nécessaire à la pulvérisation de la couche passivée et de la couche implantée en fonction de la puissance HF. Données extraites de de caractérisations TOF-SIMS pour des échantillons de résine.

Le graphique montre que l'augmentation de la puissance HF entraine une augmentation du temps nécessaire pour pulvériser la couche de passivation et la couche implantée. Cette augmentation est significative pour la couche implantée. Pour la couche passivée, l'erreur de mesure ne permet pas de conclure de manière certaine, toutefois les points semblent suivre cette même tendance. Cette conclusion est également appuyée par les tendances visibles sur les graphiques présentés dans la Figure 137. Ces résultats suggèrent donc une augmentation de l'épaisseur de ces deux couches avec la puissance HF.

La conversion de ces temps en épaisseurs est présentée dans l'annexe A, les résultats y sont également comparés à des simulations d'implantations SRIM.

Enfin, les mêmes tendances ont également été observées pour le polymère. Toutefois, le protocole de mesure utilisé étant différent, les résultats quantitatifs ne sont pas comparables.

VI.A.2.2 Composition surfacique (XPS)

L'étude TOF-SIMS a permis de mettre en lumière la présence d'une couche de passivation dont l'épaisseur semble augmenter avec la puissance HF. Pour quantifier l'influence de la puissance HF sur sa composition fine, on réalise une caractérisation XPS des échantillons. Cette technique n'étant sensible qu'aux premiers nanomètres de matière, elle ne sonde que la surface de cette couche.

Les résultats obtenus en fonction de la puissance HF pour la résine et le polymère sont reportés sous forme d'histogrammes dans la Figure 139. La comparaison entre l'échantillon non gravé et le procédé de référence (1500 W) a été détaillée dans le chapitre 3 et ne sera pas abordée ici.

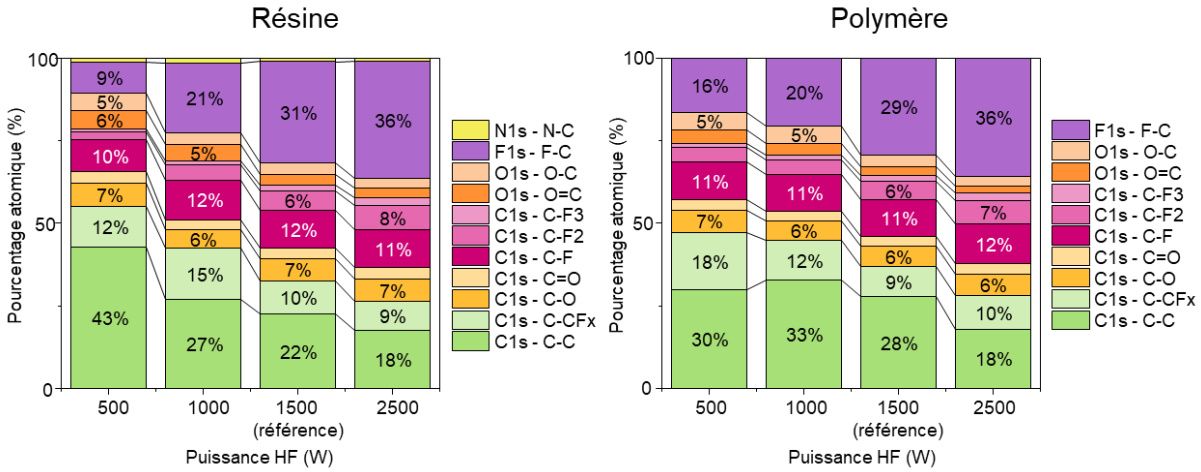


Figure 139. Pourcentages atomiques obtenus par analyse XPS des échantillons gravés en fonction de la puissance HF. A gauche : analyse de la résine. A droite : analyse du polymère.

Ces résultats montrent une quantité significative de fluor sur tous les échantillons gravés. La quantité de fluor mesurée sur le signal F1s sous forme de liaison F-C augmente avec la puissance HF. Les résultats obtenus pour les deux matériaux sont très proches, à l'exception des traces d'azote sur l'échantillon de résine qui ont été discutées dans le chapitre 3.

L'histogramme montre aussi une quantité significative de carbone. L'augmentation de puissance HF entraine une diminution de la quantité de carbone au profit d'une augmentation des contributions fluorées. On retrouve les signaux typiques d'une couche fluorocarbonée sur le spectre C1s, avec la présence de signaux C-CF_x, C-F, C-F_2, C-F_3.

Pour mieux rendre compte de l'évolution de ces signaux, on considère le rapport F/C, calculé à partir de ces contributions. Le graphique de la Figure 140 présente le rapport F/C en fonction de la puissance HF pour des échantillons de résine et de polymère.

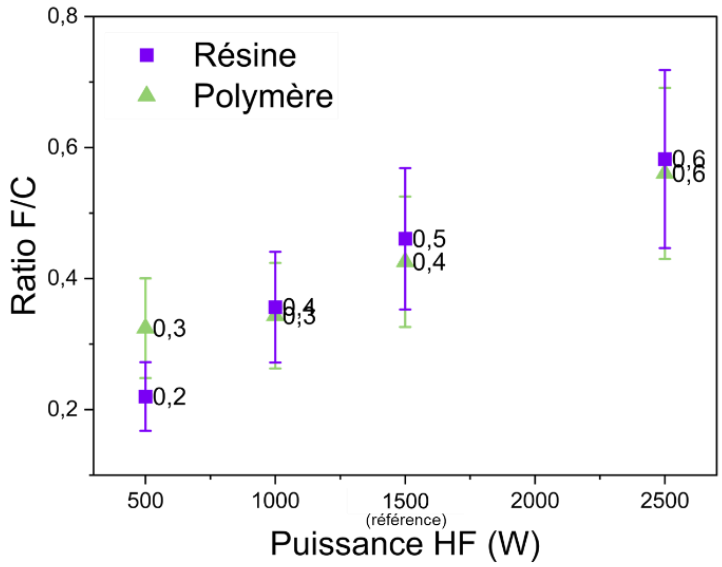


Figure 140. Rapport F/C calculé à partir des pourcentages atomiques mesurés par XPS en fonction de la puissance HF appliquée pour des échantillons de résine et de polymère.

Le graphique montre une augmentation du rapport avec l'augmentation de la puissance HF. Il confirme alors l'enrichissement de la surface en fluor avec l'augmentation de puissance. Ce graphique présente également des résultats similaires pour la résine et pour le polymère.

On note que l'analyse des résultats XPS est sujette à de nombreuses sources d'erreur et problématiques de reproductibilité, comme le soulignent les travaux de Baer et al.[1], présentés à la 68e conférence AVS.[2], [3] Il est donc essentiel de multiplier les analyses pour confirmer les conclusions tirées des pourcentages atomiques. Dans cette optique, il est pertinent d'étudier l'énergie du pic F-C extrait du spectre F1s. Ce paramètre est sensible à l'environnement chimique de la liaison C-F et peut ainsi confirmer les tendances observées. Ce type d'analyse a notamment été mis en œuvre dans la thèse d'Onintza Ros Bengoetxea.[4] Les résultat de cette étude sont détaillés dans l'Annexe B et ont permis de confirmer l'influence de la puissance HF sur la fluorination de la surface.

Cette étude a montré que la puissance HF a une influence significative sur la composition chimique des échantillons. L'analyse TOF-SIMS a mis en évidence la présence systématique d'une couche de passivation en surface et d'une couche implantée en profondeur. L'augmentation de la puissance HF entraîne un épaississement marqué de ces deux couches. De plus, l'analyse XPS a montré que la puissance HF n'influe pas seulement la passivation, elle entraine aussi un enrichissement de la surface gravée en fluor.

Ces résultats indiquent une passivation fluorocarbonée plus épaisse lorsque la puissance HF augmente. Cette évolution est corrélée à des variations morphologiques significatives. La corrélation suggère que ces variations morphologiques pourraient être liées à des phénomènes de passivation des flancs.

VI.A.3 Analyse et discussion

Les résultats présentés suggèrent que les modifications morphologiques observées lors de la variation de puissance HF pourraient être liées à des phénomènes de passivation. Cette partie propose de discuter ce point en s'appuyant sur la littérature scientifique afin de proposer des hypothèses de mécanismes de gravure précis.

VI.A.3.1 Bilan et proposition de mécanisme de gravure

L'hypothèse suivante est proposée : la variation de puissance HF entraine différents régimes de passivation des flancs, qui conditionnent directement la morphologie des structures gravées. Les pertes latérales observées à basse puissance pourraient être causées par un manque de protection des flancs entrainant une gravure plus isotrope. À haute puissance, la conservation des formes pourrait s'expliquer par une protection suffisante des flancs, favorisant ainsi une gravure anisotrope.

Ces différents régimes de passivation en fonction de la puissance HF, et leur influence sur la morphologie des structures gravées sont illustrés dans les schémas de la Figure 141. Ils sont associés aux images MEB de microlentilles gravées présentées précédemment.

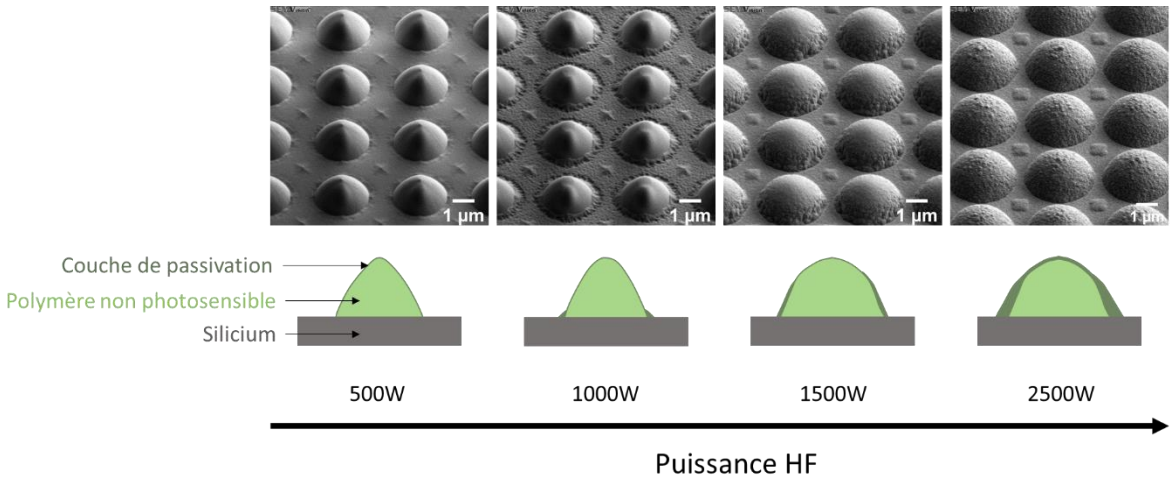


Figure 141. Schéma de mécanisme de gravure hypothétique de microlentilles en fonction de la puissance HF appliquée associées aux images MEB des microlentilles réelles. Les microlentilles sont gravées jusqu'à ouverture sur silicium (T3). Vue oblique (45°) et champ de vue : 10x10µm.

En plus d'expliquer l'évolution des dimensions latérales, cette hypothèse de régimes de passivation permet également d'expliquer les phénomènes de génération de rugosité. Les images MEB montrent qu'à basse puissance les flancs sont lisses, tandis qu'à haute puissance ils deviennent rugueux. La présence d'une couche de passivation épaisse pourrait être corrélée à une rugosité de flanc marquée. La formation de cette rugosité pourrait mettre en jeu des phénomènes de buckling, de striation et/ou de micromasquage, comme discutés dans le chapitre précédent. On note qu'à 1000 W, une rugosité de forme différente est observée au pied des microlentilles et en fond de motif. Cette différence de rugosité pourrait être liée la transition du régime de gravure « isotropique » vers celui « anisotropique ». L'apparition de « drapés » à 1000 W pourrait correspondre à un régime transitoire.

Dans cette partie, nous avons également montré que les pertes de hauteur mesurées ne varient pas avec la puissance HF. Or, si la passivation influençait ce phénomène, une évolution similaire à celle observée latéralement serait attendue. Ici, l'absence d'influence de la puissance HF sur ces pertes verticales suggère qu'elles relèvent d'un autre mécanisme, indépendant de la passivation. Ce résultat complète l'étude des pertes de hauteur observées lors de l'étude du procédé de référence, discutée dans le chapitre 4.

Pour confirmer cette hypothèse de passivation, plusieurs caractérisations des flancs des structures 3D gravées ont été envisagées. D'une part, une caractérisation par TEM-EDX de microlentille gravée a été réalisée, elle est présentée dans l'annexe C. Elle n'a cependant pas permis de montrer la présence d'une couche fluorocarbonée au niveau des flancs. Puis, une caractérisation TOF-SIMS sur les flancs de structures piliers a également été réalisée, mais les structures disponibles sur nos échantillons n'étaient pas assez espacées, et n'ont pas permis de mesures fiables. Ces résultats illustrent les difficultés intrinsèques à la caractérisation chimique de structures 3D. Bien que la littérature propose une adaptation de l'XPS permettant d'analyser les flancs des motifs, cette approche reste encore très marginale, et difficile à mettre en œuvre.[5]

Dans ce contexte, et afin de mieux comprendre les mécanismes susceptibles de conduire à des régimes de passivation lors de la variation de puissance HF, on s'appuie sur des considérations théoriques et des simulations. Elles sont présentées dans la partie suivante.

VI.A.3.2 Effet de la puissance HF sur le plasma : considérations théoriques et simulations

Pour comprendre les mécanismes physico chimiques en jeu lors de la variation de puissance HF, cette section présente les principaux effets attendus de ce paramètre sur les propriétés du plasma, complétés par des résultats de simulation issus de la littérature.

L'utilisation de sources de fréquences différentes dans les chambres CCP permet de contrôler différents aspects du plasma. Les sources haute fréquence (HF) sont principalement utilisées pour contrôler la densité du plasma, alors que les sources basse fréquence (LF) sont utilisées pour contrôler l'énergie des ions. En théorie, l'augmentation de la puissance HF, permet principalement d'augmenter la densité d'électrons. Cette augmentation permet d'accroitre le taux d'ionisation et de dissociation. Autrement dit, l'augmentation de puissance HF conduit à une hausse de la densité ionique et radicalaire. Le flux d'espèces réactives, disponibles pour mettre en jeu des réactions chimiques, est alors plus importante. De plus, l'augmentation de la densité ionique entraine également une augmentation du flux ionique, par conséquent, l'augmentation de puissance HF peut également avoir un effet non négligeable sur la pulvérisation ionique.

Quantifier ces effets est une tâche complexe et nécessite l'utilisation de sondes in-situ qui sont rarement disponibles dans les réacteurs industriels. Toutefois, des simulations permettent d'obtenir des estimations précises. C'est notamment l'objet des travaux de Pierre Ducluzaux, visant à simuler un plasma fluorocarboné dans des conditions similaires aux nôtres. Quelques-uns des résultats extraits de cette thèse sont présentés dans les graphiques de la Figure 142.[6]

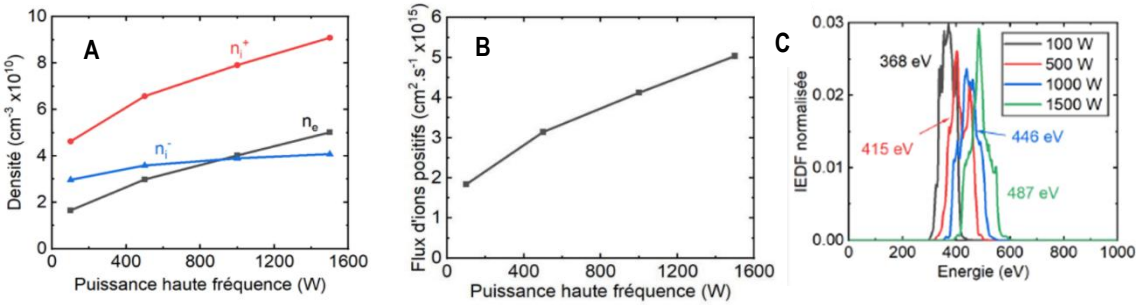


Figure 142. Résultats issus de simulations plasma évaluant l'impact de la variation de puissance HF (plasma CF_4, 250 sccm, p=30 mTorr, PLF=500 W) etraits de la thèse de Pierre Ducluzaux.[6]
A. Evolution de la densité électronique et des densités ioniques avec la puissance haute fréquence.
B. Flux d'ions positifs total impactant le substrat.
C. Fonction de distribution en énergie normalisée des ions en fonction de la puissance HF.

Le graphique A de présente l'impact de la puissance HF sur l'évolution de la densité électronique, notée ne, de la densité d'ions positifs, notée ni$^+$, et de la densité d'ions négatifs, notés ni$^-$. Ce graphique montre que la puissance HF n'a pas d'impact significatif sur la densité d'ions négatifs. Cependant, elle a un effet important sur la densité d'ions positifs et d'électrons. Entre 100 et 1500 W, la densité d'électrons est multipliée par 3 et celle des ions positifs totale est presque doublée.
Le graphique B montre le flux d'ions positifs total impactant le substrat en fonction de la puissance HF considérée. Il montre une augmentation du flux d'ions impactant le substrat avec l'augmentation de la puissance HF. Dans ces mêmes travaux, les flux radicalaires impactant le substrat en fonction de la

puissance haute fréquence ont également été simulés. Il a notamment été montré que lorsque la puissance HF passe de 100 à 1500 W la densité de radicaux fluor au cœur du plasma est doublée.
Enfin, le graphique C présente la fonction de distribution en énergie normalisée des ions en fonction de la puissance HF. Il montre qu'entre 500 et 1500 W l'énergie moyenne des ions est augmentée de 70 eV, suggérant ainsi un effet significatif de la puissance HF sur l'énergie de la pulvérisation.

Ces simulations permettent de confirmer les considérations théoriques présentées, en montrant notamment que la puissance HF entraine un effet significatif sur la densité des ions, des électrons et des flux d'ions et de radicaux. Ces résultats mettent également en lumière une augmentation de l'énergie et du flux d'ions pulvérisant la surface lors de l'augmentation de puissance HF.

VI.A.3.3 Hypothèses des mécanismes de formation des régimes de passivation

Ces considérations théoriques montrent que la puissance HF modifie profondément les propriétés du plasma. Ces effets peuvent expliquer la formation des régimes de passivation hypothétiques qui seraient observés lors de la variation de puissance HF.

Deux mécanismes principaux peuvent alors être envisagés :

- Quantité d'espèces réactives disponibles :
  À haute puissance HF, l'augmentation de la densité de radicaux et d'ions entraîne une production plus importante d'espèces susceptibles de former une couche fluorocarbonée. Une quantité plus élevée de réactifs favorise alors l'adsorption et l'accumulation de cette couche sur les flancs, renforçant la passivation à haute puissance HF.
- Phénomènes de pulvérisation :
  L'augmentation du flux d'ions et/ou de leur énergie conduit à une pulvérisation plus marquée de la surface. Cette pulvérisation peut libérer davantage de fragments carbonés issus des matériaux organiques gravés. Ces fragments peuvent ensuite : se redéposer sur les flancs par adsorption, et/ou enrichir la phase plasma en espèces carbonées. Dans les deux cas, ils contribuent alors à l'épaississement de la couche de passivation à haute puissance HF.

Ainsi, deux effets de la puissance HF apparaissent comme des mécanismes possibles pour expliquer les variations morphologiques observées : d'une part l'augmentation de la densité de réactifs et, d'autre part, les effets de pulvérisation. Afin d'affiner notre compréhension de la formation de cette couche, l'objectif de la suite de ce chapitre est d'étudier l'hypothèse de la pulvérisation.

VI.B Évaluation du rôle de la pulvérisation dans la passivation par une étude paramétrique de la puissance LF

Pour étudier les hypothèses formulées lors de l'étude de puissance HF, cette partie est dédiée à l'analyse des mécanismes de formation de la passivation des flancs. Pour cela, on propose d'explorer l'hypothèse basée sur les phénomènes de pulvérisation formulée précédemment. L'approche choisie est d'étudier l'influence de l'ajout de la puissance de la source basse fréquence (*Low Frequency, LF*). On présente l'intérêt de cette approche avant d'analyser les résultats expérimentaux.

VI.B.1 Stratégie expérimentale employée

La puissance LF est le paramètre le plus employé dans la littérature pour contrôler l'énergie des ions en limitant l'effet sur la densité du plasma. Les travaux de Zhang et al. ont notamment montré que pour des plasmas d'argon, une variation de puissance LF de 300 et 1200 W entraine un élargissement significatif de la largeur des distributions en énergie des ions, soit une augmentation de l'énergie moyenne des ions. Cela confirme que la puissance LF permet une augmentation significative de l'énergie des ions pulvérisant le substrat.[7]

Les simulations présentées dans la thèse de Pierre Ducluzaux permettent d'obtenir une quantification de l'effet de l'addition de puissance LF dans des conditions proches de notre procédé de référence. Ces travaux montrent notamment qu'une augmentation de puissance LF de 100 à 500 W entraine une augmentation de l'énergie moyenne des ions de 190 eV.

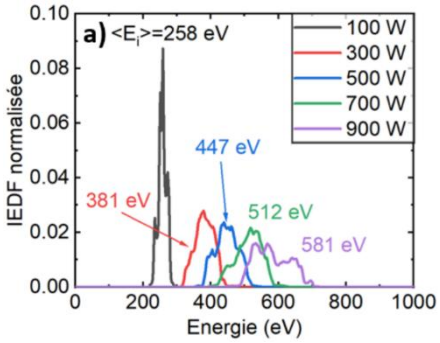


Figure 143. Résultats issus de simulations plasma (plasma CF4, 250 sccm, p=30 mTorr, PHF=1000 W) évaluant l'impact de la variation de puissance LF sur la fonction de distribution en énergie normalisée des ions (nIEDF) extraits de la thèse de Pierre Ducluzaux.[6]

Dans la suite de ce chapitre, pour étudier la gravure dans des conditions de pulvérisation accrues, on analyse alors l'influence de ce paramètre. En pratique, pour faciliter les comparaisons et l'analyse des mécanismes, on considère l'effet de l'ajout de 500 W de puissance LF aux procédés étudiés dans l'étude paramétrique de puissance HF.

VI.B.2 Effet de l'addition de puissance LF sur la gravure

Cette partie est dédiée à l'étude de l'augmentation de l'énergie ionique en analysant l'effet de l'ajout de puissance LF. On considère d'abord l'influence de ce paramètre sur les régimes de passivation en étudiant la gravure de structures 3D. Puis on réalise une comparaison indirecte des conditions de gravure.

VI.B.2.1 Influence de la puissance LF sur les régimes de passivation

Dans cette partie, on considère l'effet de l'addition de puissance LF sur la gravure de structures 3D. Cette étude se concentre principalement sur la gravure de microlentilles. Les images MEB des structures gravées jusqu'à ouverture sur silicium sous-jacent (T3) sont reportées dans la Figure 144 . Les images du haut correspondent à l'étude de puissance HF, en absence de puissance LF, analysée dans la première partie de ce chapitre. Les images du bas correspondent à l'addition de 500 W de puissance LF

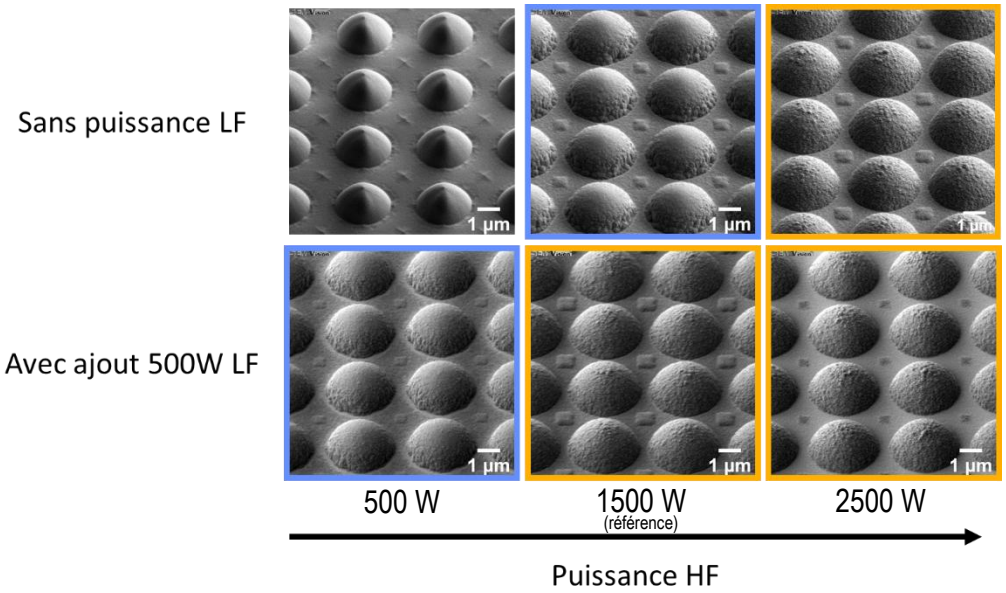


Figure 144. Images MEB de microlentilles gravées en fonction de la puissance HF appliquée. Haut : sans addition de puissance LF, bas : ajout de 500W de puissance LF.
Les microlentilles sont gravées jusqu'à ouverture sur silicium entre les microlentilles (T3). Vue oblique (45°) et champ de vue : 10x10µm.

Les profils obtenus avec 1500 W de puissance HF apparaissent très similaires de ceux obtenus à 500 W de puissance HF avec addition de 500 W de puissance LF. Ces images sont encadrées en bleu pour souligner leur similarité.

Il en va de même pour la morphologie des microlentilles obtenues à 2500 W de puissance HF, elles semblent très proches de celles obtenues à 1500 W de puissance HF avec addition de 500 W de puissance LF. Elles sont encadrées en jaune.

Lors de l'ajout de 500 W de puissance LF pour le procédé à 2500 W de puissance HF, le profil obtenu est similaire à celui obtenu à 2500 W de puissance HF. Ce résultat suggère un phénomène de saturation, à partir de laquelle l'ajout de puissance LF n'aurait plus d'influence significative sur la morphologie des structures gravées.

Afin de mieux visualiser les similarités encadrées, il est possible de superposer les profils obtenus à partir des cartographies AFM 3D. Ils sont représentés dans la Figure 145.

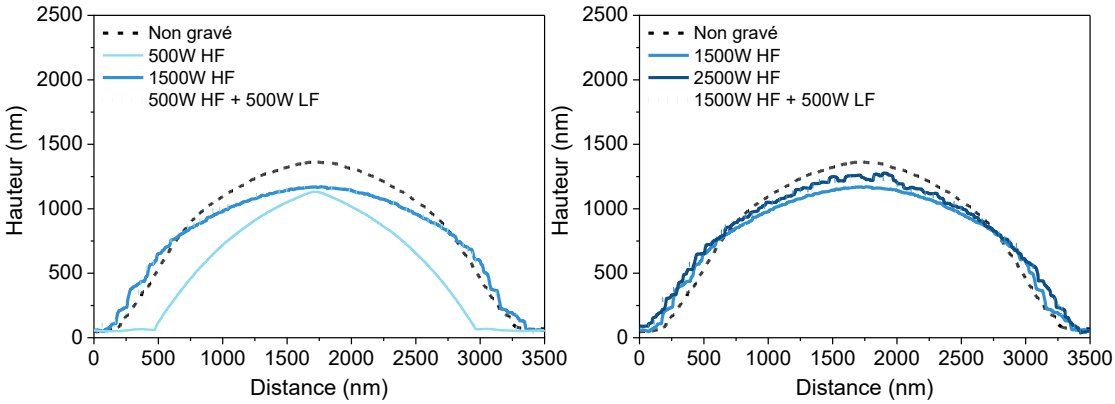


Figure 145. Superposition des coupes obtenues par AFM3D de microlentilles gravées montrant les similarités entre les coupes à haute puissance HF et celles avec ajout de puissance LF. Le graphique de gauche correspond aux profils des images MEB encadrées en bleu, le graphique de droite correspond aux profils des images MEB encadrées en jaune.

Le graphique de gauche présente la comparaison des coupes qui étaient encadrées en bleu dans la Figure 144. À 500 W de puissance HF on observe une perte importante de dimension latérale par rapport au profil initial qui a été discutée précédemment. Lors de l'ajout de puissance LF sur ce point de procédé, on obtient le profil représenté en pointillés, pour lequel on n'observe plus la perte latérale significative. Le profil obtenu se superpose parfaitement à celui obtenu à 1500 W de puissance HF.

Le graphique de droite présente la comparaison des coupes qui étaient encadrées en jaune dans la Figure 144. Dans ce cas, même si la différence est plus fine, en termes de rugosité, ces coupes montrent tout de même un lien important entre les morphologies obtenues à 2500 W de puissance HF et celles obtenues à 1500 W de puissance HF avec ajout de 500 W de puissance LF.

Pour quantifier les variations de dimensions observées, les valeurs extraites des coupes sont reportées dans la Figure 146 en fonction de la puissance HF. On considère deux séries de données, l'une sans puissance LF et l'autre après addition de 500 W de puissance LF.

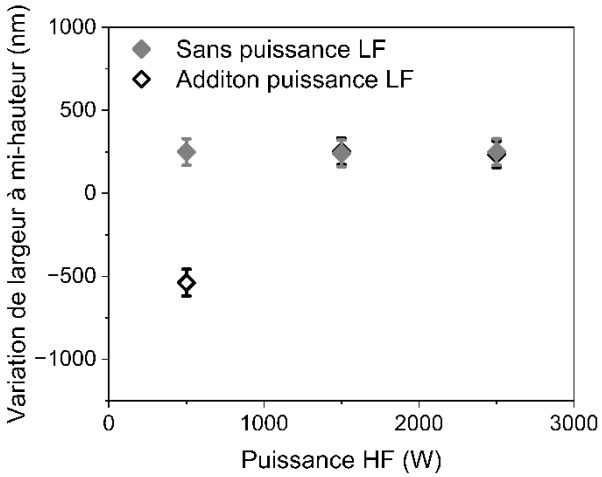


Figure 146. Variation du diamètre à mi-hauteur d'une microlentille gravée lors de l'addition de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF appliquée.

Ce graphique montre qu'à 500 W de puissance HF, pour le procédé présentant une perte latérale importante, l'addition de puissance LF entraine un élargissement de la structure. Ce résultat confirme que l'augmentation de l'énergie de bombardement ionique, sous forme de l'addition de puissance LF, permet de se rapprocher d'une morphologie associée à des profils plus passivés. L'addition de puissance LF permettrait alors d'améliorer la passivation des structures gravées. On note que les damiers ont également été étudiés, les résultats obtenus étant en accord avec les résultats de l'étude microlentilles, ils ne sont pas présentés dans cette section. Ces résultats sont disponibles dans l'Annexe D.

On avait noté lors de l'étude de la puissance HF que les variations de largeur semblaient présenter un phénomène de saturation. Le graphique de la Figure 146 confirme ce phénomène. En effet, pour ces procédés présentant une saturation des variations latérales, entre 1500 et 2500 W, l'addition de puissance LF n'entraine pas ou peu d'élargissement. Cette valeur maximale d'élargissement mesuré est alors de l'ordre de 250 nm. Cette saturation est mise en évidence et discutée plus en détail dans l'annexe E, on y montre notamment que cet effet est généralisable aux damiers 2 , 5 et 10 µm.

Ces résultats montrent qu'il est possible de se rapprocher des morphologies obtenues à haute puissance HF en combinant une plus faible puissance HF et l'addition de 500W de puissance LF. Ainsi, si on se réfère à notre hypothèse de passivation établie lors de l'étude de puissance HF, il semblerait que l'ajout de puissance LF permette de se déplacer vers des morphologies correspondant à des régimes plus passivés.

Nous avons également mis en lumière un phénomène de saturation : il semble exister un palier à partir duquel l'augmentation de puissance n'entraine plus de variation significative des profils gravés.

VI.B.2.2 Comparaison indirecte des conditions de gravure

La partie précédente a montré que l'addition de puissance LF, soit l'augmentation de l'énergie ionique, permet de reproduire certains comportements observés à haute puissance HF associés à des régimes passivés. Une validation de cette hypothèse nécessiterait une comparaison détaillée des conditions de gravure des différents procédés. Toutefois, en l'absence de diagnostics in situ, une telle analyse n'est pas accessible ici.

Nous proposons donc une approche indirecte reposant sur l'étude d'échantillons plans. Dans cette partie, les vitesses de gravure, la rugosité et la composition chimique de surface sont analysés comme des indicateurs des conditions de gravure. Cette démarche repose sur l'hypothèse de travail suivante : si les signatures de gravure observées à haute puissance HF sont reproduites lors de l'addition de puissance LF, alors les conditions de gravure associées sont probablement similaires. Bien que cette approche soit imparfaite, elle permet néanmoins d'approfondir l'analyse du point de vue des mécanismes prédominants.

A. Vitesses de gravure

Les graphiques de la Figure 147 montrent la superposition des vitesses de gravures obtenues avant et après addition de 500 W de puissance LF, en fonction de la puissance HF appliquée. Deux graphiques sont présentés distinctement, pour des échantillons de résine et de polymère.

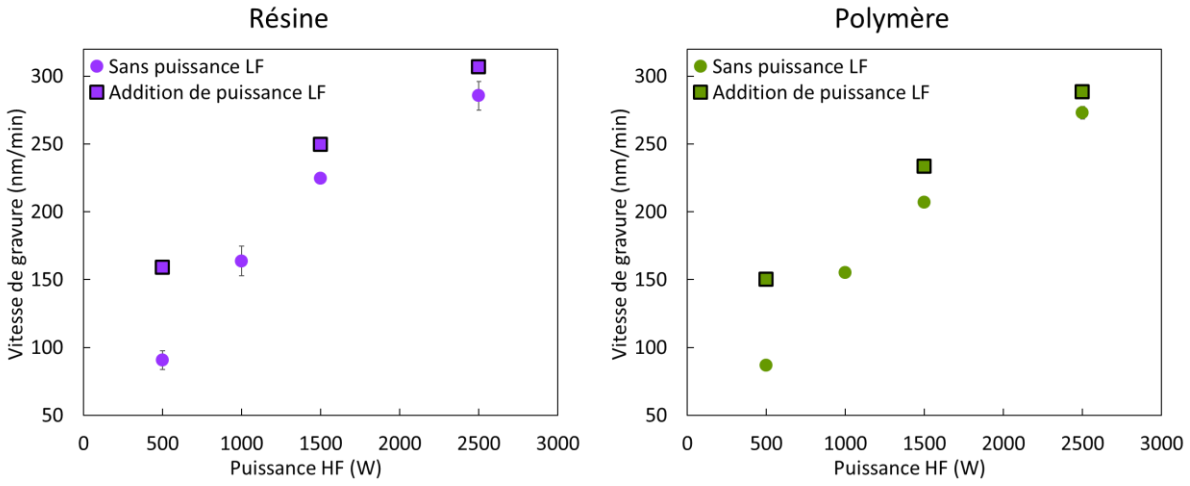


Figure 147. Graphique des vitesses de gravure mesurées par ellipsométrie présentant l'effet de l'ajout de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF appliquée. Gauche : résine, droite : polymère.

Les graphiques montrent qu'en l'absence de puissance LF, la puissance HF entraine une augmentation linéaire de la vitesse de gravure des deux matériaux. Ces résultats montrent également que pour une puissance HF donnée, l'ajout de 500W de puissance LF entraine une augmentation de la vitesse de gravure. Les mêmes tendances sont observées pour les deux matériaux.

L'augmentation de la vitesse de gravure lors de l'ajout de puissance LF semble toutefois être moins marquée à mesure que la puissance HF est augmentée.

Afin de mieux rendre compte de cet effet on considère la différence des vitesses de gravure avant et après ajout de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF considérée. Les résultats sont présentés dans la Figure 148.

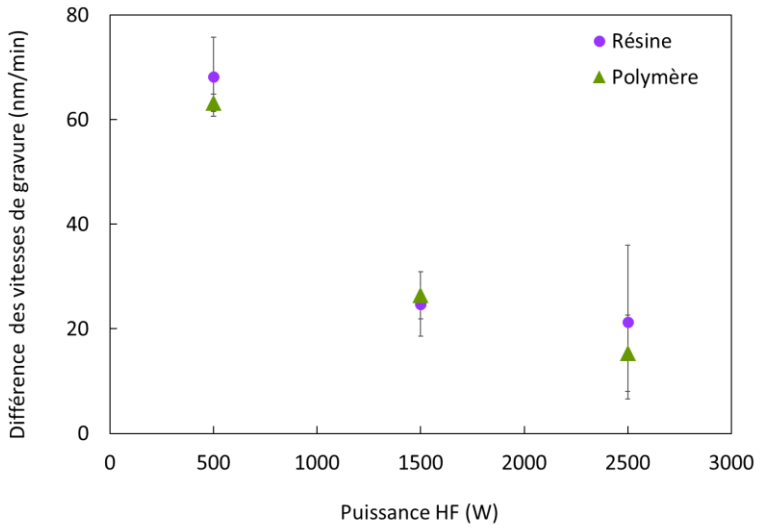


Figure 148. Graphique de la différence de vitesse de gravure avant et après ajout de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF pour les deux matériaux d'intérêt.

Ce graphique montre que, pour les deux matériaux d'intérêt, plus la puissance HF est importante, moins l'ajout de LF n'a d'influence sur la vitesse de gravure. Ce résultat corrobore avec l'effet de saturation observé lors de la caractérisation des microlentilles gravées.

On note également que pour chacun de ces procédés le rapport des vitesses de gravure des deux matériaux présente une valeur constante de 1,1. La sélectivité entre les deux matériaux n'est alors pas influencée par les puissances plasma.

Pour conclure, l'étude de la vitesse de gravure montre que l'ajout de puissance LF entraine une augmentation de la vitesse de gravure, ce qui permet de reproduire des résultats obtenus à haute puissance HF. Nous n'avons également pas noté de différence significative de comportement entre les deux matériaux.
De plus, pour des puissances HF supérieures à 1500 W, l'ajout de puissance LF n'entraine plus d'augmentation significative de la vitesse de gravure, décrivant ainsi un effet de saturation déjà observé lors de l'étude de la gravure des motifs 3D.

B. Rugosité de surface

Il est également pertinent d'étudier l'effet de l'addition de 500 W de puissance LF sur la rugosité générée à la surface des échantillons gravés. Les résultats obtenus par AFM 2D sont présentés dans la Figure 149 pour la résine et pour le polymère.

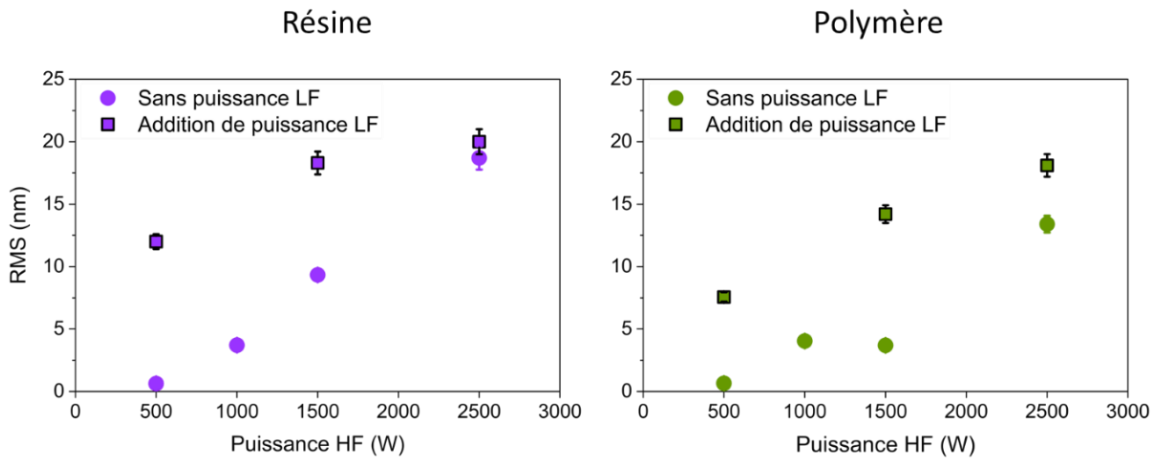


Figure 149. Rugosité RMS extraite de cartographies AFM 2D montrant l'effet de l'ajout de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF appliquée. Gauche : résine, droite : polymère.

Ces graphiques montrent qu'en l'absence de puissance LF, on observe une influence linéaire de la puissance HF sur la rugosité générée. On observe cependant une exception à 1500 W pour le polymère. Pour ce point, les résultats montrent un plateau à haute puissance. La différence de comportement entre les deux matériaux ici pourrait être due à leur différence de composition chimique et/ou potentielle de densité, ces pistes avaient notamment été détaillées dans le chapitre 3.

L'addition de 500 W de puissance LF entraine une augmentation significative de la rugosité générée. Les comportements sont similaires pour la résine et pour le polymère. On note par exemple qu'à 1500 W de puissance HF, pour les deux matériaux, les valeurs de rugosité obtenues lorsqu'on ajoute la puissance LF correspondent aux valeurs mesurées à 2500 W en l'absence de puissance LF.

Comme lors de l'étude des vitesses de gravure, il est possible de quantifier l'augmentation de rugosité causée par l'ajout de puissance LF. La Figure 150 présente la différence de rugosité avant et après addition de puissance LF.

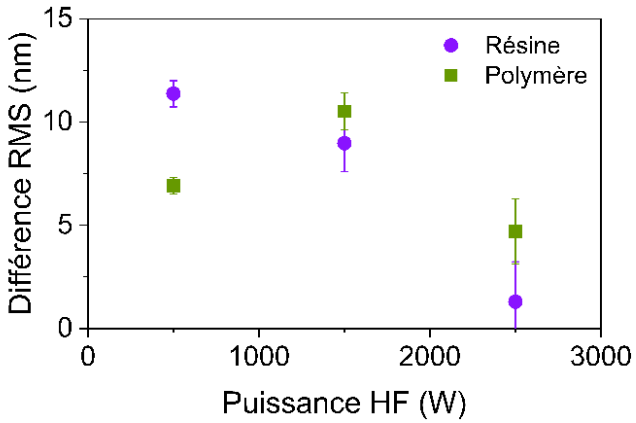


Figure 150. Graphique de la différence de rugosité RMS avant et après ajout de 500 W de puissance LF en fonction de la puissance HF pour les deux matériaux d'intérêt.

Ce graphique montre que plus la puissance HF augmente, moins l'ajout de puissance LF n'a d'influence sur la rugosité générée. On note également qu'à basse puissance HF, à 500W, l'influence de l'ajout de LF est plus importante pour la résine que pour le polymère, cet effet semble inversé à 2500 W.

Cette étude montre qu'à basse puissance HF, la rugosité augmente significativement lors de l'ajout de puissance LF. L'effet de l'ajout de puissance LF semble cependant plus faible à mesure que la puissance HF est augmentée. Ce comportement est similaire à celui observé lors de l'étude de la vitesse de gravure.

C. Composition chimique de surface

Enfin, l'effet de l'addition de puissance LF sur la composition de surface est caractérisée par XPS. On rappelle que les analyses TOF-SIMS ont montré la présence d'une couche de passivation en surface. L'XPS ne sondant que les premiers nanomètres de la surface, on considère que cette technique permet donc de caractériser la composition de cette couche de passivation.

Les résultats de l'analyse XPS avant et après ajout de 500WLF pour un échantillon de résine sont reportés dans la Figure 151. Ils présentent l'influence de l'addition de puissance LF sur la composition de la couche de passivation.

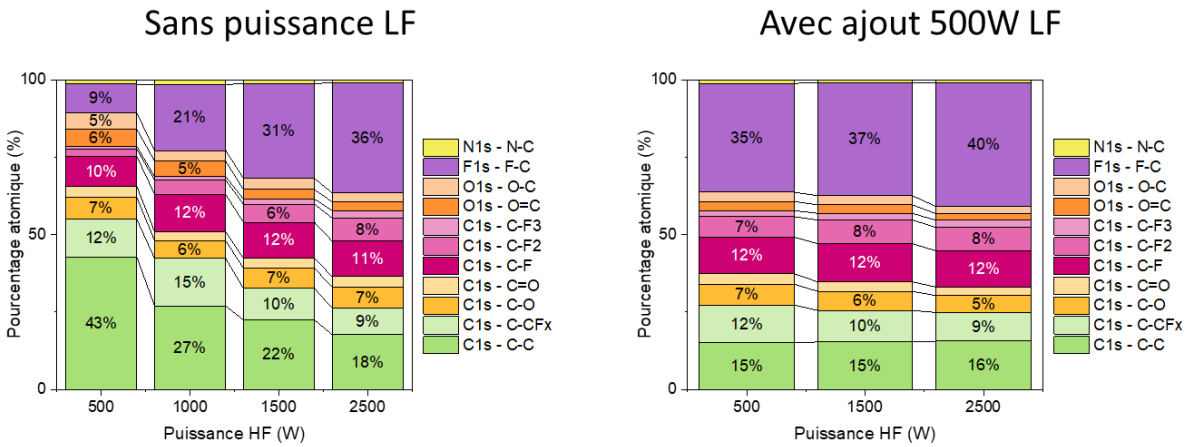


Figure 151. Pourcentages atomiques obtenus par analyse XPS de la résine gravée en fonction de la puissance HF. A gauche : avant ajout de puissance LF. A droite : après ajout de 500W de puissance LF.

Ces résultats montrent principalement une augmentation du pourcentage de fluor lors de l'ajout de puissance LF. En effet, à 500 W de puissance HF l'ajout de puissance LF entraine une augmentation drastique du pourcentage atomique pour la liaison F-C, passant de 9 à 35%. La quantité de fluor a ainsi été multipliée par 4 ici. Pour les autres points considérés, à plus haute puissance HF, l'ajout de puissance LF n'entraine pas de variation significative du pourcentage de fluor.

Ces résultats nous montrent que l'ajout de puissance LF à basse puissance HF entraine un enrichissement important en fluor de la couche de passivation, sa quantité devient comparable à celle mesurée à 2500 W de puissance HF. Pour des puissances HF supérieures, on n'observe plus d'effet significatif de l'ajout de puissance LF sur la composition chimique de surface.

Afin de mieux rendre compte de l'enrichissement en fluor, on considère l'évolution du rapport F/C, les résultats sont présentés dans la Figure 152.

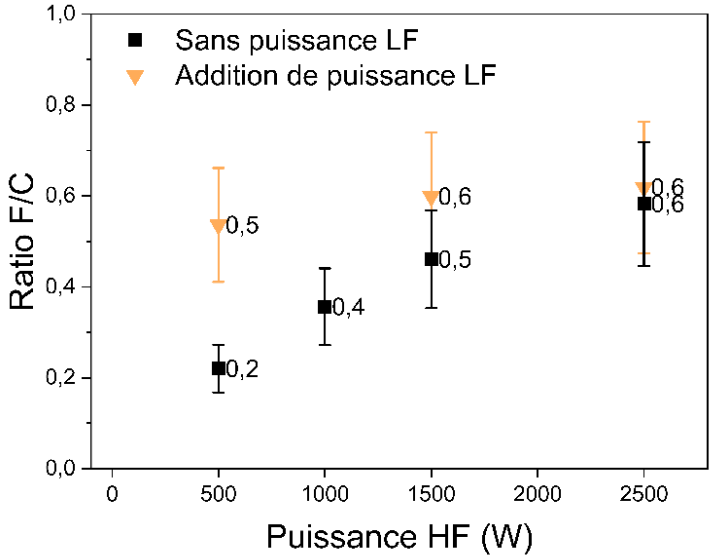


Figure 152. Rapport F/C calculé à partir des pourcentages atomiques obtenus par XPS avant et après ajout de puissance LF pour la gravure de résine en fonction de la puissance HF appliquée.

Ce graphique confirme que l'ajout de puissance LF entraine une augmentation du rapport F/C, soit un enrichissement de la surface en fluor. Cet enrichissement est particulièrement marqué à 500 W de puissance HF, à ce point, la valeur obtenue lorsqu'on ajoute la puissance LF correspond à la valeur mesurée à 1500 W en l'absence de puissance LF. Cependant, plus la puissance HF augmente, moins l'ajout de puissance LF n'a d'impact sur le rapport F/C. Cette tendance suit celle commentée lors de l'étude du pourcentage atomique de la liaison F-C. Ici, nous n'avons considéré que l'échantillon de résine. Les mêmes tendances sont observées pour les deux matériaux, cette observation peut ainsi être généralisée.

De plus, pour étayer ces résultats, la variation de l'énergie du signal F-C sur le spectre F1s a également été étudiée. L'analyse montrent une augmentation de l'énergie lors de l'ajout de puissance LF. Cette analyse confirme ainsi les tendances observées ci-dessus.

Les résultats XPS ont montré que l'ajout de puissance LF entraine une variation significative de la composition de la couche fluorocarbonée. Ces résultats appuient également le passage vers un régime saturé à haute puissance HF, pour lequel l'ajout de puissance LF n'entraine pas de variation significative de la composition chimique de surface.

Cette section montre que l'ajout de puissance LF influence significativement la gravure. Pour un procédé à basse puissance HF, l'addition de puissance LF conduit à des comportements qui se rapprochent de ceux observés à haute puissance HF. Cet effet est mis en évidence pour différents types de structures 3D (microlentilles et damiers), ainsi que par des caractérisations complémentaires portant sur les vitesses de gravure, la rugosité et la composition chimique de surface (XPS).

Les similarités observées au travers de ces différentes analyses suggèrent que l'augmentation de l'énergie ionique induite par l'ajout de puissance LF conduit à des conditions de gravure comparables, du point de vue des mécanismes dominants, à celles obtenues à haute puissance HF. Les comportements mis en évidence lors de l'étude de la puissance HF apparaissent ainsi compatibles avec un rôle prédominant de l'énergie ionique. Ainsi, l'hypothèse de régimes de passivation contrôlés par des phénomènes de pulvérisation est renforcée, sans toutefois pouvoir être formellement démontrée à ce stade. Les limitations de cette étude seront notamment discutées dans la section suivante.

Un phénomène de saturation a également été observé. Les résultats montrent qu'au-delà de 1500 W de puissance HF, l'ajout de puissance LF n'entraîne plus de variation significative. Cette saturation a été observée lors de l'étude de la gravure des structures 3D, des vitesses de gravure, de la rugosité et de la composition chimique de surface. Ces analyses suggèrent qu'au-delà d'un certain seuil, l'augmentation de la pulvérisation n'induit plus d'effet significatif sur la gravure.

VI.B.3 Analyse et discussion

Ces travaux ont montré que l'ajout de puissance LF influence fortement les mécanismes de gravure, en particulier lorsqu'on part d'un procédé à basse puissance HF. Cette partie synthétise ces résultats, propose une hypothèse de mécanismes physico-chimiques, et discute des limitations de l'étude.

VI.B.3.1 Mécanisme de formation de la passivation des flancs

Les résultats présentés dans cette partie indiquent que l'ajout de puissance LF permet de reproduire des comportements observés à haute puissance HF. Les résultats de gravure de structures 3D semblent montrer que l'addition de puissance LF permet d'augmenter la passivation des structures. Or, nous avons montré précédemment que l'effet attendu de l'augmentation de puissance LF est une augmentation de l'énergie ionique. Ainsi, ces résultats appuient l'hypothèse selon laquelle les régimes de passivation observés lors de l'étude de puissance HF reposent sur des effets de pulvérisation.

Une pulvérisation accrue favoriserait la libération de sous-produit de gravure passivants susceptibles de s'adsorber sur les flancs ou d'enrichir le plasma en espèces fluorocarbonées. Ces mécanismes sont schématisés dans la Figure 153.

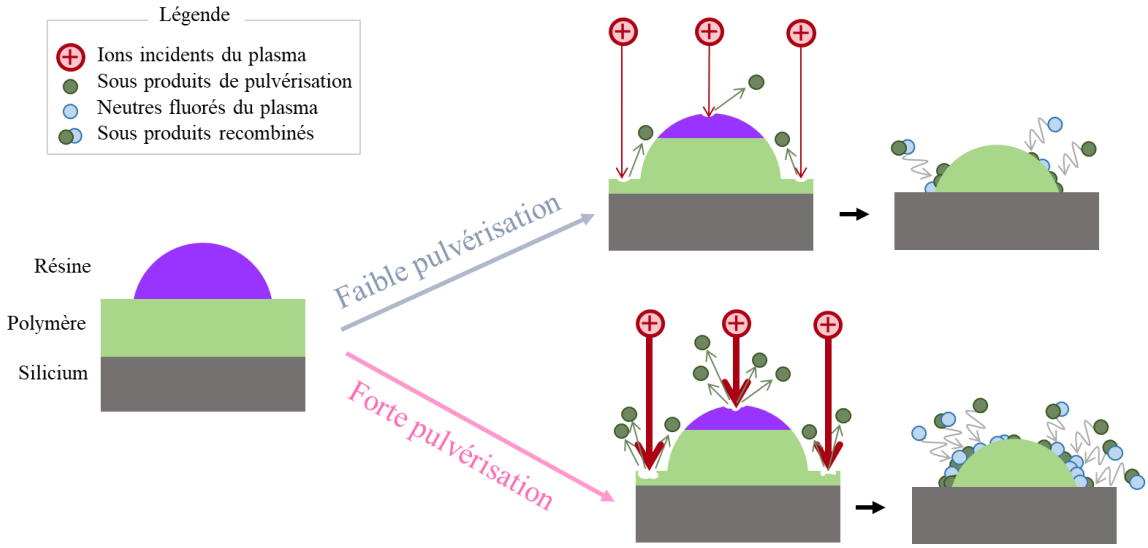


Figure 153. Schéma illustratif simplifié de l'hypothèse de l'effet de la pulvérisation sur la passivation des flancs lors de la gravure de microlentilles.

On note que cette schématisation est simplifiée et comporte des limites. En pratique, la formation de la couche résulte de mécanismes multiples et simultanés : interaction avec les radicaux du plasma, réactions secondaires avec les neutres, les ions et les sous-produits de gravure, ainsi que l'effet continu de la pulvérisation. Ces phénomènes ne peuvent être écartés, le schéma proposé a donc uniquement une vocation illustrative et pédagogique d'un mécanisme possible. La compréhension fine de la formation de la couche est un phénomène complexe, comme l'ont noamment mis en lumière les simulations de la thèse de Pierre Ducluzaux.[6]

Enfin, nous avons également montré dans cette étude qu'au-delà d'un certain seuil l'addition de puissance LF a un effet limité sur la gravure que ce soit en terme de morphologie des structures 3D

gravées, vitesses de gravure, rugosité ou composition de surface. Ce résultat suggère l'existence d'un phénomène de saturation à haute puissance. Le régime saturé pourrait alors être lié au fait qu'on atteint un rendement de pulvérisation maximal, ou une épaisseur maximale déposée.

VI.B.3.2 Limitations de l'étude de l'addition de puissance LF

L'approche utilisée dans ces travaux pour étudier l'augmentation de l'énergie du bombardement ionique par l'ajout de puissance LF présente certaines limites, inhérentes aux procédés de gravure double fréquence. Cette section les synthétise afin de préciser le cadre d'interprétation de nos résultats.

Dans la littérature, Gans et al. montrent qu'avec des fréquences LF et HF de respectivement 2 et 27MHz, une variation de puissance LF peut modifier l'épaisseur de la gaine, ce qui peut engendrer une variation de la répartition du champ électrique dans le plasma. Leurs travaux montrent ainsi que la puissance LF peut avoir un effet significatif sur la densité du plasma. On parle alors de phénomène de couplage entre les sources HF et LF. [8]

Pour explorer ce point, nous avons réalisé des relevés de tension crête à crête (Vpp). Ces résultats sont présentés dans la Figure 154 et montrent que l'addition de 500 W de puissance LF entraine une modification significative du Vpp HF. L'incertitude associée à la mesure, liée aux fluctuations de tension pendant la gravure, est de l'ordre de 10 V. L'échelle du graphique ne permet pas de la visualiser ici.

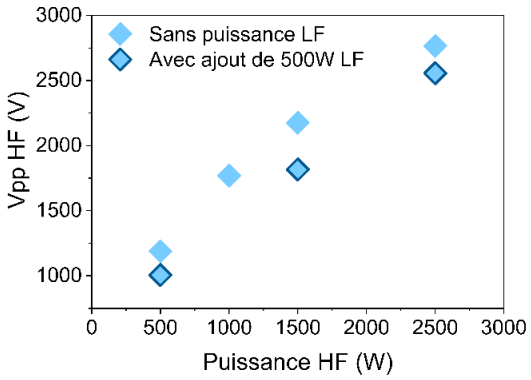


Figure 154. Relevé de la tension crête à crête de la puissance haute fréquence avant et après l'ajout de puissance LF.

Ce type d'analyse de tension crête à crête est complexe, et n'est que peu discuté dans la littérature.[9] L'analyse détaillée de ces résultats dépasse le cadre de ces travaux, toutefois, ces variations suggèrent l'existence d'un couplage HF–LF dans nos conditions expérimentales. De plus, des simulations réalisées dans des conditions proches vont dans le même sens et indiquent qu'entre 100 et 500 W de puissances LF, on observe une légère augmentation de la densité d'ions positifs et d'électrons.[6] Ainsi, un phénomène de couplage HF–LF semble présent ici. Les conclusions présentées dans cette partie doivent donc être interprétées dans ce contexte.

Toutefois, l'effet dominant de l'ajout de puissance LF reste l'augmentation de l'énergie ionique, comme appuyé par les simulations de la thèse de Pierre Ducluzaux[6], ce qui soutient fortement l'hypothèse selon laquelle les régimes de passivation observés sont principalement liés à des effets de pulvérisation.

VI.C Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié les mécanismes à l'origine du transfert de structures tridimensionnelles. Les résultats principaux sont résumés dans cette conclusion.

Dans la première partie de ce chapitre, l'étude paramétrique de la puissance HF a mis en évidence deux régimes distincts lors de la gravure de structures 3D :

- À basse puissance, une perte latérale des motifs est observée, indiquant une protection insuffisante des flancs et un comportement de gravure plus isotrope.
- À haute puissance, au contraire, un élargissement des structures est mesuré, associé à des profils plus conformes mais également plus rugueux.

L'analyse chimique de surface a révélé la présence d'une couche de passivation fluorocarbonée, dont l'épaisseur augmente avec la puissance HF. Ce résultat constitue un élément clé pour expliquer les variations morphologiques observées.

Ces observations ont permis de proposer deux hypothèses principales concernant l'origine des régimes de passivation : d'une part, une influence liée à la quantité d'espèces réactives disponibles, d'autre part, des phénomènes de pulvérisation susceptibles de libérer des sous-produits passivants.

La suite de ce chapitre a permis d'explorer plus spécifiquement l'hypothèse de la formation de la couche de passivation par des phénomènes de pulvérisation. Pour cela, l'effet de l'ajout de puissance LF a été étudié. Cet ajout a permis de reproduire les morphologies observées à haute puissance HF, suggérant que l'augmentation du bombardement ionique favorise la libération de sous-produits de gravure participant aux phénomènes de passivation.

Néanmoins, le couplage entre les sources HF et LF limite la portée de ces conclusions. Ce phénomène rappelle que les mécanismes impliqués dans la formation de la couche de passivation sont complexes et nécessitent encore d'être approfondis. En l'absence de mesures in-situ, plusieurs études ont été envisagées dans le cadre de cette thèse pour renforcer la compréhension de ce phénomène, des essais complémentaires ont notamment été réalisés dans une autre chambre de gravure disposant de sources HF et LF plus éloignées en fréquence, permettant ainsi de limiter le couplage entre les deux sources.[10] Toutefois, ces études restent à ce jour exploratoires. Elles sont discutées dans la partie suivante, en perspective de ces travaux.

VI.D Table des figures

Figure 1. Images MEB de damiers (A) et de microlentilles (B) en fonction de la puissance HF appliquée. Vue oblique (45°) et champ de vue : 10x10µm. 204
Figure 2. Rugosité RMS mesurée après gravure (T3) sur la face supérieure des marches 1 et 3 du damier 2µm en fonction de la puissance HF. 206
Figure 3. Superposition des coupes obtenues à partir des cartographies AFM 3D pour des échantillons gravés à différentes puissances HF. Le schéma des coupes d'intérêt est rappelé à gauche. 207
Figure 4. Variation de hauteur avant et après gravure des microlentilles et des marches 1 et 2 du damier 2µm en fonction de la puissance HF du procédé de gravure. Valeurs extraites de coupes AFM 3D. ..208
Figure 5. Variation de la largeur à mi-hauteur induite par la gravure pour les microlentilles et les marches 1 et 2 du damier 2µm en fonction de la puissance HF appliquée. Valeurs extraites de coupes AFM 3D. 209
Figure 6. Influence de la puissance HF sur la rugosité RMS mesurée après gravure (T3) à la surface des marches 1 et 3 des damiers 2, 5 et 10µm. Valeurs extraites de cartographies obtenues par AFM 3D. 210
Figure 7. Influence de la puissance HF sur les variations de largeurs à mi-hauteur induites par la gravure des marches 1 et 2 des damiers 2, 5 et 10µm. Valeurs extraites des coupes obtenues par AFM 3D. 211
Figure 8. Evolution de l'intensité du signal C- et F- en fonction du temps de pulvérisation pour deux échantillons de résine pour des puissances HF de 1500 (gauche) et 2500W (droite). 213
Figure 9. Temps nécessaire à la pulvérisation de la couche passivée et de la couche implantée en fonction de la puissance HF. Données extraites de de caractérisations TOF-SIMS pour des échantillons de résine. 214
Figure 10. Pourcentages atomiques obtenus par analyse XPS des échantillons gravés en fonction de la puissance HF. 215
Figure 11. Rapport F/C calculé à partir des pourcentages atomiques mesurés par XPS en fonction de la puissance HF appliquée pour des échantillons de résine et de polymère. 216
Figure 12. Schéma de mécanisme de gravure hypothétique de microlentilles en fonction de la puissance HF appliquée associées aux images MEB des microlentilles réelles. Les microlentilles sont gravées jusqu'à ouverture sur silicium (T3). 217
Figure 13. Résultats issus de simulations plasma évaluant l'impact de la variation de puissance HF (plasma CF_4, 250 sccm, p=30 mTorr, PLF=500 W) etraits de la thèse de Pierre Ducluzaux.[6] 219
Figure 14. Résultats issus de simulations plasma (plasma CF4, 250 sccm, p=30 mTorr, PHF=1000 W) évaluant l'impact de la variation de puissance LF sur la fonction de distribution en énergie normalisée des ions (nIEDF) extraits de la thèse de Pierre Ducluzaux.[6] 221
Figure 15. Images MEB de microlentilles gravées en fonction de la puissance HF appliquée. Haut : sans addition de puissance LF, bas : ajout de 500W de puissance LF. 222
Figure 16. Superposition des coupes obtenues par AFM3D de microlentilles gravées montrant les similarités entre les coupes à haute puissance HF et celles avec ajout de puissance LF. Le graphique de gauche correspond aux profils des images MEB encadrées en bleu, le graphique de droite correspond aux profils des images MEB encadrées en jaune. 223
Figure 17. Variation du diamètre à mi-hauteur d'une microlentille gravée lors de l'addition de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF appliquée. 224
Figure 18. Graphique des vitesses de gravure mesurées par ellipsométrie présentant l'effet de l'ajout de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF appliquée. Gauche : résine, droite : polymère. 225
Figure 19. Graphique de la différence de vitesse de gravure avant et après ajout de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF pour les deux matériaux d'intérêt. 226

Figure 20. Rugosité RMS extraite de cartographies AFM 2D montrant l'effet de l'ajout de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF appliquée. Gauche : résine, droite : polymère. 227
Figure 21. Graphique de la différence de rugosité RMS avant et après ajout de 500 W de puissance LF en fonction de la puissance HF pour les deux matériaux d'intérêt. 228
Figure 22. Pourcentages atomiques obtenus par analyse XPS de la résine gravée en fonction de la puissance HF. 229
Figure 23. Rapport F/C calculé à partir des pourcentages atomiques obtenus par XPS avant et après ajout de puissance LF pour la gravure de résine en fonction de la puissance HF appliquée. 230
Figure 24. Schéma illustratif simplifié de l'hypothèse de l'effet de la pulvérisation sur la passivation des flancs lors de la gravure de microlentilles. 232
Figure 25. Relevé de la tension crête à crête de la puissance haute fréquence avant et après l'ajout de puissance LF. 233
Figure 26. Épaisseurs de couches passivées et implantées déduites de caractérisations TOF-SIMS pour des échantillons de résine en fonction de la puissance HF. 238
Figure 27. Profondeur d'implantation de l'ion F+ simulée par le logiciel SRIM en fonction de l'énergie d'implantation dans une couche de résine PMMA et AZ-111.....239
Figure 28. Analyse XPS du spectre F1s en fonction de la puissance HF. Superposition de l'énergie de la contribution F-C et du pourcentage atomique associé. A gauche : analyse de la résine. A droite : analyse du polymère. 240
Figure 29. Résultats de la caractérisation TEM EDX d'une microlentille gravée (T3) par le procédé de référence. 241
Figure 30. Variation de largeur à mi-hauteur de la marche 1 lors de l'addition de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF appliquée. Gauche : damier 2µm, droite : damier 10µm. 242
Figure 31. Variation de dimension latérale causée par l'addition de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF. Valeurs reportées pour la marche 1 des damiers 2, 5 et 10µm ainsi que pour les microlentilles. 243

VI.E Références

[1] D. R. Baer, G. E. McGuire, K. Artyushkova, C. D. Easton, M. H. Engelhard, et A. G. Shard, « Introduction to topical collection: Reproducibility challenges and solutions with a focus on guides to XPS analysis », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 39, nº 2, p. 021601, mars 2021, doi: 10.1116/6.0000873.

[2] Linford, « The Reproducibility Crisis in Science as Manifested in XRay Photoelectron Spectroscopy (XPS). What's Been Done, and What's Being Done About It? », présenté à AVS 68 - Applied Surface Science Division Session - Probing Surface and Interface Structure with X-ray Photoelectron Spectroscopy: In Memory of Charles Fadley, Pittsburgh, 11 octobre 2022.

[3] Baer, « Efforts to Improve XPS Analysis Quality in an Era of Increasingly Diverse Uses and Users », présenté à AVS 68 - Applied Surface Science Poster Session, Pittsburgh, 11 octobre 2022.

[4] O. R. Bengoetxea, « Development and characterization of plasma etching processes for the dimensional control and LWR issues during High-k Metal gate stack patterning for 14FDSOI technologies », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2016. Consulté le: 23 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01285187

[5] J. Lee, H. W. Lee, et K.-H. Kwon, « Sidewall chemical analysis of plasma-etched nano-patterns using tilted X-ray photoelectron spectroscopy combined with in-situ ion sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 545, p. 148907, avr. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148907.

[6] P. Ducluzaux, « Simulation 3D de procédés de gravure par plasma réactif : application à la gravure de microlentilles en résine en chimie CF4 », thesis, Université Grenoble Alpes, 2024. Consulté le: 17 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.fr/s268464

[7] Y. Zhang, M. J. Kushner, S. Sriraman, A. Marakhtanov, J. Holland, et A. Paterson, « Control of ion energy and angular distributions in dual-frequency capacitively coupled plasmas through power ratios and phase: Consequences on etch profiles », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 33, nº 3, p. 031302, mai 2015, doi: 10.1116/1.4915248.

[8] T. Gans *et al.*, « Frequency coupling in dual frequency capacitively coupled radio-frequency plasmas », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, nº 26, p. 261502, déc. 2006, doi: 10.1063/1.2425044.

[9] M. Rudolph, « Plasma diagnostics of pulsed RF excitations onindustrial dual frequency CCP etching tool », présenté à PESM 2023 - Session : Plasma diagnostic and simulation, Grenoble, France, 19 juin 2023.

[10] X. Xu, H. Ge, S. Wang, Z. Dai, Y. Wang, et A. Zhu, « Influence of the low-frequency source parameters on the plasma characteristics in a dual frequency capacitively coupled plasma reactor: Two dimensional simulations », *Prog. Nat. Sci.*, vol. 19, nº 6, p. 677-684, juin 2009, doi: 10.1016/j.pnsc.2008.08.010.

[11] T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa, et M. Sekine, « Control of surface reactions in high-performance SiO2 etching », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 18, nº 4, p. 1897-1902, juill. 2000, doi: 10.1116/1.1305807.

[12] V. Krastev, I. Reid, C. Galassi, G. Hughes, et E. McGlynn, « Influence of C4F8/Ar/O2 plasma etching on SiO2 surface chemistry », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 16, nº 8, p. 541-547, 2005, doi: 10.1007/s10854-005-2730-5.

[13] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, et J. P. Biersack, « SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 268, nº 11, p. 1818-1823, juin 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.

[14] Z. L. Liau, B. Y. Tsaur, et J. W. Mauer, « Influence of atomic mixing and preferential sputtering on depth profiles and interfaces », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, nº 2, p. 121-127, mars 1979, doi: 10.1116/1.569883.

Annexe A : Mesures TOF-SIMS quantitatives d'épaisseurs de couches

Lors de la caractérisation TOF-SIMS des couches de passivation et implantées, les temps de pulvérisation peuvent être convertis en épaisseur de couche, comme mentionné dans le chapitre 2. La Figure 155 présente les épaisseurs de couche implantée et de passivation pour la résine en fonction de la puissance HF appliquée, obtenues par analyse des courbes TOF-SIMS. L'objectif ici est d'évaluer la fiabilité de la quantification de ces épaisseurs.

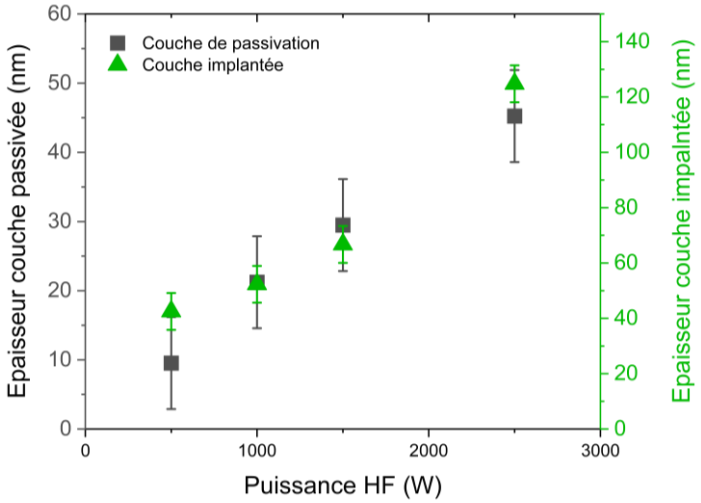


Figure 155. Épaisseurs de couches passivées et implantées déduites de caractérisations TOF-SIMS pour des échantillons de résine en fonction de la puissance HF.

D'une part, on peut comparer les épaisseurs de couche de passivation à celles reportées dans la littérature pour d'autres matériaux. L'épaisseur de la couche fluorocarbonée formée à la surface du SiO_2 après gravure C_4F_8/Ar est de l'ordre de 2 à 13 nm dans la littérature.[11],[12]. Les mesures obtenues à basse puissance HF, jusqu'à 1000 W, présentent des épaisseurs du même ordre de grandeur, elles semblent alors réalistes. L'épaisseur de la couche de passivation mesurée à 2500 W est de 60 nm, soit est 6 à 30 fois supérieure aux valeurs citées, elle semble alors largement surestimée. Une couche aussi épaisse s'apparenterait plutôt à un cas d'arrêt de gravure (*etch stop*), ce qui n'est pas le cas ici.

D'autre part, les épaisseurs de couche implantée semblent également surestimées. En effet, des mesures expérimentales pour une résine gravée dans des conditions proches des nôtres, rapportent une implantation d'environ 15nm à 1000 W de puissance HF[6], soit presque trois fois inférieure aux valeurs obtenues ici. De plus, dans la source citée, la gravure est réalisée avec 500 W de puissance LF, c'est-à-dire avec un bombardement ionique plus énergétique que dans les conditions expérimentales présentées ici. Or, un bombardement plus énergétique est généralement associé à une implantation plus profonde. Le fait que les valeurs rapportées dans cette référence soient inférieures aux nôtres renforce l'hypothèse d'une surestimation des profondeurs d'implantation dans nos mesures.
Pour commenter ces résultats, des simulations d'épaisseur de la couche implantée ont été réalisées à l'aide du logiciel SRIM (*Stopping and range of ions in matter*).[13] Ce logiciel permet d'obtenir des

graphiques de la distribution des ions en profondeur. Il est possible d'en extraire des profondeurs d'implantation en fonction de l'énergie d'implantation. La Figure 156 présente alors ces résultats. On considère ici des cibles de deux matériaux organiques provenant de la base de données SRIM : un polymère non photosensible (PMMA) et une résine photosensible (AZ-111).

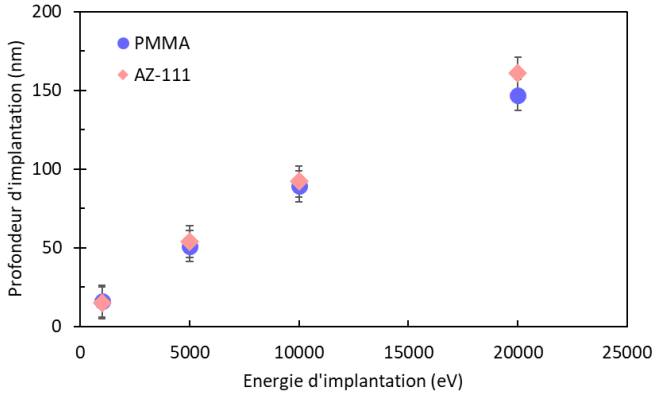


Figure 156. Profondeur d'implantation de l'ion F+ simulée par le logiciel SRIM en fonction de l'énergie d'implantation dans une couche de résine PMMA et AZ-111.

Ces résultats montrent que plus l'énergie d'implantation est importante, plus les ions F^+ sont implantés profondément. La profondeur d'implantation est influencée linéairement par l'énergie d'implantation. La nature du matériau, ici PMMA ou AZ-111, ne semble pas avoir d'influence significative sur la profondeur d'implantation. Il est intéressant de comparer nos profondeurs d'implantation mesurées par TOF-SIMS à ces valeurs simulées. À 2500 W de puissance HF, on a observé une implantation de fluor à environ 130 nm pour la résine. Si on reporte ces profondeurs d'implantation aux énergies d'implantation simulées par le logiciel SRIM, elles correspondraient à une énergie d'environ 15 keV. Or, les énergies des ions attendues dans notre cas sont plutôt être de l'ordre de 500 eV.[6] Ainsi, cette étude confirme que nos valeurs de mesures d'épaisseurs de couche d'implantation semblent surestimées.

Ces considérations montrent que les valeurs absolues présentées dans la Figure 155 sont probablement surestimées. Deux principales hypothèses peuvent expliquer cette surestimation.

D'une part, il a été mis en lumière dans la littérature que le bombardement induit par l'abrasion de l'analyse TOF-SIMS peut induire un phénomène de mélange atomique (*atomic mixing*) qui élargit artificiellement les interfaces. Les éléments sont poussés en profondeur par les ions d'abrasion incidents, pouvant conduire à une surestimation de l'épaisseur réelle des couches.[14] Cela pourrait être le cas ici, la surestimation des épaisseurs pourrait être liée à l'implantation parasite du fluor pendant l'analyse. Toutefois, des essais réalisés à basse température (-80°C) semblent écarter cette piste.

D'autre part, les épaisseurs de couches sont déduites ici en se basant sur l'hypothèse selon laquelle la vitesse de pulvérisation serait la même pour la résine non modifiée, la couche de passivation et la couche implantée. Cependant, cette hypothèse est imparfaite, la vitesse de pulvérisation pourrait être différente pour toutes ces couches. Ainsi pour ces couches, cette vitesse a pu être sous-estimée, entrainant une épaisseur de couche calculée surestimée. Cette hypothèse semble être la plus probable à ce jour.

Annexe B : Analyse XPS de l'énergie du signal F-C (spectre F1s) en fonction de la puissance HF

Les résultats de l'analyse de l'énergie du signal F-C du spectre F1s sont présentés dans la Figure 157. Ces graphiques montrent à la fois l'évolution de l'énergie de cette contribution F-C, et le pourcentage atomique de fluor commenté précédemment dans la partie VI.A.2.2. L'erreur sur le pourcentage atomique est estimée à 10%, celle sur l'énergie du pic, est estimée à 0.1eV.

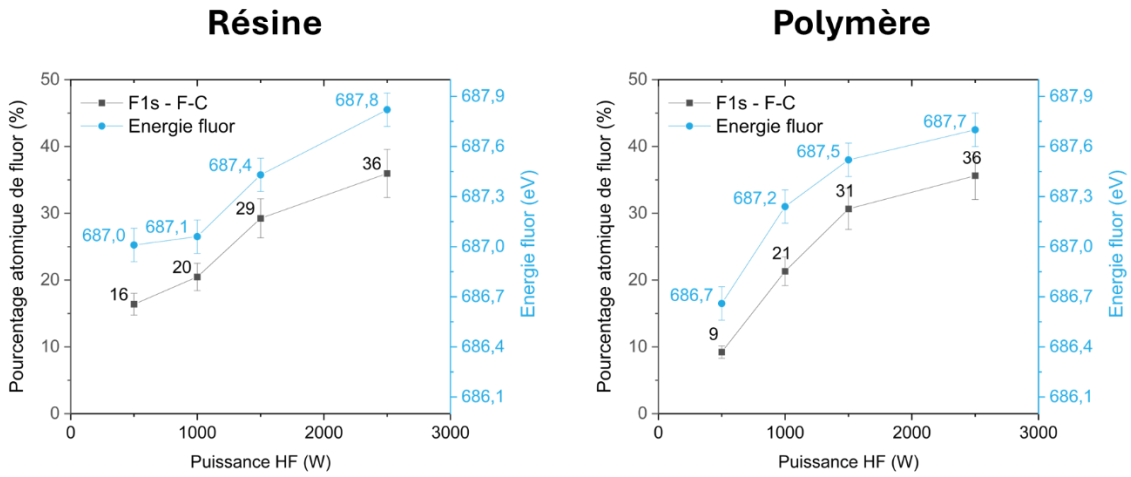


Figure 157. Analyse XPS du spectre F1s en fonction de la puissance HF. Superposition de l'énergie de la contribution F-C et du pourcentage atomique associé. A gauche : analyse de la résine. A droite : analyse du polymère.

Ces graphiques montrent une corrélation claire entre le pourcentage atomique de fluor et l'énergie du signal F-C. Les tendances globales observées sur les deux matériaux semblent très proches et montrent qu'à mesure que la puissance HF augmente, le pourcentage atomique de fluor augmente également, ainsi que l'énergie de ce dernier.

On note également qu'à basse puissance HF, ces résultats semblent montrer une légère différence de comportement entre les deux matériaux. En effet, sur ces graphiques, on observe une quantité de fluor plus importante sur l'échantillon de polymère à 500W. Elle est associée à une différence d'énergie du signal F-C de 0.3eV entre les deux matériaux. Il semblerait qu'à basse puissance, la composition de la couche de passivation soit légèrement influencée par la nature du matériau sous-jacent.

Ces résultats permettent de montrer un enrichissement de la couche en fluor avec l'augmentation de puissance HF. Ils confirment ainsi les conclusions tirées de l'analyse des pourcentages atomiques par une méthode additionnelle et renforcent la fiabilité de l'interprétation proposée.

Annexe C : Analyse TEM EDX d'une coupe de microlentille gravée

Afin de confirmer la composition des flancs des structures 3D, des analyses TEM EDX ont été réalisées. Les résultats sont présentés dans la Figure 158. La figure A présente la coupe TEM avec la définition des zones d'intérêt correspondant aux flancs de la structure et à son centre, notés respectivement objet 1 et 2. La figure B représente les spectres EDX résultant de l'analyse pour chacune de ces zones, le spectre rouge correspond à l'objet 1 et le spectre noir à l'objet 2.

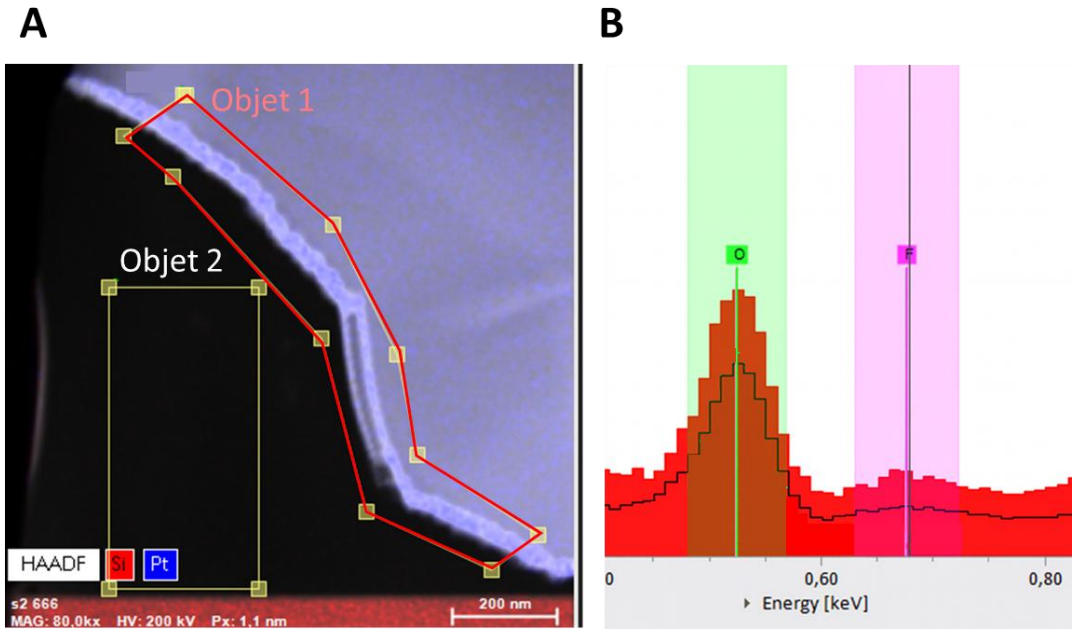


Figure 158. Résultats de la caractérisation TEM EDX d'une microlentille gravée (T3) par le procédé de référence.
A) Image TEM d'une coupe de microlentille gravée présentant les sections d'intérêt objet 1 et 2.
B) Spectres EDX résultants de l'analyse de ces deux zones. Le spectre rouge correspond à l'objet 1, le spectre noir correspond à l'objet 2.

L'image TEM de la figure A montre une bordure claire au niveau des flancs, cette bordure correspond à la frontière entre le polymère et le platine utilisé pour la métallisation de l'échantillon.
Les spectres EDX de la figure B montrent la présence d'oxygène en surface et au centre de la microlentille. La figure ne montre pas de différence significative en ce qui concerne la présence de fluor, les faibles différences observées entre l'objet 1 et 2 ne sont pas considérées comme significatives ici. Ces traces sont de faible intensité et comprises dans l'erreur de cette caractérisation.

Ainsi, ces images ne permettent pas confirmer la présence d'une couche de passivation au niveau des flancs de la structure 3D gravée. La couche de passivation pourrait avoir été altérée lors de la préparation de l'échantillon. Le même type d'analyses avaient été réalisées dans les travaux de thèse de Pierre Ducluzaux pour étudier la surface de microlentilles gravées, elles n'avaient également pas été concluantes.[6] Cela suggère que cette technique n'est pas adaptée à l'étude fine de ces échantillons.

Annexe D : Addition de puissance LF – gravure de damiers

Dans cette annexe, on considère l'influence de l'addition de puissance LF sur les dimensions latérales de la marche 1 des damiers 2 et 10 µm. Les valeurs des variations de dimensions latérales à mi-hauteur par rapport à la largeur initiale de la structure non gravée sont reportées dans la Figure 159 en fonction de la puissance HF. On note que les caractérisations AFM3D de cette partie, ainsi qu'une partie de ces extractions, ont été obtenues dans le cadre du stage de M2 de Naël Sylvestre.

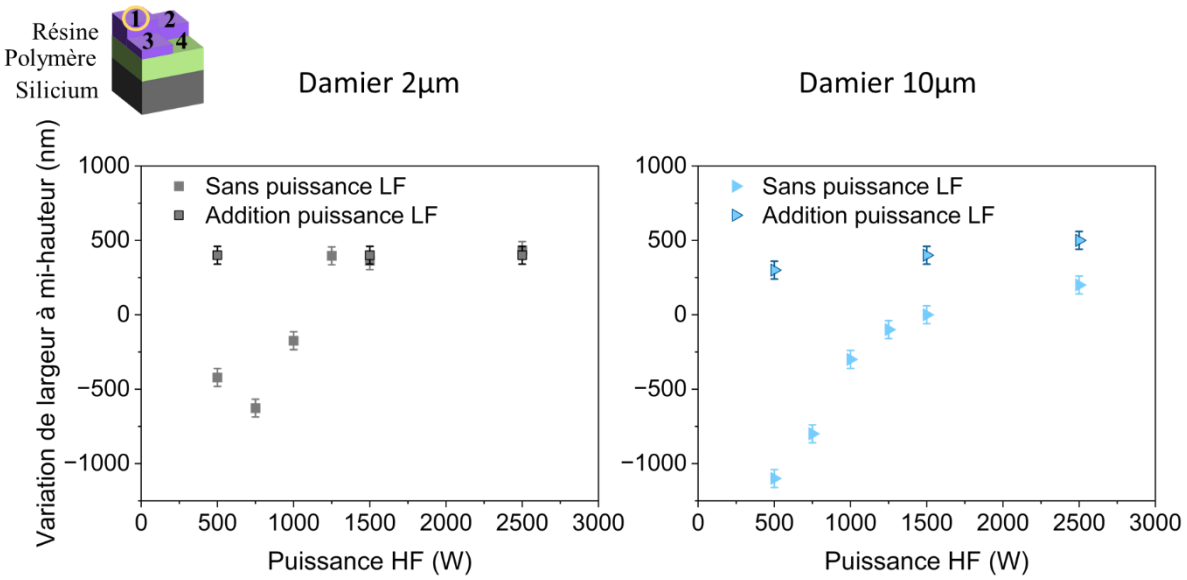


Figure 159. Variation de largeur à mi-hauteur de la marche 1 lors de l'addition de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF appliquée. Gauche : damier 2µm, droite : damier 10µm.

À basse puissance HF on observe une perte de dimension latérale. Ces graphiques montrent que pour ces procédés, l'addition de puissance LF entraine un élargissement des structures. Ces résultats montrent que pour des régimes peu saturés, à 500 W de puissance HF, l'addition de puissance LF permet de se rapprocher de valeurs mesurées à plus haute puissance HF, correspondant à des profils plus passivés. L'addition de puissance LF permet ainsi de passiver les structures gravées.
On observe également un phénomène de saturation. À partir de 1500 W de puissance HF, l'addition de puissance LF entraine pas ou peu d'élargissement.

Ces graphiques montrent des comportements identiques à l'étude de l'influence de la puissance LF sur la gravure de microlentilles. On note que l'étude de la marche 2, qui n'est pas présentée ici, montre les mêmes tendances générales. Ces résultats permettent ainsi de généraliser les observations présentées dans la partie VI.B.2.1.

Annexe E : Addition de puissance LF – mise en évidence d'un effet de saturation observé à haute puissance

Nous avons mis en lumière qu'il semble exister un seuil à partir duquel l'addition de puissance LF n'influence plus la morphologie des structures. Cet effet de saturation peut être analysé plus en détail en calculant la variation de dimension causée par l'addition de puissance

Le graphique de la Figure 160 présente la différence entre la variation de largeur après ajout de puissance LF et en l'absence de puissance LF. Ces résultats sont présentés en fonction de la puissance HF considérée pour la marche 1 des damiers 2, 5 et 10µm ainsi que pour les microlentilles. Sur ce graphique, des valeurs positives signifient que l'addition de puissance LF engendre un élargissement de la structure. Alors que des valeurs négatives montrent que l'addition de puissance LF engendre une perte de largeur.

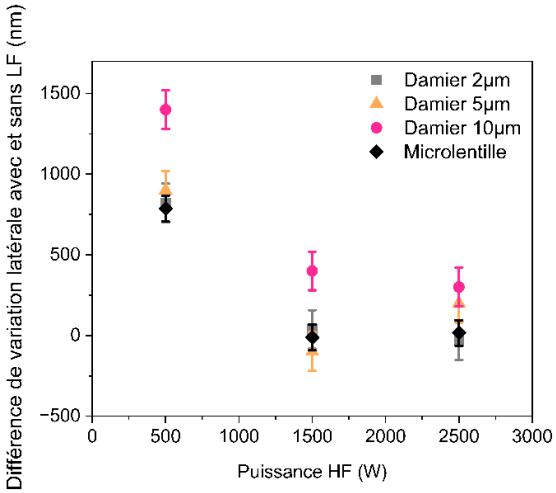


Figure 160. Variation de dimension latérale causée par l'addition de 500W de puissance LF en fonction de la puissance HF. Valeurs reportées pour la marche 1 des damiers 2, 5 et 10µm ainsi que pour les microlentilles.

Ce graphique montre que l'addition de puissance LF entraine une augmentation abrupte de la largeur de la structure à 500 W de puissance HF. Cependant, plus la puissance HF augmente, moins l'addition de puissance LF n'a d'influence sur la largeur des motifs.

On note également qu'à l'exception du damier 10 µm, on n'observe pas de différence significative entre les structures considérées. Ces résultats suggèrent une influence de la structure considérée sur l'augmentation de la largeur causée par l'addition de puissance LF. Cette différence pourrait être due aux dimensions de la structure ou à des différences entre les angles de leurs flancs. Ces différences morphologiques entre les différentes structures, et leur influence sur l'élargissement de ces derniers, ces points avaient notamment été abordées dans le chapitre 4 lors de l'étude du procédé de référence.

En résume, ce graphique appuie la piste selon laquelle il existerait un régime saturé l'addition de puissance LF n'influencerait plus l'élargissement causé par la gravure.

Conclusion et perspectives

Introduction du chapitre

Les structures tridimensionnelles sont au cœur de nombreux dispositifs, en particulier en optoélectronique. Dans ce domaine, la fidélité du profil et la qualité des surfaces influencent directement les performances des composants, leur contrôle est alors primordial. Ces structures sont généralement réalisées par lithographie dans une résine photosensible. Toutefois, ce matériau ne répondant pas toujours aux exigences des dispositifs visés, leur transfert dans une autre couche est souvent indispensable. En pratique, il est généralement assuré par une étape de gravure plasma. Cependant, cette gravure totale de structures organiques 3D reste très peu documentée dans la littérature. L'objectif de cette thèse a donc été de répondre à la problématique suivante : **Lors de la gravure plasma fluorocarbonée de structures 3D en résine dans une couche organique, quels sont les mécanismes physico-chimiques à l'origine du transfert de forme et de la génération de rugosité ?**

Pour tenter de répondre à cette problématique, cette conclusion propose une synthèse des principaux résultats obtenus. Elle présente également les perspectives à court terme et à long terme pour la poursuite de ces travaux.

Sommaire

VII. Conclusion et perspectives 245

VII.A Synthèse des travaux et perspectives à court terme 247

VII.A.1 Étude du procédé de référence 247

VII.A.1.1 Synthèse générale 247

VII.A.1.2 Perspectives à court terme 248

VII.A.2 Étude paramétrique de la gravure de structures 3D 249

VII.A.2.1 Synthèse générale 249

VII.A.2.2 Perspectives à court terme 249

VII.B Perspectives à long terme à visée applicative 251

VII.B.1 Stratégies d'optimisation du procédé 251

VII.B.1.1 Critères d'optimisation 251

VII.B.1.2 Étude préliminaire 252

VII.B.2 Transfert dans une couche d'oxyde de silicium 253

VII.C Table des figures 255

VII.D Références 256

Annexe A : Étude préliminaire de l'augmentation de la différence de fréquence entre les sources HF et LF 258

VII.A Synthèse des travaux et perspectives à court terme

Dans un premier temps on propose une synthèse générale des travaux selon les deux principaux axes d'étude considérés. Ainsi, on aborde d'abord l'étude du procédé de référence, puis l'étude paramétrique de la gravure de structures 3D.

VII.A.1 Étude du procédé de référence

Le premier axe de ce manuscrit a été dédié à l'étude du procédé de référence fluorocarboné. Pour comprendre les mécanismes physico-chimiques en jeu, il s'est décomposé en trois parties. On propose de synthétiser leurs résultats principaux, puis, de présenter les perspectives possibles à court terme.

VII.A.1.1 Synthèse générale

Tout d'abord, le chapitre 3 a proposé une étude de la gravure d'échantillons sans motifs. Les analyses XPS et FTIR ont montré que la résine et le polymère présentent une composition organique typique. On a noté des différences de composition entre les deux matériaux. L'étude des vitesses de gravure a montré une vitesse 10 % plus élevée pour la résine. La rugosité générée augmente linéairement au cours du temps de gravure, en particulier dans la résine, et est transférée dans le polymère. Elle est également influencée par l'épaisseur de résine initiale. Enfin, les analyses SIMS et XPS ont montré que la gravure induit la formation d'une couche de passivation fluorocarbonée, suivie d'une zone implantée en fluor.

- La composition des matériaux organiques influence la vitesse de gravure et la rugosité.
- La rugosité transférée dans le polymère par la gravure est corrélée à l'épaisseur initiale de résine.
- La gravure induit la formation d'une couche de passivation et d'une couche implantée.

Ensuite, l'évolution des dimensions des structures 3D gravées a été étudiée dans le chapitre 4. L'analyse a montré que la gravure entraîne deux déformations morphologiques majeures : une perte de hauteur et un élargissement latéral. Il a été montré que la perte de hauteur survient principalement pendant la gravure de la résine et qu'elle est influencée par la largeur initiale de la structure, suggérant des effets géométriques significatifs. Toutefois, les mesures de sélectivité réalisées sur des échantillons sans motifs n'ont pas permis de prédire ces pertes. Ainsi, la compréhension de ce mécanisme doit encore être affinée. Nous avons également montré que la gravure entraine un élargissement latéral, qu'on pense être lié à l'accumulation d'une couche de passivation fluorocarbonée au niveau des flancs. Son épaisseur n'est pas identique pour toutes les structures, elle semble dépendre principalement de l'environnement local.

- La gravure entraine une perte de hauteur qui semble liée à une différence de vitesse de gravure.
- La perte de hauteur est influencée par la largeur du motif, suggérant des effets géométriques.
- La gravure entraine un élargissement lié à la présence d'une couche de passivation sur les flancs.
- Cet élargissement latéral est influencé par l'environnement de gravure avoisinant.

Enfin, nous étudié la génération de rugosité lors de la gravure de structures 3D dans le chapitre 5. Deux aspects ont été analysés : la rugosité des flancs et celle des surfaces horizontales. D'une part, pour la

rugosité de flanc, l'angle de flanc semble être le paramètre prédominant. Une hypothèse reposant sur des mécanismes de striation causés par la pulvérisation ionique de la couche de passivation a été avancée. D'autre part, sur le haut des structures, la rugosité semble dépendre de l'épaisseur initiale de résine et de la proximité des bords : plus la marche est haute et éloignée d'un bord, plus la rugosité est marquée, avec l'apparition de protubérances sphériques pour les structures les plus larges.

- La morphologie de la rugosité latérale est influencée par l'angle initial des flancs.
- Plus les flancs sont verticaux, plus on observe de striation au niveau des flancs.
- La rugosité horizontale dépend de la quantité de résine initiale et de l'environnement local.

En résumé, l'étude du procédé de référence met en évidence la présence d'une couche de passivation fluorocarbonée et son rôle significatif dans l'élargissement latéral et la génération de rugosité. Ces phénomènes sont influencés par l'environnement local ainsi que par la morphologie des structures gravées : la largeur des motifs, l'angle des flancs et la quantité de résine initiale sont d'autant de paramètres qui ont une influence significative sur les mécanismes de gravure.

VII.A.1.2 Perspectives à court terme

Différents sujets d'études pourraient apporter une plus-value à ces travaux à court terme. On propose de les résumer ici.

Tout d'abord, la gravure plasma peut induire des variations de densité et des phénomènes de porosité qui n'ont pas été étudiés ici. La caractérisation de ces phénomènes, au moyen d'une microbalance à quartz ou de techniques d'ellipsométrie porosimétrique par exemple, pourrait être pertinente.[1]
De plus, l'étude des pertes de hauteur pourrait également être approfondie. Bien que l'influence du rayonnement plasma sur les pertes de hauteur a été étudié lors de cette thèse, il n'a pas permis d'expliquer les pertes mesurées. Ces résultats ont permis d'écarter l'hypothèse d'une perte de hauteur causée par un phénomène de réticulation (*cure*) exacerbé en présence de motifs. Ainsi, une approche pertinente pourrait consister à étudier l'influence éventuelle de la morphologie des structures sur les vitesses de gravure locales. La mesure de ces vitesses pourrait être réalisée à partir d'images MEB de coupes transverses (*X-SEM*) de structures 3D de morphologies variées.
Par ailleurs, une étude physique plus détaillée de la rugosité des motifs, notamment par le développement de méthodes d'analyse de rugosité spécifiques aux flancs et/ou aux surfaces courbées serait également pertinente pour affiner la compréhension des mécanismes de génération de rugosité. Ces mesures AFM pourraient être couplées à une analyse morphologique avancée, incluant par exemple des analyses par densité spectrale de puissance (PSD), permettrait de préciser et de quantifier les mécanismes de *buckling*, ainsi que leur impact sur la rugosité transférée lors de la gravure.[2], [3], [4]
Enfin, afin de mieux comprendre l'influence de l'angle d'incidence des ions sur les mécanismes de génération de rugosité, et de la découpler des effets liés à la largeur des structures et à l'environnement local, il serait pertinent d'envisager des études dédiées à la variation de l'angle des ions. Pour cela, l'utilisation de platines inclinables et/ou la mise en œuvre de conditions plasma permettant de modifier l'angle d'incidence ionique pourraient apporter des éléments de compréhension complémentaires.[5]

VII.A.2 Étude paramétrique de la gravure de structures 3D

Le deuxième axe de ce manuscrit a été dédié à une étude paramétrique du transfert de forme. À ce titre, le chapitre 6 a étudié l'influence de la puissance des sources RF sur le transfert de structures 3D.

VII.A.2.1 Synthèse générale

L'étude de la puissance HF a montré qu'à basse puissance, la gravure est isotrope, avec des pertes dimensionnelles latérales, ainsi qu'un état de surface lisse. À haute puissance HF, les profils deviennent conformes mais aussi plus rugueux, avec un élargissement latéral significatif. L'analyse chimique a révélé que l'épaisseur de la couche de passivation augmente avec la puissance HF. Ces résultats ont permis d'établir une hypothèse basée sur différents régimes de passivation. À haute puissance, l'accumulation de la couche de passivation limiterait l'érosion latérale, mais entrainerait des phénomènes de génération de rugosité significative. Alors qu'à basse puissance la couche de passivation serait trop fine, entrainant ainsi une gravure isotrope, ce qui expliquerait les pertes dimensionnelles observées et les profils lisses.

L'ajout de puissance LF a permis de reproduire les morphologies observées à haute puissance HF, appuyant l'hypothèse selon laquelle les régimes observés seraient formés par des phénomènes de pulvérisation, en permettant par exemple la libération de sous-produits de gravure participant à la passivation. Enfin, un phénomène de saturation a également été observé : au-delà d'un seuil, l'addition de puissance LF, soit l'augmentation de l'énergie ionique, n'influence plus significativement la gravure.

- La variation de puissance HF entraîne deux régimes morphologiques :
  - Basse puissance HF : gravure isotrope (pertes latérales et surfaces lisses).
  - Haute puissance HF : profils plus conformes (élargissement latéral et rugosité accrue).
- Une hypothèse de régimes de passivation a été avancée pour expliquer ces différences.
- L'étude de la puissance LF suggère que ces régimes reposent sur des phénomènes de pulvérisation favorisant la libération de sous-produits de gravure participant à la passivation.

VII.A.2.2 Perspectives à court terme

Des études complémentaires pourraient permettre d'approfondir la compréhension de ces mécanismes. Les principales pistes envisageables à court terme sont présentées dans cette section.

A. Techniques de caractérisation avancées

Tout d'abord, plusieurs techniques de caractérisations peuvent être envisagées pour renforcer l'hypothèse des régimes de passivation des flancs avancée lors de l'étude de puissance HF.

D'une part, il serait pertinent de confirmer la présence de ces régimes de passivation. En ce sens, le développement de méthodes TEM-EDX adaptées aux échantillons fragiles et non conducteurs permettraient une analyse chimique et structurale plus poussée. Des techniques dédiées à la caractérisation chimique des flancs de motifs par XPS permettraient également d'approfondir notre compréhension des mécanismes de passivation des flancs.[6] De plus, une analyse plus poussée de la couche de passivation fluorocarbonée en général pourrait offrir une compréhension approfondie des

mécanismes de gravure. Les limites du TOF-SIMS pour la mesure d'épaisseurs, mises en évidence dans ce travail de thèse, appuient l'importance du développement de techniques adaptées.

D'autre part, la compréhension de la formation de ces régimes pourrait également être améliorée. Pour cela, des mesures plasma in situ constitueraient un apport majeur. Les sondes électrostatiques RFA (*Retarding Field Analyzer*) permettraient des mesures précises de l'énergie des ions incidents et du flux ionique.[7], [8] De plus, l'utilisation d'une sonde de Langmuir, donnant accès à des mesures de densité électronique et d'énergie des électrons, pourrait également être un complément pertinent à cette étude.[9] Toutefois, l'installation de ces sondes dans des équipements visant à reproduire des conditions industrielles, comme ceux de la salle blanche du LETI, n'est souvent pas recommandée en raison des perturbations plasma qu'elles pourraient induire. D'autres techniques non intrusives pourraient être envisagées, comme les capteurs d'énergie ionique, ou IEMS (*Ion Energy Monitoring Sensors*).[10], [11] Ces dispositifs, composés d'un wafer contenant des capteurs et une mémoire non volatile, fournissent une mesure en temps réel de l'énergie des ions et du flux ionique sans perturber le plasma. Bien que ces technologies ne soient pas disponibles actuellement au LETI, leur implémentation permettrait d'affiner notre compréhension des mécanismes de gravure grâce à des mesures in situ précises compatibles à cet environnement de recherche.

B. Stratégies pour répondre à la problématique du couplage HF-LF

Bien que l'étude de la puissance LF ait permis d'appuyer le rôle de la pulvérisation dans les régimes de passivation observés lors de la variation de puissance HF. La conclusion reste limitée en raison des problématiques de couplage HF-LF qui ont été détaillées dans le chapitre 6. Cette partie est dédiée aux pistes permettant d'affiner notre compréhension de la formation des régimes de passivation.

Il a été montré dans la littérature qu'augmenter la différence de fréquences LF et HF permet de limiter le phénomène de couplage.[12] Des essais ont ainsi été réalisés dans le cadre de cette thèse avec des procédés présentant une différence entre les fréquences HF et LF plus étendue. Les résultats sont présentés dans l'annexe A. Bien qu'ils soient encourageants, ils ne suffisent pas à confirmer de manière définitive le rôle de la pulvérisation dans les régimes de passivation observés. Pour consolider cette analyse, il serait pertinent d'étudier l'effet de la variation de puissance HF à plus haute fréquence, associée à des caractérisations XPS et TOF-SIMS.

En complément de ces travaux, une autre stratégie consisterait à étudier cette gravure dans un équipement ICP. Le contrôle indépendant entre densité plasma et énergie ionique dans ces réacteurs offre un environnement idéal pour dissocier l'influence de la densité d'espèces actives de celle des phénomènes de pulvérisation. Toutefois, la définition d'un point de fonctionnement équivalent entre CCP et ICP est une limitation majeure de cette approche. Les différences intrinsèques entre ces réacteurs, notamment en termes de densité et d'énergie ionique, rendent l'établissement d'un point de fonctionnement équivalent complexe et nécessiterait un effort expérimental conséquent.

VII.B Perspectives à long terme à visée applicative

Cette thèse a permis d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert de structures organiques par gravure plasma fluorocarbonée. L'objectif premier de ce manuscrit a été d'étudier les mécanismes physico-chimiques en jeu. Toutefois, ces travaux s'inscrivent dans un contexte industriel fort, comme présenté au chapitre 1, pour lequel l'enjeu principal et prioritaire n'est pas toujours la compréhension du procédé. Ainsi, cette partie propose une synthèse des perspectives envisageables à long terme dans une optique industrielle et applicative.

VII.B.1 Stratégies d'optimisation du procédé

Tout d'abord, les applications industrielles nécessitent le développement d'un procédé optimisé. Cette partie est dédiée aux stratégies d'optimisation. En s'appuyant sur les enseignements tirés de ces travaux de thèse, des essais d'optimisation préliminaires ont été menés afin de préparer le développement d'un procédé répondant aux contraintes applicatives.

VII.B.1.1 Critères d'optimisation

Dans un premier temps on considère les critères d'optimisation. En effet, nous avons montré dans le chapitre 1 que les paramètres morphologiques des structures 3D peuvent influencer les performances des dispositifs visés. Pour les microlentilles, la hauteur et la largeur contrôlent le plan focal, alors que la rugosité peut limiter l'efficacité de la collection lumineuse. Pour les structures multi-hauteurs, le contrôle précis de la hauteur et la bonne définition des motifs, pouvant être dégradée par la rugosité, sont des paramètres clés pour la sélection de longueurs d'onde précises.

Deux paramètres doivent donc être maîtrisés pour assurer le bon fonctionnement des dispositifs :

- La morphologie : dimensions latérales et verticales.
- La rugosité : horizontale (haut des motifs) et verticale (flancs).

On propose de synthétiser les paramètres plasma susceptibles d'influencer ces grandeurs.

Nous avons montré que la gravure peut entraîner des variations latérales significatives ainsi que des pertes de hauteur. Pour ces dernières, aucun paramètre de gravure n'a pu être identifié pour les limiter. Ce point reste donc à explorer, comme discuté dans la partie I.B. Dans l'attente d'une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de ces pertes, la dimension verticale peut être ajustée en augmentant la taille initiale des structures lors de l'étape de lithographie.[13] Cette approche revient à introduire une stratégie de pré-compensation du biais de gravure, reposant sur une logique proche de celle de l'OPC (*Optical Proximity Correction*).Pour les variations de dimensions latérales, nous avons montré qu'elles sont étroitement liées à la passivation des flancs. La passivation doit être suffisante pour limiter l'érosion latérale des motifs au cours du transfert et assurer un transfert de forme fidèle. Les études présentées ont également mis en évidence que, pour une structure donnée, la rugosité est faible lorsque les conditions plasma limitent l'épaisseur de la couche de passivation, dans des conditions de forte polymérisation elle devient significative.

L'ensemble de ces résultats souligne la nécessité de réaliser un compromis entre la conservation des dimensions latérales et la maîtrise de la rugosité. À titre d'exemple, l'optimisation de la rugosité encourage le choix de conditions de faible polymérisation, associées à de faibles puissances HF, alors que la préservation des dimensions latérales encourage plutôt à privilégier des conditions de forte polymérisation, associées à de fortes puissances HF, mais entrainant une rugosité plus marquée.

VII.B.1.2 Étude préliminaire

Une étude préliminaire d'optimisation a été réalisé dans l'objectif d'identifier cette fenêtre de procédé. La gravure a été réalisée à haute température de sorte à minimiser la rugosité. Pour éviter des pertes latérales, des conditions polymérisantes ont également été employées. Les images MEB des microlentilles et des coupes AFM 3D obtenues après gravure sont compilées dans la Figure 161, elles comparent ce test d'optimisation au procédé de référence.

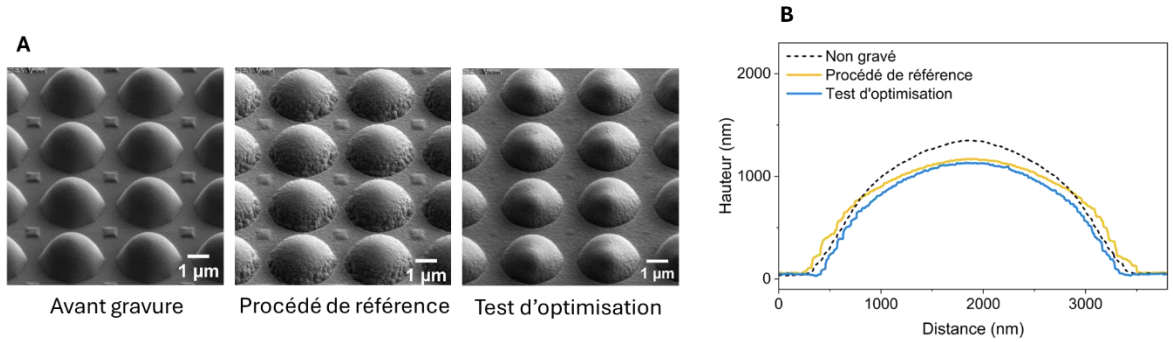


Figure 161. Comparaison entre le procédé de référence et le test d'optimisation de la gravure de microlentilles.
A. Images MEB de microlentilles avant et après gravure. Vue oblique (45°) et champ de vision de 10x10µm.
B. Superpositions de coupes AFM 3D de microlentilles avant et après gravure.

Ces images et ces coupes montrent une meilleure conservation du profil et une rugosité limitée au pied des structures, toutefois la perte de hauteur causée par la gravure reste significative.

Idéalement, cette optimisation devrait également intégrer les enjeux environnementaux actuels.[14] À ce titre, des pistes de réduction de l'empreinte de ce procédé ont été explorées au cours d'un stage de fin d'étude réalisé par Naël Sylvestre en parallèle de cette thèse.[15] En se basant sur les recommandations de la littérature scientifique, l'objectif principal a été de réduire l'utilisation du réactif CF_4, en raison de son fort potentiel de réchauffement climatique.[14], [16] Deux approches ont été évaluées : substituer le CF_4 par du CH_2F_2 ou CHF_3, ou réduire sa quantité par dilution d'argon. Les essais de substitution ont entrainé des phénomènes de délamination en bord de plaque, probablement liés au dépôt d'une couche de passivation trop épaisse, en raison du fort pouvoir polymérisant de ces réactifs. L'approche de la dilution a entrainé une génération de rugosité significative, probablement due à l'augmentation de l'efficacité de la pulvérisation ionique.

Bien que ces essais n'aient pas permis d'identifier un procédé optimisé, ces résultats permettent d'identifier les principaux enjeux de ce développement. Ils mettent en lumière que le contrôle fin de la polymérisation et de l'énergie ionique sont les axes prioritaires de ce développement. On note également que le contrôle des pertes verticales reste un enjeu majeur de cette optimisation.

VII.B.2 Transfert dans une couche d'oxyde de silicium

Le transfert de structures 3D dans une couche de polymère a constitué le cœur de ce travail de thèse. Toutefois, comme il existe un lien direct entre l'indice optique et l'application visée, d'autres matériaux de transfert sont également pertinents. À ce titre, les matériaux inorganiques sont largement employés dans de nombreuses applications optoélectroniques.[17], [18], [19], [20] Ainsi, des essais préliminaires visant à explorer le transfert de structures 3D vers une couche d'oxyde de silicium, à base d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), ont été menés dans le cadre de cette thèse.

Pour identifier les tendances générales de la gravure dans ce matériau, une étude paramétrique de variation de puissance HF a été réalisée. Les mesures de vitesse de gravure ont permis d'évaluer l'influence de la puissance HF sur la sélectivité de gravure entre la résine et l'oxyde, les résultats sont compilés dans la Figure 162. Ces résultats ont été obtenus à partir de mesures ellipsométriques sur des échantillons plans sans motifs.

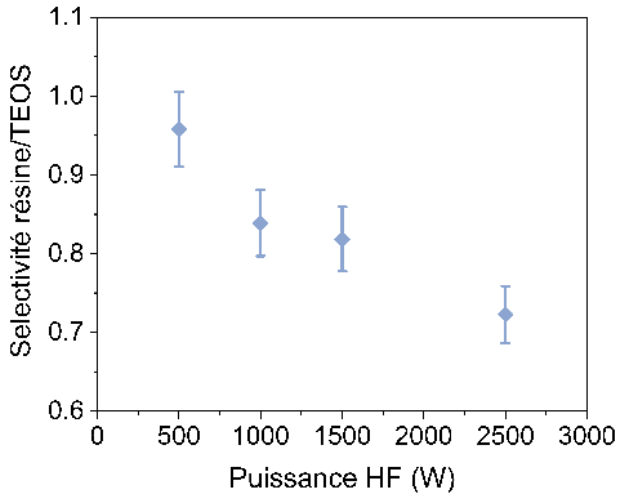


Figure 162. Influence de la puissance HF sur la sélectivité résine/oxyde calculée à partir de mesures ellipsométriques.

Ce graphique montre que la puissance HF influence fortement la sélectivité. Elle diminue lorsque la puissance augmente : elle se rapproche de 1 à basse puissance, et atteint environ 0,7 à haute puissance. La puissance n'impacte donc pas de manière équivalente les vitesses de gravure des deux matériaux contrairement à l'étude de la gravure de matériaux organiques.

Ces résultats suggèrent que la gravure pourrait entrainer des variations de hauteur significatives en fonction de la puissance HF appliquée. À basse puissance, la sélectivité étant de l'ordre de 1, on s'attend à une perte de hauteur peu marquée, voire à une conservation de la hauteur. À haute puissance, la sélectivité résine/oxyde est très inférieure à 1. Dans ce cas, l'oxyde est gravé plus rapidement que la résine, ce qui pourrait entrainer un gain de hauteur.

Pour compléter cette étude préliminaire, l'influence de la puissance HF sur la gravure de microlentilles en oxyde a été évaluée. Les images MEB correspondantes sont présentées dans la Figure 163 pour des microlentilles gravées jusqu'à ouverture sur silicium entre les microlentilles (T3). Le temps de gravure a été estimé à partir des mesures ellipsométriques réalisés sur des échantillons sans motifs.

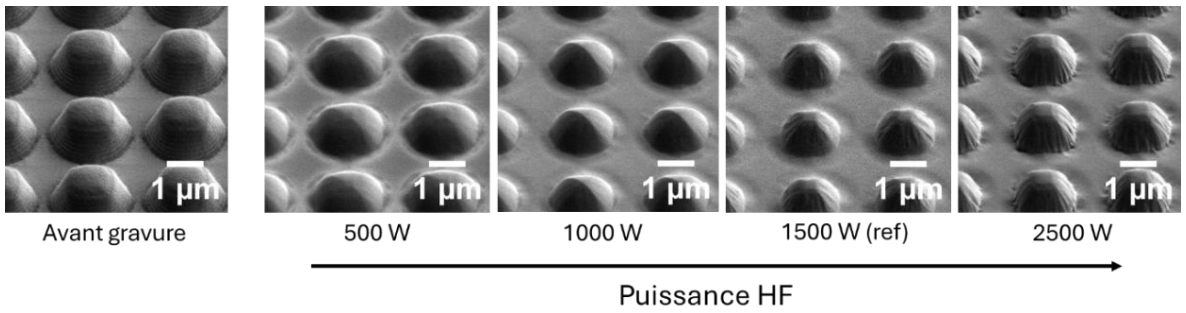


Figure 163. Images MEB de l'influence de la puissance HF sur la gravure de microlentilles en oxyde.
Les microlentilles sont gravées jusqu'à ouverture sur silicium entre les microlentilles (T3).
Paramètres du MEB : tension 600V, courant 50µA, field of view : 10x10µ et angle de vue : 45°.

Ces images mettent en évidence l'influence de la puissance HF sur la morphologie des structures. À haute puissance, des striations marquées apparaissent sur les flancs et les pertes latérales sont significatives. À basse puissance, en revanche, les microlentilles présentent un profil plus aplati et des stries nettement moins prononcées.

Les structures semblent présenter des pertes de hauteur plus importantes à basse puissance qu'à haute puissance. À basse puissance la microlentille apparait aplatie alors qu'à haute puissance elle semble présenter une hauteur proche de la hauteur initiale. Ce résultat ne suit pas parfaitement le comportement attendu à partir des mesures de vitesses de gravure sur échantillons sans motifs. Ces résultats suggèrent que la sélectivité mesurée sur des échantillons sans motifs ne permet pas de prédire efficacement la perte de hauteur mesurée, ce phénomène avait déjà été observé lors de l'étude des pertes de hauteur dans une couche de polymère. L'interprétation de ces résultats, ainsi que leur analyse fine, nécessite des analyses chimiques et morphologiques plus poussées. Ces analyses pourraient participer à établir de nouvelles hypothèses de mécanismes pour expliquer la perte de hauteur observée lors de la gravure dans une couche organique.

Bien que la compréhension des mécanismes de transfert dans une couche inorganique dépasse le cadre de ce manuscrit, ces résultats mettent en lumière la complexité de la compréhension fine de ce transfert. Cette étude préliminaire a constitué le point de départ de nouveaux travaux, qui ont d'abord été approfondis dans le cadre d'un stage, puis d'une thèse, menée par Thalia Pandelides.[21]

VII.C Table des figures

Figure 1. Comparaison entre le procédé de référence et le test d'optimisation de la gravure de microlentilles. 252
Figure 2. Influence de la puissance HF sur la sélectivité résine/oxyde calculée à partir de mesures ellipsométriques. 253
Figure 3. Images MEB de l'influence de la puissance HF sur la gravure de microlentilles en oxyde. 254
Figure 4. Tableau comparatif des paramètres du procédé de l'équipement de référence (TEL) et de l'équipement LAM. 258
Figure 5. Images MEB de microlentilles gravées avant et après ajout de puissance LF pour l'équipement de référence (TEL) et pour l'équipement LAM. Les microlentilles sont gravées jusqu'à ouverture sur silicium entre les microlentilles (T3). Vue oblique (45°) et champ de vision de 10x10µm. 258

VII.D Références

[1] N. Posseme, « Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS », phdthesis, Université de Grenoble, 2005. Consulté le: 16 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-00685803

[2] T.-C. Lin, R. L. Bruce, G. S. Oehrlein, R. J. Phaneuf, et H.-C. Kan, « Direct and quantitative evidence for buckling instability as a mechanism for roughening of polymer during plasma etching », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, nº 23, 2012, doi: 10.1063/1.4718940.

[3] Y. Gong, S. Misture, P. Gao, et N. Mellott, « Surface Roughness Measurements Using Power Spectrum Density Analysis with Enhanced Spatial Correlation Length », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b06635.

[4] V. Rutigliani *et al.*, « Setting up a proper power spectral density (PSD) and autocorrelation analysis for material and process characterization », in *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXXII*, O. Adan et V. A. Ukraintsev, Éd., San Jose, United States: SPIE, mars 2018, p. 54. doi: 10.1117/12.2297264.

[5] W. Guo et H. H. Sawin, « Etching of SiO2 in C4F8/Ar plasmas. II. Simulation of surface roughening and local polymerization », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 28, nº 2, p. 259-270, mars 2010, doi: 10.1116/1.3290766.

[6] J. Lee, H. W. Lee, et K.-H. Kwon, « Sidewall chemical analysis of plasma-etched nano-patterns using tilted X-ray photoelectron spectroscopy combined with in-situ ion sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 545, p. 148907, avr. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148907.

[7] « Semion RFEA », Impedans. Consulté le: 7 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.impedans.com/semion-rfea-system/

[8] D. Gahan, B. Dolinaj, C. Hayden, et M. B. Hopkins, « Retarding Field Analyzer for Ion Energy Distribution Measurement Through a Radio-Frequency or Pulsed Biased Sheath », *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, nº S1, p. S643-S648, 2009, doi: 10.1002/ppap.200931607.

[9] « Langmuir Probe », Impedans. Consulté le: 7 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.impedans.com/langmuir-probe/

[10] C. Han, Y. Koo, J. Kim, K. Choi, et S. Hong, « Wafer Type Ion Energy Monitoring Sensor for Plasma Diagnosis », *Sensors*, vol. 23, nº 5, p. 2410, janv. 2023, doi: 10.3390/s23052410.

[11] H. Park *et al.*, « Development of Wafer-Type Plasma Monitoring Sensor with Automated Robot Arm Transfer Capability for Two-Dimensional In Situ Processing Plasma Diagnosis », *Sensors*, vol. 24, nº 6, p. 1786, janv. 2024, doi: 10.3390/s24061786.

[12] X. Xu, H. Ge, S. Wang, Z. Dai, Y. Wang, et A. Zhu, « Influence of the low-frequency source parameters on the plasma characteristics in a dual frequency capacitively coupled plasma reactor: Two dimensional simulations », *Prog. Nat. Sci.*, vol. 19, nº 6, p. 677-684, juin 2009, doi: 10.1016/j.pnsc.2008.08.010.

[13] R. Dawant, S. Ecoffey, et D. Drouin, « Multiple material stack grayscale patterning using electron-beam lithography and a single plasma etching step », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 40, nº 6, p. 062603, déc. 2022, doi: 10.1116/6.0002116.

[14] K. Filippidou, P. Bézard, I.-Y. Liu, C. Rolin, F. Lazzarino, et L.-Å. Ragnarsson, « Where to apply sustainability optimizations in process flows? », in *Advanced Etch Technology and Process Integration for Nanopatterning XIII*, E. Altamirano-Sánchez et N. Mohanty, Éd., San Jose, United States: SPIE, avr. 2024, p. 46. doi: 10.1117/12.3012753.

[15] N. Sylvestre, « Mémoire de stage - Etude du transfert de structures tridimensionnelles pour application optoélectronique », Grenoble, France, 2024.

[16] M. Renaud, A. Sarrazin, J. Lopes-Barbosa, Y. Rivoira, I. Servin, et F. Boulard, « Life cycle assessment of etching processes for FDSOI transistors technologies », in *Advanced Etch Technology and Process Integration for Nanopatterning XIII*, E. Altamirano-Sánchez et N. Mohanty, Éd., San Jose, United States: SPIE, avr. 2024, p. 45. doi: 10.1117/12.3009969.

[17] M. Khizar, Z. Y. Fan, K. H. Kim, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, « Nitride deep-ultraviolet light-emitting diodes with microlens array », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, nº 17, Art. nº 17, 2005, doi: 10.1063/1.1914960.
[18] T. N. Oder, J. Shakya, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, « Nitride microlens arrays for blue and ultraviolet wavelength applications », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, nº 21, p. 3692-3694, 2003, doi: 10.1063/1.1579872.
[19] M. Severi et P. Mottier, « Etching selectivity control during resist pattern transfer into silica for the fabrication of microlenses with reduced spherical aberration », *Opt. Eng.*, vol. 38, nº 1, Art. nº 1, 1999, doi: 10.1117/1.602069.
[20] T. Knieling, M. Shafi, W. Lang, et W. Benecke, « Microlens array production in a microtechnological dry etch and reflow process for display applications », *J. Eur. Opt. Soc.*, vol. 7, 2012, doi: 10.2971/jeos.2012.12007.
[21] T. Pandelides, « Etude des mécanismes de transfert de structures 3D dans une couche inorganique pour l'optoélectronique », Université Grenoble Alpes, 2028. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.fr/s421056

Annexe A : Étude préliminaire de l'augmentation de la différence de fréquence entre les sources HF et LF

Cette partie vise à explorer l'effet de l'addition de puissance LF en limitant les phénomènes de couplage. L'approche choisie pour cette étude a été d'augmenter la différence de fréquence entre les deux sources.

Pour cela, les échantillons ont été gravés dans un réacteur Flex FL de l'équipementier LAM. Cet équipement offre la possibilité d'utiliser trois sources de fréquences respectives de 60, 27 et 2MHz, on utilise ici uniquement les sources de 60 MHz et 2 MHz qu'on appelle respectivement source HF et LF. Les paramètres des procédés étudiés sont synthétisés dans le tableau de la Figure 164. Certains paramètres, comme la température du substrat et la puissance LF ajoutée, ont été déterminés à partir des paramètres d'utilisation standard de l'équipement.

Équipement	*Fréquences HF et LF (MHz)*	*Puissance HF (W)*	*Puissance LF ajoutée (W)*	*Pression (mT)*	*Flux CF4 (sccm)*	*Température substrat (°C)*
Équipement de référence (TEL)	13 et 40	1500	+ 500	40	250	10
Équipement LAM	2 et 60	1400	+ 300	40	250	30

Figure 164. Tableau comparatif des paramètres du procédé de l'équipement de référence (TEL) et de l'équipement LAM.

Les images de microlentilles obtenues par MEB pour ces deux équipements avant et après addition de puissance LF sont reportées dans la Figure 165.

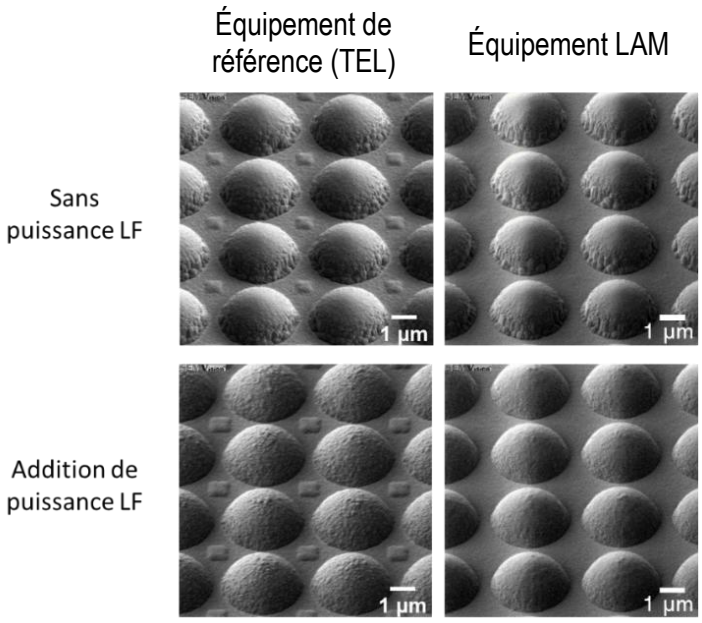


Figure 165. Images MEB de microlentilles gravées avant et après ajout de puissance LF pour l'équipement de référence (TEL) et pour l'équipement LAM. Les microlentilles sont gravées jusqu'à ouverture sur silicium entre les microlentilles (T3). Vue oblique (45°) et champ de vision de 10x10µm.

Ces images montrent que le procédé de gravure sans puissance LF présente des tendances similaires sur les deux équipements avec une rugosité de flanc concentrée sur la seconde moitié de la microlentille. Toutefois, cette rugosité est bien plus faible pour l'équipement LAM, cela pourrait être dû à la haute température du substrat, trois fois supérieure par rapport à l'équipement de référence (TEL).

Lors de l'ajout de puissance LF, les microlentilles gravées à l'aide de ces deux équipements présentent des profils de rugosité homogène. Ces résultats suggèrent qu'en augmentant la différence de fréquence entre la puissance HF et LF, soit en réduisant le couplage des sources, l'addition de puissance LF permet de reproduire des comportements observés à haute puissance HF. Toutefois, les différences de rugosité limitent cette conclusion.

Ces résultats ne permettent pas de valider de manière certaine l'hypothèse selon laquelle les différents régimes de passivation seraient principalement liés à des phénomènes de pulvérisation, toutefois, ils ne la réfutent pas. Ces résultats appuient ainsi cette piste.

Bien que ces premiers résultats soient encourageants, ils ne suffisent pas à confirmer de manière définitive le rôle de la pulvérisation dans les régimes de passivation observés. Pour consolider cette analyse, il serait pertinent de confirmer un impact similaire de la puissance LF avec une plus faible puissance HF à plus haute fréquence, associée à des caractérisations XPS et TOF-SIMS.

Abstract

Étude des mécanismes de transfert de structures 3D pour applications optoélectroniques.

Les structures tridimensionnelles sont au cœur de nombreux dispositifs, notamment en optoélectronique. Dans ce domaine, la fidélité du profil et la qualité des surfaces peuvent influencer les performances des composants, leur contrôle est alors particulièrement critique. Ces structures sont généralement obtenues par lithographie dans une résine photosensible. Toutefois, cette couche ne répond pas toujours aux exigences des dispositifs finaux, rendant indispensable leur transfert dans un autre matériau, le plus souvent au moyen d'une étape de gravure plasma. Malgré son importance, à ce jour, la gravure totale de motifs 3D reste peu documentée dans la littérature. Cette thèse est ainsi consacrée à l'étude de la gravure plasma de microlentilles et de damiers multi-hauteurs réalisés par photolithographie grayscale dans une couche organique.

Une analyse détaillée du procédé de référence a été menée, à la fois pour des échantillons plans et pour des motifs 3D, en combinant diverses techniques de caractérisation telles que l'ellipsométrie, l'XPS, le TOF-SIMS, l'AFM, le MEB et l'AFM 3D. Ces analyses ont permis d'étudier les mécanismes de génération de rugosité et les déformations morphologiques induites par la gravure. Par ailleurs, une étude paramétrique de la puissance RF a révélé l'existence probable de régimes de passivation. Les résultats suggèrent que la pulvérisation ionique jouerait un rôle majeur dans le développement de ces régimes.

Ce manuscrit contribue à améliorer la compréhension des mécanismes de gravure plasma de structures 3D. Il ouvre également de nouvelles perspectives pour l'optimisation du procédé. De plus, afin de permettre la fabrication de dispositifs couvrant d'autres gammes de longueurs d'onde, des essais de transfert de microlentilles dans une couche d'oxyde ont également été initiés.

Study of the transfer mechanisms of 3D structures for optoelectronic applications.

Three-dimensional structures are at the core of many devices, particularly in optoelectronics. In this field, profile fidelity and surface quality can significantly impact component performance, making their control especially critical. These structures are generally produced by lithography using a photosensitive resist. However, this layer does not always meet the requirements of the target devices. Hence, their transfer into another material is necessary and most often carried out through a plasma etching step. Despite its importance, the complete etching of 3D patterns remains scarcely documented in the literature. This thesis is therefore dedicated to the study of plasma etching of microlenses and multi-height structures fabricated by grayscale photolithography in an organic layer.

A detailed analysis of the reference process was carried out, both on planar samples and on 3D patterns, by combining various characterization techniques such as ellipsometry, XPS, TOF-SIMS, AFM, SEM and 3D-AFM. These analyses enabled the study of the mechanisms responsible for roughness generation and morphological deformations induced by the etching process. In addition, a parametric study of the RF power highlighted the probable existence of passivation regimes. Results suggest that ion sputtering plays a significant role in their development.

This manuscript contributes to improving the understanding of plasma-etching mechanisms for 3D structures. It also opens new perspectives for process optimization. Furthermore, to enable the fabrication of devices operating at different wavelength ranges, preliminary experiments on transferring microlenses into an oxide layer have also been initiated.