

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

## MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master II

En Génie des Procédés  
Option : Génie des Procédés des matériaux

Thème

# Techniques d'élaboration et de caractérisations des réseaux de nanocylindres d'or

Préparé par :

AZIL Karima  
KHALED Leila

Encadré par :

Mr: F.KESSI

Soutenu le : 10/09/2020.

Devant le jury :

Président Mr. K. BELHAMEL Professeur (UAMB)

Examineur Mr. H. DJIDJELLI Professeur (UAMB)

Année Universitaire : 2019/2020

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes parents qui m'ont soutenu et encouragé durant toute ma vie ;*

*Ma famille et mes amis ;*

*Mes camarades, pour leurs aides et leurs soutiens au cours de la  
réalisation de ce modeste travail ;*

*Toute la promotion GPM2020.*

***KHALED Leila***

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes parents qui m'ont soutenu et encouragé durant toute ma vie ;*

*Ma famille et mes amis ;*

*Mes camarades, pour leurs aides et leurs soutiens au cours de la  
réalisation de ce modeste travail ;*

*Toute la promotion GPM2020.*

***AZIL Karima***

## **Remerciements**

*Nous remercions DIEU tout puissant de nous avoir donné la force, la santé, le courage et la patience de pouvoir accomplir ce travail ;  
Un grand merci à toutes nos familles, surtout nos parents, pour leurs encouragements et leurs suivis, avec patience, du déroulement de notre projet ;*

*Nous tenons à remercier vivement notre promoteur Mr. KESSI Ferhat d'avoir accepté de nous guider tout au long de ce travail ;*

*Nous tenons également à remercier le président et les membres de jury pour avoir accepté d'évaluer noter travail ;*

*On remercie Mr. Pierre-Michel ADAM et Mr. Renault BACHELOT, du Laboratoire LNIO de l'Université Technologique de Troyes, pour leur contribution à l'élaboration et la caractérisation par MEB des échantillons. On les remercie également de nous avoir donné la permission d'exploiter les résultats ;*

*Enfin, nos sincères remerciements s'adressent à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Sommaire

<b>Sommaire.....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>4</b>
<b>Chapitre 1 : Systèmes métalliques massifs et confinés.....</b>	<b>6</b>
1. Introduction générale.....	6
2. Nanoscience et nanotechnologie.....	6
3. Généralités sur les nanomatériaux.....	7
3.1.Définition des nanomatériaux.....	7
3.2.Principaux phénomènes physiques, propriétés et applications.....	9
3.2.1. Prédominance des surfaces et interfaces.....	9
3.2.2. Effets quantiques.....	10
4. Propriétés des métaux nobles massifs et confinés.....	12
4.1.Les métaux nobles massifs.....	12
4.1.1. Présentation des métaux nobles.....	12
4.1.2. Structure électronique.....	12
4.1.3. Structure cristalline.....	13
4.1.4. Résistance à la corrosion.....	14
4.1.5. Propriétés optiques.....	15
4.1.6. Conduction thermique et électrique.....	16
4.2.Les métaux nobles confinés.....	16
4.2.1. Propriétés thermodynamiques.....	16
4.2.2. Propriétés électroniques.....	17
4.2.3. Propriétés structurelles.....	17
4.2.4. Propriétés magnétiques.....	18
4.2.5. Propriétés optiques.....	18
5. Systèmes ordonnés de nanoparticules métalliques.....	20
5.1.Généralités .....	20
5.2.Méthodes de fabrication.....	21
<b>Chapitre 2 : Microscope électronique à balayage.....</b>	<b>25</b>
1. Introduction.....	25

---

2. De la microscopie photonique à la microscopie électronique.....	26
3. Les interactions électrons-matière.....	27
3.1.Les électrons rétrodiffusés.....	29
3.2.Les électrons secondaires.....	29
3.3.Volume d'interaction.....	30
4. Principe et descriptif du MEB.....	31
5. Les différents canons à électrons et leurs performances.....	34
5.1.Canon à émission thermo-électronique ou thermo-ionique.....	34
5.2.Canon à émission à émission de champ avec cathode froide.....	35
5.3.Canon à émission de champ assisté thermiquement ou à émission Schottky.....	36
5.4.Bilan des différentes sources d'électrons.....	37
6. Le système d'optique, ses aberrations, la taille de sonde et résolution.....	38
6.1.Les éléments d'optique.....	38
6.2.Les aberrations.....	39
6.3.Taille de la sonde.....	40
6.4.Résolution.....	41
6.5.Profondeur de champ.....	42
7. Les détecteurs d'électrons secondaires.....	43
8. Le système de pompage.....	44
<b>Chapitre 3 : La lithographie électronique.....</b>	<b>46</b>
1. Introduction.....	46
2. Principe de la lithographie.....	47
2.1.Dépôt de la résine.....	48
2.2.Reproduction du motif dans la résine.....	48
2.3.Développement.....	48
2.4.Transfert du motif.....	48
3. La lithographie électronique.....	49
3.1.Choix de la lithographie électronique.....	49
3.2.Configuration de base.....	50
3.3.Génération du faisceau d'électrons.....	51
3.4.Exposition du motif.....	52
3.4.1. Les bobines de déflexion.....	52
3.4.2. L'escamoteur de faisceau.....	52

---

3.4.3. La platine porte-échantillon.....	53
3.4.4. Balayage du faisceau.....	53
3.4.5. Fonctionnement du système d'exposition.....	54
3.4.5.1.Préparation des motifs.....	55
3.4.5.2.Préparation de l'exposition.....	55
3.4.5.3.Exécution de l'exposition.....	58
3.5.Résines et développement.....	59
3.5.1. Les résines.....	59
3.5.2. Propriétés caractérisant la résine pour la lithographie.....	60
3.5.3. La résine PMMA.....	60
3.5.4. Les effets de proximité.....	62
<b>Chapitre 4 : Application : réseaux de nanocylindres d'or.....</b>	<b>63</b>
1. Introduction.....	63
2. Procédure générale.....	63
3. Choix du substrat et dépôt de la résine.....	64
4. Recuit de la résine.....	66
5. Exposition au faisceau d'électrons.....	67
5.1.Description du système de lithographie utilisé.....	67
5.2.Le module du pilotage du faisceau.....	69
5.3.Réglages du faisceau.....	69
5.4.Méthode et paramètres d'insolation.....	70
6. Développement.....	73
7. Transfer du motif.....	74
7.1.Dépôt métallique.....	74
7.2.Dissolution de la résine.....	76
8. Images MEB, résultats et interprétations.....	76
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>80</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>81</b>
<b>Listes des tableaux et des figures.....</b>	<b>86</b>

## Introduction générale

Les nanosciences et les nanotechnologies est une nouvelle branche de la recherche qui a émergé ces trente dernières années, grâce aux avancées technologiques. En particulier, les progrès gigantesques réalisés en termes de microscopie ont permis aux physiciens et aux chimistes de commencer à appréhender le nano-monde. A l'heure actuelle, de nouveaux matériaux nanostructurés, présentant des propriétés toujours plus originales et fascinantes, apparaissent à un rythme de plus en plus rapide. Afin d'intégrer ces nanomatériaux dans les applications futurs, il est nécessaire de développer à la fois des méthodes d'élaboration et des outils de caractérisation, pour les fabriquer à moindre coût et comprendre les phénomènes qui les gouvernent. Parmi ces nanomatériaux, les nanocomposites plasmoniques font partie des plus prometteurs. En effet, ces derniers, qui découlent de l'incorporation de nanoparticules métalliques de métaux nobles dans une matrice, exhibent de nouvelles propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et optiques qui n'existent pas à l'état naturel. Lorsque la répartition spatiale de ces nanoparticules suit un certain ordre, on parle de réseaux de nanoparticules métalliques. L'intérêt de ces architectures est le contrôle sur certaines propriétés (optiques, par exemple) qui permet de nombreuses applications, essentiellement en nanophotonique.

Parmi les différentes techniques utilisées pour fabriquer ces réseaux, la lithographie électronique, qui est une approche descendante, est certainement la plus appropriée. En effet, cette méthode est la plus précise pour la formation de nanostructures organisées dans l'espace présentant des formes complexes et des tailles raisonnablement grandes ( $> 50 \text{ nm}$ ). Autrement, elle permet une excellente maîtrise de plusieurs paramètres comme la taille, la forme et la disposition spatiales des nanoparticules métalliques. Le principe de cette technique est relativement simple, dans la mesure où l'idée générale est d'imprimer, avec un faisceau d'électron, sur une résine la structure du matériau que l'on souhaite fabriquer.

En plus d'être l'un des éléments essentiels dans La lithographie électronique, le microscope électronique à balayage est l'un des outils de caractérisation indispensables en nanotechnologies. En effet, il est considéré comme un outil fondamental pour l'observation des matériaux à l'échelle nanométrique. Cette technique est non destructive et permet des observations de surface avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Ainsi, il permet d'avoir assez rapidement accès à la taille, à la forme et à la polydispersité des nanoparticules.

L'objectif de ce travail est de présenter un exemple de méthodes d'élaboration et de caractérisation des matériaux nanocomposites plasmoniques. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux réseaux de nanoparticules métalliques d'or sous forme cylindrique, enrobées dans une matrice diélectrique de silice. Dans ces réseaux, élaborés par lithographie électronique, nous avons fait varier le diamètre de base des nanocylindres et leur disposition spatiale. Pour obtenir des informations ayant trait aux caractéristiques morphologiques (taille, forme) des nanocylindres et valider la procédé de lithographie, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage. Le déroulement de ce mémoire se présente comme suit :

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les propriétés des systèmes de métaux nobles massifs et confinés. Le but est de mettre en évidence les changements drastiques dans les propriétés des métaux nobles, lorsque leurs dimensions sont réduites à l'échelle du nanomètre. Nous énumérerons au passage quelques applications. On terminera ce chapitre par l'introduction des matériaux nanocomposites plasmoniques et particulièrement, les réseaux de nanoparticules métalliques enrobées dans une matrice diélectrique. Une intention particulière sera donnée à leurs méthodes d'élaboration, essentiellement les méthodes lithographiques.

Le deuxième chapitre sera consacré au microscope électronique à balayage (MEB). Après avoir décrit les différents types d'interactions entre un faisceau d'électrons et la matière et le principe de fonctionnement du MEB, nous avons décrit les différents éléments le composant ainsi que les facteurs importants qu'il faut optimiser pour avoir une image de qualité, tels que la taille de la sonde, la résolution et la profondeur de champ.

Le troisième chapitre sera entièrement dédié à la description de la technique de lithographie électronique, utilisée pour élaborer nos échantillons. Dans un premier temps, nous donnerons le principe et les étapes de la lithographie en général. Dans un second temps, nous allons nous intéresser à la lithographie électronique en particulier. Nous terminerons ce chapitre par les résines utilisées en lithographie, et particulièrement la résine PMMA.

Dans le quatrième chapitre, nous exposerons en détails les étapes d'élaboration des réseaux par lithographie électronique, les paramètres et conditions d'insolation ainsi que les réglages MEB pour obtenir des images de haute résolution. Nous terminerons ce chapitre par l'analyse de ces images obtenues, et notre travail par une conclusion générale.

## Chapitre 1

### Systèmes métalliques massifs et confinés

#### 1. Introduction

Les Nanosciences et les nanotechnologies sont des développements révolutionnaires récents de la science et de la technologie qui évoluent à un rythme très rapide. Elles sont apparues comme nécessaire en raison du besoin de fabriquer des matériaux avec des propriétés nouvelles et améliorées. Les nanosciences et les nanotechnologies sont des sciences interdisciplinaires ou multidisciplinaires, car elles mettent en relation plusieurs disciplines scientifiques telles que la physique, la chimie, la biologie et l'ingénierie. Les Nanosciences et les nanotechnologies ont de nombreuses applications potentielles dans pratiquement tous les secteurs d'activités humaines. Dans chacune de ces applications, les nanomatériaux ont un rôle important. Parmi ces nanomatériaux, les nanoparticules métalliques et leurs assemblages possèdent des propriétés optiques, électroniques, chimiques et magnétiques uniques qui sont, de façon saisissante, très différentes de celles des atomes et du solide massif.

Dans ce premier chapitre, nous dresserons une revue bibliographique sur les systèmes métalliques massifs et confinés. Dans un premier temps, nous rappellerons les propriétés des métaux nobles massifs. Dans un second temps, nous verrons comment ces propriétés sont modifiées dans le cas de milieux confinés que sont les particules de taille nanométrique. On terminera ce chapitre par l'introduction des nanocomposites plasmoniques et particulièrement, les systèmes ordonnés ou réseaux de nanoparticules métalliques incorporés dans une matrice diélectrique. L'accent sera mis sur les méthodes d'élaboration de ses réseaux.

#### 2. Nanoscience et nanotechnologie

Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme la compréhension et le contrôle de la matière à une échelle allant d'environ 1 à 100 *nm* (le nanomètre correspond au millionième de millimètre  $1 \text{ nm} = 10^{-6} \text{ mm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). A cette échelle, certaines propriétés sont amplifiées alors qu'elles étaient négligeables aux échelles supérieures et de nouveaux comportements apparaissent. Notons que les nanosciences sont

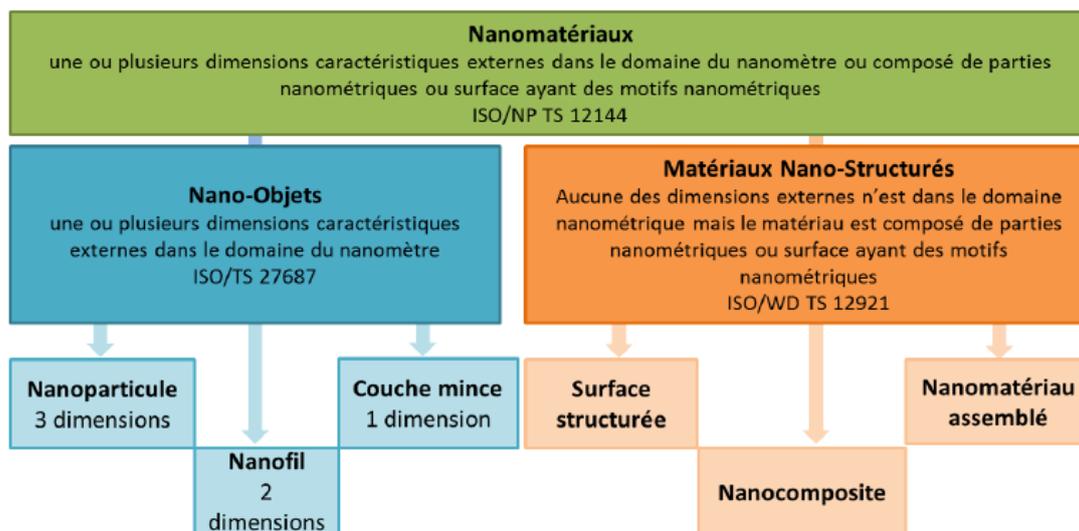
tournées vers la compréhension des phénomènes et les nanotechnologies vers l'obtention d'applications concrètes. Le but de ces nouvelles disciplines est de créer des matériaux, dispositifs et systèmes ayant des propriétés et des fonctions fondamentalement nouvelles.

Les nanotechnologies sont en expansion depuis trois décennies. Cette expansion est illustrée par la croissance exponentielle de la littérature et des brevets dans cette discipline. Les secteurs d'applications potentielles des nanotechnologies se répartissent schématiquement entre trois grands domaines [1] : les techniques de l'information et de la communication (optoélectronique, informatique, capteurs...etc.), la santé (imagerie médicale et diagnostic précoce, médicaments ciblés, implants et prothèses, tissus artificiels...etc.), et enfin le vaste champ des matériaux, dont les applications couvrent la plupart des secteurs industriels.

### 3. Généralités sur les nanomatériaux

#### 3.1. Définition des nanomatériaux

A l'heure actuelle, il n'existe pas de définition unique et reconnue au niveau international d'un nanomatériau. Cependant, il existe une multitude de définitions élaborées par de nombreuses organisations internationales, qui ont engagé des travaux dans ce domaine [2]. Le comité technique en charge de la normalisation (TC229) de l'organisation internationale de normalisation (ISO) définit, par exemple, un nanomatériau uniquement par une taille affectée à une dimension externe (nano-objet) ou interne (matériaux nanostructurés) [3] (Figure 1.1.).



*Figure 1.1 : Classement des nanomatériaux selon la définition de l'ISO/TC229 [3].*

D'après cette définition, un nano-objet possède une ou plusieurs dimensions caractéristiques externes dans le domaine nanométrique. Par conséquent, un nano-objet possédant :

- une dimension caractéristique dans ce domaine est une couche mince ou un nano-feuillet ;

- deux dimensions caractéristiques dans ce domaine est un nano-fil ;
- trois dimensions caractéristiques dans ce domaine est une nanoparticule.

Un matériau nanostructuré n'a quant à lui aucune dimension externe dans le domaine du nanomètre. Néanmoins, il est composé de parties nanométriques ou surface ayant des motifs nanométriques.

Il convient alors de définir le « domaine nanométrique ». Ce domaine a été défini par l'ISO/TC229, en accord avec le comité européen de normalisation (CEN/TC352), comme étant « compris entre 1 et 100 *nm* approximativement ». Les atomes et certaines molécules (en dehors des macromolécules) sont exclus de ce domaine, grâce à la limite inférieure (1 *nm*). Par contre, la limite supérieure (~100 *nm*) ne fait pas l'unanimité. En effet, certaines propriétés spécifiques aux « nanos » apparaissent dès l'échelle sub-micronique pour certains matériaux. Ce sont justement ces propriétés, parfois nouvelles et différentes de celles du même matériau à l'état massif, que certains organismes souhaiteraient voir apparaître dans la définition des nanomatériaux. Ainsi, des définitions non-officielles du domaine nanométrique ont pu voir le jour. Elles indiquent que celui-ci se situe entre l'état moléculaire et l'état massif [4]. Cette définition a l'avantage de ne pas exclure les nanomatériaux qui auraient des propriétés différentes de celles de l'état massif au-dessus de cette limite supérieure arbitraire fixée à 100 *nm*. A l'inverse, l'ACC (American Chemistry Council) souhaiterait exclure, de la définition de nanomatériaux, les matériaux qui ne présentent aucune propriété nouvelle (originale, unique) comparée à la forme massive du matériau de même composition chimique [2].

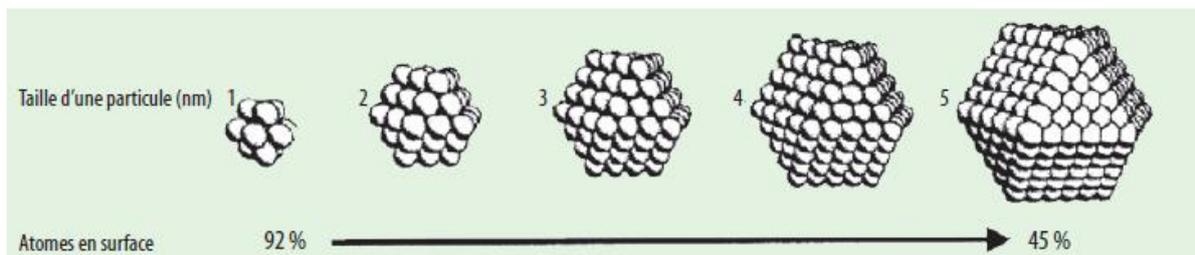
Dans le cas d'un matériau nanostructuré, des conditions concernant la quantité de nano-objets peuvent être ajoutées à leur définition. C'est ainsi que la Commission Européenne indique, dans une recommandation [5], qu'un matériau nanostructuré est un « matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou d'agglomérats, dont au moins 50 % des particules dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 *nm* ». Comme indiqué précédemment, les propriétés physiques et chimiques d'un nanomatériau apparaissent souvent bien différentes de celles du même matériau à l'état massif. De plus, la grande originalité des nanomatériaux réside dans le fait que ces propriétés varient en fonction de leurs dimensions caractéristiques (taille, forme,...etc.). Dans le paragraphe suivant, nous verrons, à partir de quelques exemples, pour quelles raisons et dans quelle mesure les propriétés des matériaux peuvent être affectées lorsque la taille de l'objet devient nanométrique.

### 3.2. Principaux phénomènes physiques, propriétés et applications

Les nanotechnologies et les nanosciences ne sont pas le fruit de nouvelles lois physiques. Elles exploitent des effets et des propriétés, négligeables aux échelles supérieures, qui deviennent importants à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux présentent de nombreuses propriétés (optiques, catalytiques, mécaniques, magnétiques, thermiques, de conductivité, etc.) que ne possèdent pas les objets de plus grande taille. Deux facteurs importants déterminent et caractérisent les propriétés et le comportement des nanomatériaux.

#### 3.2.1. Prédominance des surfaces et interfaces

On parle également de rapport surface-volume élevé. La structuration des matériaux à l'échelle nanométrique entraîne une augmentation importante des surfaces d'échanges, ce qui induit une réactivité élevée entre le matériau et son environnement. Par exemple, si l'on divise une particule millimétrique en plusieurs particules nanométriques, la surface développée pour la même quantité de matière passe de  $6 \text{ mm}^2$  à  $6 \text{ m}^2$ . À travers ce cas, on imagine aisément que toutes les réactivités de surfaces sont multipliées. Par ailleurs, une diminution de la taille des particules conduit à une augmentation de la proportion des atomes en surface par rapport à ceux situés dans le volume. Dans certains cas, le pourcentage d'atomes en surface d'une particule nanométrique peut dépasser 90 % (Figure 1.2) [6].



*Figure 1.2 : Proportion d'atomes en surface en fonction de la taille d'une particule [6].*

La structuration du matériau à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des tailles de grains de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés. Le comportement mécanique d'un matériau dépend de ses défauts de dislocations. Une plus grande interface à l'intérieur du matériau permet d'améliorer des propriétés mécaniques et tribologiques, entre autres. Par exemple, les céramiques nanostructurées sont plus résistantes et plus ductiles que les céramiques traditionnelles. Des déformations superplastiques (allongement supérieur à 5000 %) peuvent être atteintes avec un matériau de cuivre nanocristallin [7].

La proportion importante d'atomes qui se trouve en surface d'un matériau nanostructuré peut modifier également son domaine de stabilité thermodynamique [8]. De même, l'énergie

de surface plus élevée des nanomatériaux et leur stabilité réduite permettent, en augmentant leur réactivité, des applications en catalyse. Ainsi, un meilleur contrôle de la dispersivité des tailles des particules catalytiques et de leur état de surface améliore l'acte catalytique.

Divers effets liés aux interfaces peuvent modifier le transport de chaleur (transfert thermique). Cependant lorsqu'une des dimensions caractéristiques du matériau devient inférieure au libre parcours moyen, ce ne sont plus les interactions entre porteurs de charges qui prédominent mais celles entre porteurs et interfaces. Il peut en résulter une diminution notable de la conductivité thermique.

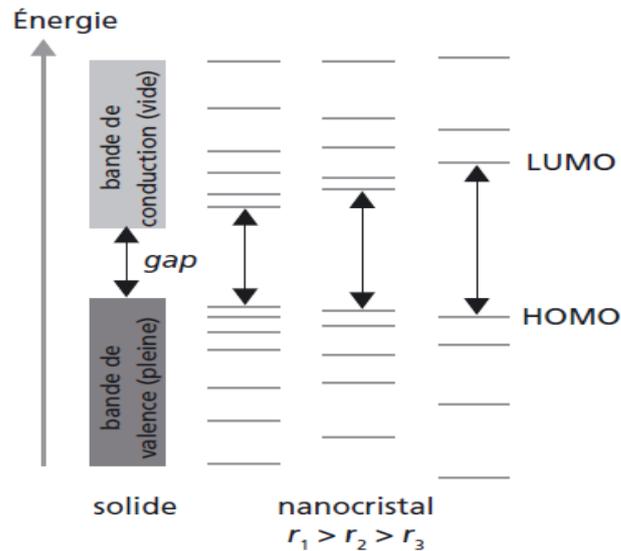
L'amplification des interfaces permet également d'améliorer les propriétés et conditions d'usage des composites et des polymères nanochargés, par un transfert plus efficace vers la matrice des propriétés physiques d'intérêt : tenue mécanique, conductivité électrique ou thermique...etc. Les charges sont utilisées depuis longtemps, mais le passage à une taille nanométrique permet de réduire fortement les quantités utiles et d'atteindre les effets souhaités à très faible concentration de charges (nanoparticules, nanotubes, nanofils). Ainsi, on a montré que l'introduction de nanotubes de carbone monofeuillet améliore (une seule couche mince) la conductivité électrique du polyméthacrylate de méthyle [9]. De nombreux travaux de recherche [9] sont également menés sur le renforcement des polymères avec des nanotubes ou des nanocharges argileuses. Dans ce cas, on obtient des propriétés mécaniques améliorées sans que soient atteintes les limites de ruptures. L'incorporation de nanocharges de silice dans des peintures permet d'augmenter leur résistance à la rayure. Ces peintures sont notamment utilisées dans l'industrie automobile. Les charges nanométriques peuvent également être introduites dans des revêtements ou dans des huiles et des graisses pour des applications de lubrification et de limitation de l'usure. Ces charges peuvent être du nanotalc lamellaire ou des nanomatériaux inorganiques possédant une structure sphérique du type fullerène.

### 3.2.2. Effets quantiques

Lorsqu'au moins une des dimensions d'un matériau devient nanométrique, la structure électronique et les modes de vibrations des atomes, qui sont fonctions quantifiées, sont modifiés par la taille de l'objet. Il en résulte que :

- la fonction de densité d'états électroniques se discrétise progressivement lorsque la dimensionnalité diminue ;
- la largeur de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs varie avec la taille (Figure 1.3) [10].

Paradigme totalement nouveau, il est ainsi désormais possible d'ajuster de manière continue les propriétés électroniques et optiques d'un matériau semi-conducteur, sans en modifier la composition. Ceci permet notamment de modifier, via la taille de l'objet, la longueur d'onde d'absorption ou d'émission de photons. Ce qui ouvre un vaste champ d'applications dans les domaines de l'optoélectronique, l'imagerie médicale et matériaux photovoltaïques.



**Figure 1.3 :** Effet de la taille sur le comportement électronique de nanocristaux : évolution schématique de la structure électronique, du solide massif aux nanocristaux [10].

Pour les métaux, qui n'ont pas de bande interdite, c'est la constante diélectrique qui est modifiée par la taille. Ceci permet de modifier les modes de résonance des plasmons de surface qui deviennent dans ce cas localisés. Ce terme désigne l'excitation résonante, par une onde électromagnétique, de l'oscillation des électrons de conduction de la surface d'un métal confiné à l'échelle nanométrique. On discutera plus en détails de ce phénomène dans la suite de ce chapitre. Des champs électriques très intenses peuvent être ainsi générés grâce à ce phénomène. Ces champs sont utilisables en optoélectronique et dans le domaine photovoltaïque pour guider et filtrer les photons, ou amplifier localement le champ électromagnétique à l'aide de nanoparticules ou nanostructures métalliques...etc.

Les effets quantiques permettent également de manipuler les propriétés thermoélectriques. Le coefficient Seebeck, qui caractérise l'effet thermoélectrique, est en effet proportionnel à la dérivée de la densité d'états en fonction de l'énergie. Le confinement quantique induit des configurations, à forte dérivée vers le bord de bande, favorables à un meilleur coefficient Seebeck.

Le confinement modifie aussi la propagation de la chaleur. Par ailleurs, la conductivité thermique du réseau cristallin d'un matériau dépend de la densité d'états des phonons. Cette

dernière décroît lorsque la dimensionnalité diminue [11], d'où une réduction supplémentaire du transfert thermique dans des nanostructures.

En catalyse, la modification des propriétés électroniques avec la taille des particules permet d'en améliorer les propriétés catalytiques. Une activité catalytique absente aux tailles supérieures a pu être ainsi obtenue sur des nanoparticules d'or. Par ailleurs, l'environnement métallique immédiat permet aussi de modifier l'activité catalytique. Des structures du type cœur-coquille, composés d'un catalyseur sous forme de coquille déposé sur une nanoparticule métallique généralement sphérique (cœur) et de nature différente du catalyseur, permettent d'amplifier l'activité du catalyseur et d'obtenir des gains significatifs [12]. Des applications pour les piles à combustible sont envisagées.

Des isolants peuvent également devenir conducteurs par incorporation de nanoparticules conductrices (par exemple, des nanotubes de carbone dans une matrice d'alumine). En diminuant la taille d'un matériau isolant (une couche mince, par exemple), il est aussi possible de le rendre conducteur électriquement par effet tunnel. En empilant des couches alternées de matériaux de natures différentes et d'épaisseur nanométrique, on peut obtenir des effets particuliers de magnétorésistance, de ferromagnétisme et de conductivité électrique.

## **4. Propriétés des métaux nobles massifs et confinés**

### **4.1. Les métaux nobles massifs**

#### **4.1.1. Présentation des métaux nobles**

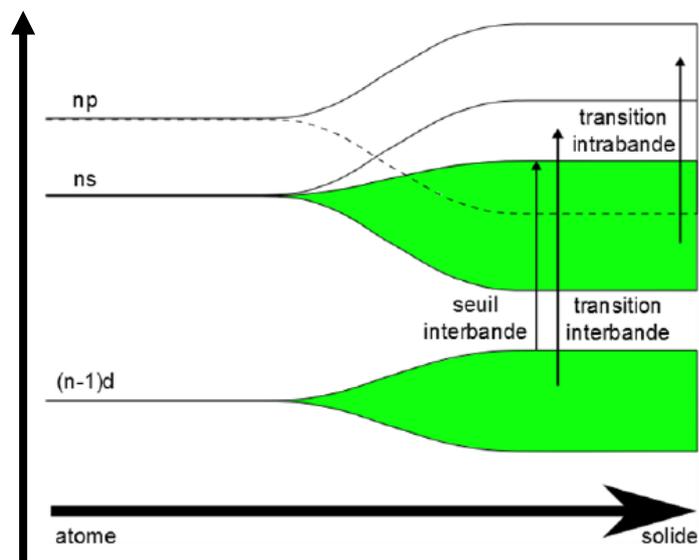
Le terme de métal noble date du 14<sup>ème</sup> siècle et définit un métal qui est non réactif à l'air, résistant à l'oxydation et à la corrosion. Communément, la liste est constituée de 8 métaux comprenant le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'argent (Ag), l'or (Au), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le platine (Pt). Cette liste peut être étendue au cuivre (Cu), mercure (Hg) et au rhénium (Re). Une définition plus stricte des métaux nobles, qui possèdent une couche électronique  $d$  remplie, inclue uniquement le cuivre, l'argent et l'or. Les applications des métaux nobles sont très variées, telles que la bijouterie, la médecine, la mécanique, l'électronique et les nanotechnologies. En effet, le cuivre, l'argent et l'or sont à la fois des bon conducteurs thermiques et électriques. De plus, ces métaux nobles peuvent s'oxyder sous certaines conditions pour former des cations ou oxydes de plus haut degré d'oxydation.

#### **4.1.2. Structure électronique**

La structure électronique externe du cuivre, l'argent et l'or est du type  $(n-2) f^{14} (n-1) d^{10} ns^1$ . A la différence de l'argent et des autres métaux, la coloration du cuivre et de l'or n'est pas d'un gris métallique. Dans un solide, lorsque le nombre d'atomes augmente, les niveaux

d'énergie électroniques se superposent pour créer des bandes d'énergie. Alors que pour un atome isolé, l'énergie des électrons ne peut prendre que certaines valeurs bien précises, dans le cas d'un solide, ces niveaux deviennent des bandes d'énergie. La Figure 1.4 représente l'évolution des niveaux d'énergie en bandes d'énergie en fonction de l'augmentation de la taille du métal [13]. Les parties coloriées représentent les niveaux remplis par les électrons. Cela permet d'observer une hybridation des niveaux  $ns$  et  $np$  pour les métaux nobles suffisamment grands.

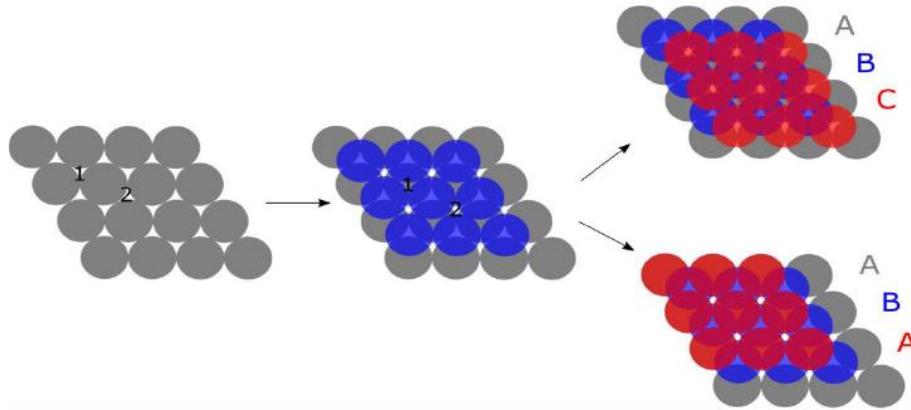
Dans le cas des métaux nobles, la bande de valence correspond à la bande  $d$  et la bande de conduction correspond à la bande hybride  $sp$ .



**Figure 1.4 :** Évolution de la structure des métaux nobles, de l'atome isolé au métal massif [13].

#### 4.1.3. Structure cristalline

Les atomes d'or, d'argent ou de cuivre s'empilent dans une structure cristalline de type cubique faces centrées (*cfc*). Cette structure est responsable de leur ductilité et malléabilité. Le réseau *cfc* est construit par un empilement de plan compacts  $\{111\}$ . Partant d'un premier plan "A", le plan suivant "B" peut se positionner au-dessus de la lacune 1 ou 2 (Figure 1.5). Dans le cas où le plan supérieur "B" est positionné à l'aplomb de la lacune 2 du plan "A", le plan supérieur à B peut être placé au niveau des lacunes 1 ou 2 du plan B. Dans un premier cas où le plan est au-dessus de la lacune 2, nous définissons un nouveau plan "C". En répétant ce processus, le plan suivant sera du type "A" et donc la séquence est [...ABCABC...]. Dans un second cas où le plan supérieur à B est situé sur la lacune 1, le plan est donc de type A, la séquence est donc [...ABAB...]. Cette structure est appelée hexagonale compacte dont le réseau associé est hexagonal primitif (*hc*).



*Figure 1.5 : Schéma d'empilement de plans compacts définissant le réseau cfc et hc.*

Nous pouvons donc définir un monocristal comme un empilement sans défaut de plans. Cependant, l'or dans son état naturel est très rarement sous une forme bien cristallisée mais plutôt sous forme d'un agrégat polycristallin. Ces défauts peuvent être intrinsèques, correspondant à un retrait d'un plan, ce qui engendre une séquence du type [...ABCACABC...] ou bien extrinsèque lors d'un ajout d'un plan qui perturbe la séquence, par exemple [...ABCBABC...]. La création d'un défaut demande un coût en énergie libre, qu'on appelle énergie de faute d'empilement. Parmi les métaux qui cristallisent en réseau cfc, l'or et l'argent sont les matériaux avec les plus faibles valeurs d'énergie d'empilement [14].

#### 4.1.4. Resistance à la corrosion

Comme il a été explicité auparavant, le cuivre, l'argent et l'or sont moins sensibles à la corrosion que d'autres métaux, mais peuvent être oxydés sous certaines conditions. Nous allons nous intéresser à leurs interactions avec l'oxygène et l'eau ainsi qu'avec les dérivés thiolés. L'oxygène et l'eau sont présents dans l'air, ce qui nous permettra de mieux appréhender la stabilité des nanoparticules lors des manipulations et les restrictions nécessaires à prendre. Quant aux dérivés thiolés (soufrés), ceux-ci sont couramment utilisés en tant que ligands pour les nanoparticules.

L'oxygène ne réagit pas avec l'argent ni l'or, contrairement au cuivre qui forme une fine couche d'oxyde à sa surface de composition  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En présence de dérivés soufrés, l'argent forme une couche de  $\text{Ag}_2\text{S}$  et aura tendance à noircir. Le cuivre quant à lui réagit aussi pour former du  $\text{Cu}_2\text{S}$ . L'or a tendance à fixer les sulfures à sa surface formant une liaison forte Au-S. Il peut aussi être coordonné par des amines [15]. Cela permet de mieux contrôler l'environnement des nanoparticules lors de leurs synthèses et de les conserver. En effet, les nanoparticules devront être dans des conditions stables afin qu'elles ne s'oxydent pas mais aussi pour éviter la coalescence, pouvant apparaître lors d'un manque de ligand en surface des

nanoparticules. L'or peut être aussi corrodé par l'anion  $\text{Cl}^-$  [16], qui est un ion relativement commun en milieu aqueux.

#### 4.1.5. Propriétés optiques

Lorsqu'un métal est irradié par une onde électromagnétique, les électrons libres oscillent collectivement à la fréquence de l'onde, induisant le déplacement de la densité de charge autour des noyaux. En d'autres termes, l'onde induit une polarisation qui détermine la réponse optique du métal. Dans un milieu isotrope, cette réponse peut être décrite par un scalaire complexe fonction de la pulsation du champ incident  $\omega$  qu'on appelle la constante ou la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ .

Cette constante est liée à la structure électronique du milieu, et plus précisément aux transitions électroniques entre deux états induites par l'absorption d'un photon. On distingue deux types de transition. La première est dite intrabande et correspond au passage d'un électron d'un niveau d'énergie de la bande de conduction vers un autre niveau libre d'énergie plus élevée de cette même bande. La deuxième est dite interbande et correspond au passage d'un électron d'un niveau d'énergie d'une bande pleine (bande de valence) vers un autre niveau de la bande de conduction. Une transition interbande peut correspondre aussi à un passage d'un niveau d'énergie de la bande de conduction vers un autre niveau d'une bande vide d'énergie plus élevée. La constante diélectrique d'un métal s'écrit donc comme la somme de deux termes [17] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{intra}(\omega) + \delta\varepsilon^{ib}(\omega)$$

Les transition intrabande sont bien décrites par le modèle de Drude. Dans ce modèle, les électrons de conduction sont considérés en première approximation comme quasi-libres. L'expression de la fonction diélectrique d'un métal est donnée par [17] :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

où  $\gamma$  caractérise l'amortissement du mouvement collectif des électrons de conduction et  $\omega_p$  la fréquence plasma.

Le plasma est une phase de la matière constituée de particules chargées (ions et électrons). La pulsation plasma  $\omega_p$  correspond à la pulsation d'oscillation des électrons dans un plasma lorsque leur équilibre est perturbé : c'est leur pulsation propre. L'énergie associée à la fréquence plasma est le produit  $\hbar\omega_p$  (9.01 eV dans le cas de l'or, 8.98 eV dans le cas de l'argent et 8.82 eV dans le cas du cuivre), où  $\hbar = h/2\pi$  et  $h$  est la constante de Planck.

La théorie de Drude est bien adaptée pour les métaux alcalins, car la contribution interbande est faible. Par contre, elle est incapable de décrire précisément les caractéristiques optiques des métaux nobles dans lesquels cette contribution est importante. Cette dernière est essentiellement due aux transitions entre les bandes  $d$  et la bande de conduction  $sp$ . Ces transitions électroniques sont à l'origine de la couleur particulière de l'or et du cuivre.

Un électron ne pouvant être excité que vers un état libre de la bande de conduction, il existe une fréquence seuil  $\Omega_{ib}$  et une énergie seuil  $\hbar\Omega_{ib}$  pour les transitions interbandes ( $\hbar\Omega_{ib} = 3.9 \text{ eV}$  pour l'argent,  $\hbar\Omega_{ib} = 2.4 \text{ eV}$  pour l'or et  $\hbar\Omega_{ib} = 2.1 \text{ eV}$  pour le cuivre).

La somme des contributions intrabande et interbande peut être déterminée expérimentalement. Par conséquent, la contribution interbande peut être obtenue par soustraction de la contribution intrabande, estimée à partir du modèle de Drude, de cette somme.

#### 4.1.6. Conduction thermique et électrique

Les métaux nobles possèdent une structure électronique dont la bande externe  $(n-1)d$  est riche en électrons et la bande  $ns$  à demi-remplie. Cette bande  $ns$  est superposée avec la bande  $np$  pour former un bande hybridée  $sp$  remplie au  $1/8^{\text{ème}}$ . Par conséquent, les électrons de la bande  $sp$  ont accès à une bande quasi vide et vont donc pouvoir se délocaliser sur l'ensemble des atomes formant le solide. On parle alors de gaz d'électrons assurant la conduction au sein du métal. L'or, l'argent et le cuivre sont ainsi de bons conducteurs électriques. Ils présentent également une conductivité thermique élevée. Le tableau 1.1 donne les valeurs des conductivités thermique et électrique de l'or, l'argent et le cuivre.

	Conductivité thermique ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	Conductivité électrique ( $S \cdot m^{-1}$ )
Cuivre	401	$60 \cdot 10^6$
Argent	429	$63 \cdot 10^6$
Or	317	$45 \cdot 10^6$

*Tableau 1.1 : Résumé des valeurs des conductivités thermiques et électriques du cuivre, de l'argent et de l'or*

## 4.2. Les métaux nobles confinés

Dans cette section, nous allons voir comment le confinement électronique, dans des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres, c'est-à-dire, la limitation de l'étendue spatiale des métaux nobles, leur confère de nouvelles propriétés.

### 4.2.1. Propriétés thermodynamiques

La thermodynamique des nanoparticules métalliques est profondément modifiée par rapport à la thermodynamique des métaux massifs. L'effet de taille change considérablement

les transitions de phase. Ces changements se manifestent notamment par un abaissement des températures de transition, une diminution des chaleurs latentes et un élargissement du domaine de coexistence de phases. La figure 1.6 représente l'évolution de la température de fusion de nanoparticules d'or en fonction du diamètre de celles-ci [18].

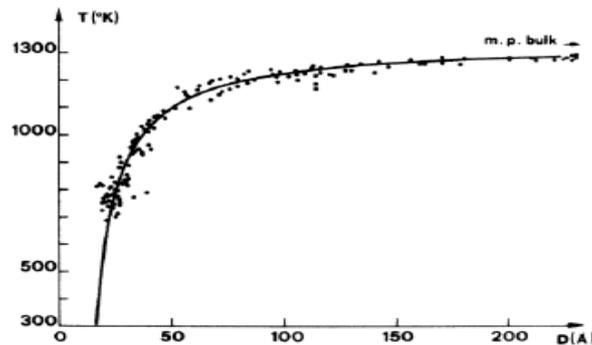


Figure 1.6 : Evolution du point de fusion des nanoparticules d'or en fonction de leur taille [18].

#### 4.2.2. Propriétés électroniques

Lorsqu'un matériau massif métallique est réduit à l'échelle nanométrique, deux phénomènes apparaissent : (i) la structure de bande disparaît au profit d'une discrétisation des niveaux d'énergie de la bande de valence et de conduction, et (ii) la bande interdite qui apparaît dans le cas du métal massif s'élargit continuellement lorsque la taille diminue. Ainsi, un matériau métallique à l'échelle macroscopique qui est conducteur peut devenir isolant à l'échelle nanométrique.

#### 4.2.3. Propriétés structurales

Certaines études tendent à montrer que l'effet de taille implique des variations sur le paramètre de maille des éléments cristallisés. En effet, les contraintes de surface entraînent une contraction ou une expansion entre les atomes. Plus la taille de la particule est réduite, plus ces contraintes sont fortes, comme le montre l'étude de l'évolution de la distance interatomique en fonction de l'inverse du diamètre des nanoparticules de Nickel et de Cuivre dont les résultats sont reportés en Figure 1.7. La forme des cristaux (type de réseau) est également impactée par l'effet de taille [19].

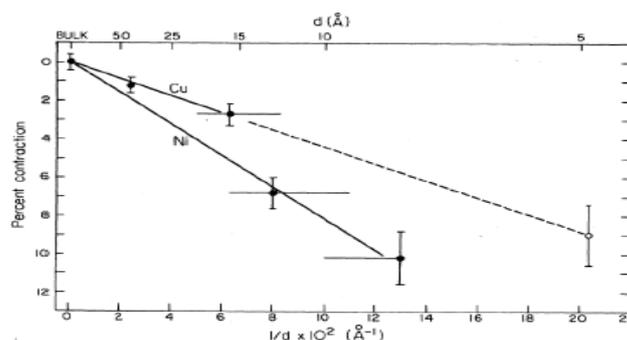


Figure 1.7 : Evolution de la distance entre les atomes (paramètre de maille) pour des particules de Nickel et de Cuivre en fonction de leur taille [19].

#### 4.2.4. Propriétés magnétiques

Un matériau massif métallique est généralement divisé en de nombreuses régions polarisées (domaines de Weiss). Au sein de chaque région, les moments magnétiques atomiques s'alignent spontanément et sont donc parallèles les uns aux autres. Afin de minimiser l'énergie magnétique totale, les lois de la thermodynamique implique que la polarisation change entre deux régions limitrophes. Ces régions sont séparées par des parois, appelées paroi de Bloch, dans lesquelles le moment magnétique atomique se retourne progressivement pour passer d'une orientation à l'autre.

Si les nanoparticules métalliques possèdent des dimensions caractéristiques inférieures à l'épaisseur d'une paroi de Bloch, la création des domaines de Weiss est impossible et les nanoparticules sont qualifiées de mono-domaine. Au sein de celles-ci, tous les moments magnétiques sont parallèles et induisent un macro-moment magnétique permanent.

Cette structure magnétique mono-domaine des nanoparticules métalliques implique une propriété particulière qui est le super-paramagnétisme qui fut découvert par L. Néel en 1949 [20]. Ce comportement est proche du paramagnétisme des atomes, mais concerne des moments magnétiques dont la valeur est beaucoup plus importante que le moment magnétique atomique. Les propriétés de ces nano-aimants permanents sont utilisées en médecine pour la médication vectorielle ou l'imagerie. Enfin, des résultats ont montré que le moment magnétique des atomes constitutifs d'une nanoparticule augmente lorsque sa taille diminue.

#### 4.2.5. Propriétés optiques

L'un des exemples les plus connus, d'utilisation des propriétés optiques des nanoparticules métalliques, est la coupe de Lycurgue datant du IV<sup>ème</sup> siècle av. JC. (Figure 1.8). Cette coupe est constituée d'un verre particulier, appelé rubis doré. Sur la figure 1.8, nous pouvons observer en réflexion que la coupe est opaque et verte tandis qu'en transmission, celle-ci apparaît comme rouge et translucide [17]. Cet effet est dû à l'inclusion de nanoparticules en alliage d'or et d'argent dans le verre. Ces propriétés optiques spécifiques aux objets de taille nanométrique font l'objet d'une thématique scientifique en plein essor ces dernières années, relatives aux interactions entre la lumière et le métal nanostructuré, appelée la plasmonique.

L'excitation collective des électrons de conduction d'un métal, sous l'influence d'une onde électromagnétique incidente, prend trois formes différentes, selon que l'on considère un métal infini, un métal semi-infini ou une nanoparticule métallique [17].

Nous avons vu dans le cas des métaux nobles massifs (métaux infinis), que le modèle de Drude nous a amené à considérer un mode d'excitation collective des électrons de conduction dans le volume du métal : le Plasmon de Volume.



*Figure 1.8 : La coupe de Lycurgue vue (gauche) en réflexion et (droite) transmission [17].*

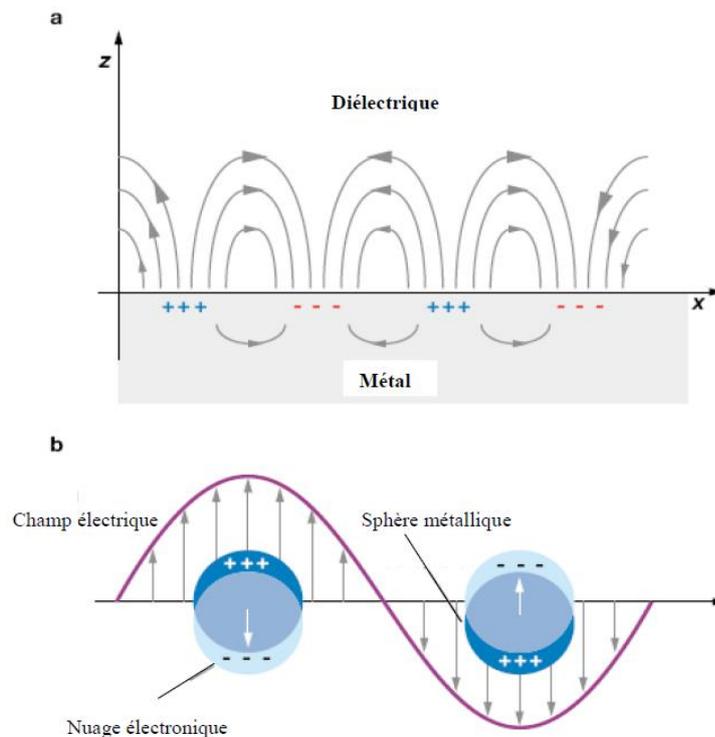
Les choses changent dès que le métal n'est plus infini, c'est-à-dire, dès qu'une surface limite l'étendue du métal. En effet, un autre type possible d'excitation collective des électrons de conduction apparaît alors : les Plasmons-Polaritons de Surface (PPS). Ce sont des fluctuations longitudinales de la densité électronique des atomes de surface (d'où l'appellation Plasmons de Surface), qui se propagent de manière couplée avec une onde électromagnétique évanescence transversale (d'où le terme Polaritons). Ce sont donc des fluctuations mixtes, c'est-à-dire, à la fois longitudinales et transversales. On appelle également les PPS plasmons de surface délocalisés. Ces plasmons se propagent sur la surface de métaux ou des films minces métalliques ;

Voyons maintenant ce qui va se passer dans le cas d'une nanoparticule métallique. Dans un premier temps, plaçons-nous dans le cas le plus simple de particules assez petites vis-à-vis de la longueur d'onde de la lumière incidente (approximation quasistatique ou dipolaire). Dans le cadre de cette approximation, le champ incident sera considéré, à un instant donné, comme uniforme dans tout le volume de la nanoparticule. A cause du confinement, on associe à cette situation un type encore nouveau d'oscillation collective des électrons de conduction : Plasmon de Surface Localisé (PSL). La Résonance Plasmons de Surface Localisés RPSL est une oscillation transverse et collective des électrons de conduction qui est résonante avec le champ électromagnétique incident.

Dans le cas des nanoparticules métalliques, la RPSL dépend d'un grand nombre de paramètres : la composition, la taille et la forme des nanoparticules métalliques,

l'environnement chimique des nanoparticules par l'intermédiaire de la constante diélectrique du milieu dans lequel elles se trouvent.

Sur la Figure 1.9 est donnée une présentation schématique d'une oscillation plasmon de surface (a) délocalisée (propagative) et (b) localisée.



**Figure 1.9 :** Schéma de principe de l'excitation (a) d'un plasmon de surface propagatif dans un film mince et (b) d'un plasmon de surface localisé dans une nanoparticule métallique, dans l'approximation quasistatique [17].

Les plasmons d'une manière générale jouent un rôle majeur dans les propriétés optiques des métaux. Une onde électromagnétique d'une fréquence inférieure à la fréquence plasma est réfléchiée. Une onde de fréquence supérieure à la fréquence plasma est transmise.

## 5. Systèmes ordonnés de nanoparticules métalliques

### 5.1. Généralités

Les nanoparticules sont usuellement dispersées en matrices liquides ou solides ou peuvent être couvertes par une coquille ou être déposées sur des substrats. Généralement, ces matrices, coquilles ou substrats sont constitués d'un métal, un semi-conducteur, un diélectrique ou une combinaison de ces milieux [17].

Lorsque les nanoparticules sont incorporées dans une matrice, on parle de nanocomposites. Lorsque des nanoparticules de métaux nobles sont incorporées dans une matrice diélectrique, on parle de nanocomposites plasmoniques. Ces derniers sont des candidats de choix dans de

nombreux domaines d'applications comme l'optique, la bio-détection, l'optoélectronique, le photovoltaïque et même le domaine très récent des nano-générateurs [21].

La caractérisation des propriétés des nanoparticules métalliques ne se limite pas seulement à celle des particules individuelles ou dispersées aléatoirement dans une matrice diélectrique, mais également aux structures ordonnées de nanoparticules ou réseaux de nanoparticules. De telles architectures avancées ont été largement utilisées dans des dispositifs liés à l'énergie, comme les dispositifs de conversion d'énergie solaire, les batteries ioniques, les super-condensateurs et même condensateurs [22]. Elles sont également utilisées dans la conception des capteurs chimiques et biologiques [23,24]. Selon les différents rôles et applications, les réseaux de nanoparticules pourraient être délibérément conçus avec divers nanounités morphologiques, comme les nanodots (nanoboîtes quantiques), les nanofils, les nanotubes, les nanocônes, nanosphères, nanocylindres et même des nanoétoiles...etc. [23-25].

## 5.2.Méthodes de fabrication

À ce jour, il existe différentes techniques permettant de fabriquer des nanostructures. Ces techniques pourraient être divisées en deux approches : l'une est dite « descendante » (en anglais top-down) et l'autre est dite « ascendante » (en anglais bottom-up) [26]. Contrairement à l'approche top-down qui consiste à miniaturiser un matériau massif jusqu'à l'échelle nanométrique, l'approche bottom-up consiste à assembler les nanomatériaux atome par atome ou molécules par molécules. La fabrication top-down est largement utilisée dans l'industrie de la microélectronique ; elle utilise classiquement les procédés de lithographies et de dépôts successifs. L'approche bottom-up fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques. Elle est développée dans les laboratoires de recherche dans le but d'étudier des systèmes modèles pour les technologies futures. Une telle approche ascendante pourrait être en mesure de produire des dispositifs en parallèle avec un coût beaucoup moins cher que la méthode descendante, mais pourrait potentiellement être dépassée lorsque la complexité de l'assemblage souhaité augmente.

En ce qui concerne les technologies spécifiques pour élaborer des réseaux de nanoparticules, il existe de nombreuses techniques dépendantes des l'élément utilisé, de la disposition spatiale, des fins et des applications. Les méthodes de fabrication comprennent principalement des techniques dirigées par gabarit, des techniques lithographiques, la nanoimpression, des techniques de gravure et l'auto-assemblage [25, 26].

Dans ce qui suit, nous allons brièvement discuter des techniques de nanofabrication basées sur la lithographie. Ces techniques sont les plus utilisées pour l'élaboration des réseaux de nanoparticules métalliques. Une grande variété de techniques lithographiques ont été développées au cours des 40 dernières années [27]. Bien que la lithographie soit basée sur le transfert de motifs, elle est divisée en deux catégories principales :

- a. Méthodes à masque physique ou lithographie à masque: dans ces méthodes, le matériau sensible, c'est-à-dire la résine, est irradié à travers un masque qui est en contact ou à proximité de la surface de l'échantillon ;
- b. Méthodes logicielles ou méthodes de balayage: dans ces méthodes, le motif est transféré séquentiellement par un faisceau (d'électrons, d'ions...etc.) irradiant l'échantillon, via un logiciel contrôlé par ordinateur. Il s'agit en principe d'un transfert d'un masque dessiné sur un programme informatique.

Les procédés de la lithographie présentent l'avantage de limiter l'interaction particule-environnement à l'interface. Dans ce procédé d'élaboration, les paramètres structuraux des nanoparticules comme le volume, la forme, l'espacement, l'orientation ou encore la composition peuvent être contrôlés. L'inconvénient majeur de cette méthode réside en général dans le domaine de tailles minimales accessibles, puisqu'elle ne permet pas d'obtenir des nanoparticules de dimension inférieure à la dizaine de nanomètres. Cependant, cette limite ne cesse de reculer d'année en année. Il est aussi très difficile de produire, avec cette technique, des structures géométriques parfaites, lorsque les dimensions des particules ne sont plus que de quelques dizaines de nanomètres. En effet, des défauts altèrent la forme des nanoparticules qui influence, par conséquent, leurs propriétés.

Il existe une multitude de techniques lithographique. Dans la suite, nous allons décrire les techniques les plus utilisées : la photolithographie, la nanogravure par faisceau d'ions focalisés (en anglais FIB pour Focussed Ion Beam), la nanolithographie par faisceau d'électrons focalisé (en anglais EBL pour Electron Beam Lithography) et la nanoimpression (Nanoimprint Lithography en anglais) [25-30].

La photolithographie est le processus le plus largement utilisé dans l'industrie microélectronique. Cette technique permet de graver des motifs sur une résine photosensible, déposée sur une plaque de silicium. Les motifs étant projetés à l'aide d'une source de lumière.

La source de la lumière doit avoir une énergie suffisamment élevée pour rompre des liaisons dans les longues chaînes du polymère constituant la résine. Pour cette raison, l'ultraviolet lointain, généré par des lasers KrF (248 nm) et ArF (193 nm), est actuellement employé.

Cependant, la résolution de la photolithographie est limitée par la diffraction. Pour élaborer des objets de petite taille ( $< 10\text{ nm}$ ), il faudrait passer des UV aux rayons X. Malheureusement, ce passage présente des difficultés technologiques et nécessite un coût élevé. Pour surmonter ces difficultés, des techniques lithographiques, basées sur d'autres sources de radiations, ont été inventées.

La lithographie électronique consiste à balayer un faisceau d'électrons sur la surface d'une résine électrosensible. De même que les photons en photolithographie, ces électrons vont modifier localement la chimie de la résine, de sorte que l'étape de développement révélera les motifs. Cette technique permet d'obtenir des plots métalliques de dimension aussi petite que  $10\text{ nm}$ , séparés par des distances typiques de  $200\text{ nm}$  à  $10\text{ }\mu\text{m}$  et couvrant un échantillon de quelques millimètres. Le principal inconvénient de la lithographie électronique actuelle réside dans son très faible débit en comparaison avec la photolithographie. Ceci a pour origine le fait qu'en photolithographie une large surface de résine est exposée en quelques millisecondes, alors qu'en lithographie électronique il est nécessaire de balayer le faisceau sur l'ensemble des motifs à exposer.

La lithographie par faisceau ionique est basée sur le même principe de fonctionnement que la lithographie électronique, à ceci près que c'est un faisceau d'ions focalisés qui est balayé sur la surface de la résine. De même que pour la lithographie électronique, les premiers équipements à faisceau d'ions focalisés ont été développés pour la microscopie. Cette technologie a les mêmes avantages et inconvénients que la lithographie électronique : sans masque, haute résolution (sous les  $10\text{ nm}$ ), non limitée par la diffraction mais faible débit et coûteuse. Elle a deux avantages sur la lithographie électronique qui sont la plus grande sensibilité des résines aux ions qu'aux électrons (ce qui conduit à améliorer le débit) et un plus faible niveau de rétrodiffusion. La difficulté de trouver des sources ioniques fiables constitue un inconvénient par rapport à la lithographie électronique, de même que la nécessité d'utiliser des films plus fins de résine. De plus, les ions étant plus lourds que les électrons, ils sont susceptibles de détériorer d'avantage le substrat. Cette technique est utilisée en laboratoire et non pas dans l'industrie.

La lithographie par nanoimpression est une technique développée plus récemment. Elle fait partie des technologies envisagées aujourd'hui pour succéder à la photolithographie dans les années à venir. Cette technologie est basée sur des masques gravés. Les motifs ne sont pas réalisés en chrome, mais constituent des creux dans le masque. Ce masque est réalisé par lithographie électronique puis par gravure. Il est pressé contre une résine de sorte que celle-ci remplisse les motifs du masque. La résine est ensuite réticulée par des photons ou un échauffement du film. La résolution que cette technique est la même que celle du masque, c'est-à-dire, celle de la lithographie électronique. Des motifs de dimensions inférieures à 10 *nm* ont été rapportés dans la littérature. Son débit est par contre largement supérieur puisqu'une surface aussi large que le masque peut être imprimée en une fois. Il existe néanmoins un certain nombre de problèmes comme la contamination du masque, les bulles d'air...etc. La lithographie par nanoimpression trouve des applications dans l'ensemble de la nanofabrication : dispositifs électroniques, optiques, photoniques...etc.

## Chapitre 2

### Microscope électronique à balayage

#### 1. Introduction

La caractérisation poussée des matériaux est un besoin permanent dans de nombreux domaines de la science et de la technologie. Cette caractérisation, indispensable, peut être visuelle : état de surface, topographie, observation des nanomatériaux ou des cellules biologiques. Elle peut aussi être chimique : analyse locale de phases, d'inclusions, d'impuretés, ou encore cristallographique [31].

L'une de ces techniques de caractérisation est le microscope électronique à balayage MEB (ou SEM, de l'anglais Scanning Electron Microscope). Le terme microscope signifie que le MEB est un instrument d'observation. Le terme électronique témoigne de l'utilisation d'électrons. Le terme balayage rappelle que l'image de l'échantillon sur l'écran de visualisation, se construit au cours du déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de cet échantillon.

L'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau produit des signaux qui peuvent être captés et analysés. Ces signaux sont d'origines diverses : rayons X, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, photons, phonons, électrons Auger...etc. L'exploitation de ces signaux apporte différentes informations sur le matériau en question, et constitue la base du développement de nombreuses techniques de caractérisation. Parmi elles, les plus connues sont [32–34] : l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés, l'analyse aux rayons X, la cathodoluminescence, l'analyse Auger. Les signaux les plus intéressants, dans le cas du MEB, sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Ces derniers permettent de visualiser, respectivement, la topographie de la surface et la composition chimique du matériau avec une bonne résolution et une grande profondeur de champ.

En plus d'être un excellent outil d'observation, le MEB est également un instrument de micro et nanofabrication intéressant [35,36]. En effet, il constitue l'un des éléments de base de la lithographie électronique. Actuellement, le MEB est considéré comme un instrument indispensable et incontournable pour l'étude et la compréhension des phénomènes scientifiques dans divers domaines, tels que les nanotechnologies, les sciences de l'ingénieur, la médecine et bien d'autres [37,38].

L'utilisation optimale de cet instrument, tant pour la microscopie que pour la lithographie, nécessite d'avoir une bonne connaissance de son principe général, ses composants et son fonctionnement. Ce chapitre est dédié à ces fins.

## 2. De la microscopie photonique à la microscopie électronique

La microscopie photonique utilise la lumière (photons) pour la construction de l'image d'un échantillon. Le microscope optique classique permet un grossissement de 2 000 fois et une résolution de 0.3 micromètre, mais pas plus. En effet, pour des raisons physiques relatives à la propagation ondulatoire de la lumière et à la conception physique des lentilles optiques, on sera limité par le phénomène de diffraction. Par ailleurs, la profondeur de champ est presque nulle ce qui signifie que l'on a une image quasiment plane où le relief n'apparaît pas.

Pour améliorer la résolution, il faut utiliser des longueurs d'onde beaucoup plus courtes. Les découvertes révolutionnaires du début du siècle dernier ont montré que les particules élémentaires (comme l'électron) possèdent également un comportement ondulatoire (comme la lumière). C'est la dualité onde – corpuscule. Il est donc possible de leur associer une longueur d'onde et de les utiliser pour former des images. C'est de cette manière que les scientifiques eurent l'idée d'utiliser, pour explorer l'infiniment petit, des faisceaux d'électrons. Les calculs montrent que la longueur d'onde  $\lambda$  est liée à la tension d'accélération  $V$  des électrons par la formule [31] :

$$\lambda = \sqrt{\frac{150 (\text{Å}^{\circ})}{V (\text{Volts})}}$$

Pour un potentiel de 100 kV, la longueur d'onde associée est de 0.004 nm. Pour un potentiel de 20 kV, la longueur d'onde associée est de 0.008 nm. Ces calculs montrent que la longueur d'onde d'un électron accéléré par un potentiel de 100 kV est bien plus petite que la distance entre atomes (qui est de l'ordre de 0.2 à 0.5 nm), et beaucoup plus petite que celle de la lumière. Par conséquent, les effets de diffraction se produisent à une échelle physique beaucoup plus petite. Ainsi, une résolution et un grossissement beaucoup plus élevés peuvent être obtenus en utilisant la microscopie électronique.

En profitant des progrès techniques, les scientifiques ont donc mis au point des microscopes faisant intervenir les électrons : les microscopes électroniques. Il en existe deux types [39-41] : le microscope électronique à transmission MET (ou TEM, de l'anglais Transmission Electron Microscope) et le microscope électronique à balayage. Dans les deux

cas, la source est un canon à électrons et la propagation du faisceau se fait dans une colonne sous un vide élevé. Le faisceau est mis en forme par des lentilles électromagnétiques.

C'est ainsi qu'en 1932, M. Knoll (1897-1969) et E. Ruska (1906-1988), de l'Université Technique de Berlin, ont conçu le premier microscope électronique en transmission (MET) permettant d'obtenir, à quelques milliers de volts, une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Le MEB a été introduit pour la première fois en 1938 (Von Ardenne) et en 1965, le premier MEB a été mis sur le marché. Aujourd'hui, les meilleurs microscopes électroniques à balayage (MEB) atteignent une résolution de l'ordre de  $0.5 \text{ nm}$  à  $30 \text{ kV}$ . La figure 2.1 résume les échelles de grandeurs accessibles avec différents types d'instruments.

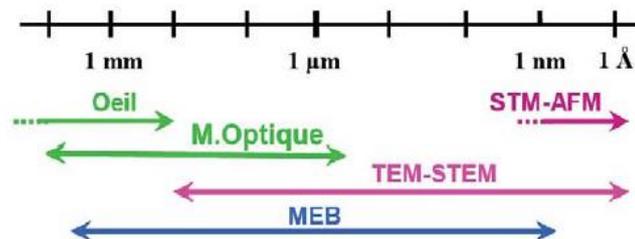


Figure 2.1 : Echelles accessibles avec différents instruments.

### 3. Les interactions électrons-matière

L'emploi d'un MEB impose la compréhension de l'interaction entre les électrons très énergétiques du faisceau incident (électrons primaires) et l'échantillon à analyser (la cible).

Lorsque les électrons primaires entre en interaction avec les atomes de l'échantillon, ils peuvent subir trois types de phénomènes :

- Aucune diffusion : les électrons passent au travers de l'échantillon sans être déviés et sans subir de perte d'énergie. C'est le cas, par exemple, d'un film suffisamment mince déposé sur un substrat ;
- Diffusion élastique : les électrons du faisceau incident entrent en collision avec les atomes de l'échantillon. Ils ne perdent pas d'énergie, seul l'angle de leur trajectoire est modifié (entre  $0$  et  $\pi$ ). On obtient ainsi les électrons rétrodiffusés [42-44] ;
- Diffusion inélastique : les électrons primaires perdent de l'énergie qu'ils transfèrent aux électrons d'une couche atomique interne ou externe des atomes de l'échantillon. La déviation angulaire résultante des électrons primaires est de  $0,1^\circ$  [45]. Ce type de collision ne modifie donc pas considérablement la trajectoire des électrons. Il est surtout responsable de l'ensemble des pertes énergétiques des électrons primaires, qui peut

produire diverses particules secondaires. Les différents phénomènes à l'origine de ces pertes d'énergie sont :

- échauffement de l'échantillon : ce procédé implique la perte d'une petite quantité d'énergie habituellement inférieure à 1 eV ;
- la création d'électrons secondaires ;
- la perte d'énergie des électrons primaires lors de leur décélération dans le champ coulombien des atomes de l'échantillon.
- la diminution de vitesse d'un électron primaire pouvant survenir quand cet électron énergétique décélère dans le champ coulombien des atomes de l'échantillon. Cette énergie perdue est alors convertie en photons. Ce procédé, appelé Bremsstrahlung, est à l'origine d'un spectre continu en rayons-X ;
- un électron primaire de haute énergie est en mesure d'éjecter un électron d'une couche atomique interne des atomes de l'échantillon. L'atome se trouve alors dans un état excité. Pour revenir à son état normal, il émet un photon X caractéristique ou un électron Auger.

Le tableau 2.1 [35] récapitule les différents événements intervenant lors de l'interaction faisceau d'électrons-matière dans un MEB avec leur résolution et leurs applications.

Type de collision	Effets	Résolution	Tension	Applications
<b>ELASTIQUE</b>	Electrons rétrodiffusés	10 à 20 nm	100V à 50kV	Imagerie Contraste chimique Effet de diffraction
<b>INELASTIQUE</b>	Electrons Auger	50 nm	qqkV à 30KV	Analyse de surface
	Emission de photons	1 µm		Cathodoluminescence Caractérisation des semiconducteurs
	Emission d'électrons secondaires	5 à 10 nm	100V à 50kV	Imagerie Contraste topographique
	Génération paire électron-trou			Contraste de potentiel Courant induit (EBIC)
	Electrons transmis			Etat cristallin - composition
	Electrons absorbés			Etat cristallin - composition
	Rayonnement de freinage entraînant l'émission de rayons X caractéristiques	1 µm	qqkV à 30KV	Microanalyse X

*Tableau 2.1 : Classification des différents événements intervenant lors de l'interaction faisceau d'électrons-matière dans un MEB [35].*

Nous allons détailler les électrons secondaires et rétrodiffusés en raison de leur fréquente utilisation en microscopie et de leur intervention importante en lithographie électronique.

### 3.1. Les électrons rétrodiffusés

Ils sont le résultat d'une diffusion élastique. Ce sont des électrons primaires qui, après avoir subi des collisions, sortent de l'échantillon sans avoir perdu d'énergie. Ils ont donc une énergie élevée ( $> 50 \text{ eV}$ ), voisine de celle du faisceau primaire, et proviennent d'une zone assez profonde de l'échantillon (100 à 200 nm). La série de diffusions des électrons primaires avec le changement de trajectoires dans le matériau élargissent le faisceau et altère, par conséquent, la résolution accessible. L'angle moyen des collisions élastiques augmentant en fonction du numéro atomique du matériau. Les électrons rétrodiffusés sont donc très sensibles à la composition chimique.

Ce fait rend possible la formation d'une image de la composition chimique de la surface d'un échantillon, en utilisant un détecteur d'électrons rétrodiffusés. En effet, l'intensité d'un pixel de cette image est fonction directe du nombre d'électrons émis. Par conséquent, certaines régions de la surface de l'échantillon paraîtront plus brillantes que d'autres. Une région plus brillante correspond habituellement à une phase ayant un numéro atomique moyen plus élevé. Il est ainsi possible de distinguer les différentes entre les phases chimiques constituant l'échantillon.

### 3.2. Les électrons secondaires

Ils sont le résultat d'une diffusion inélastique. Lorsqu'un électron primaire entre en collision avec un électron faiblement lié à un atome de l'échantillon, il peut provoquer son éjection. C'est cet électron éjecté qu'on appelle électron secondaire.

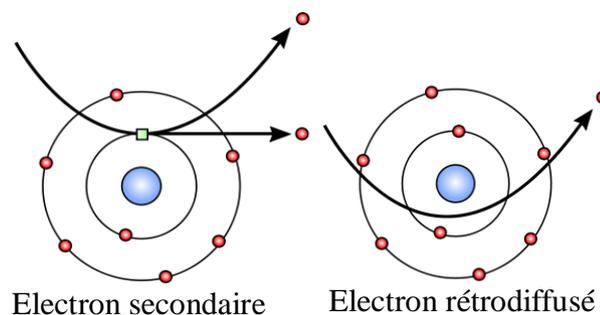
Un électron secondaire peut subir à son tour, le long de son parcours, des diffusions successives avec des pertes d'énergie aléatoires et peut ainsi éjecter d'autres électrons de niveaux extérieurs. Ainsi, chaque électron incident peut générer plusieurs électrons secondaires, ce qui indique un rendement de production assez élevé. Les électrons secondaires sont alors la particule la plus massivement créée lors des collisions inélastiques. Ces collisions ne montrent pas une forte dépendance avec le numéro atomique de l'échantillon. Notons également que les électrons rétrodiffusés peuvent contribuer à la génération d'électrons secondaires, mais avec un faible rendement.

L'énergie de ces électrons secondaires est très faible ( $< 50 \text{ eV}$ ) et répartie sur une large gamme. Dès lors, seuls les électrons secondaires émis près de la surface ( $< 10 \text{ nm}$ ) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. Ces électrons sont donc détectés tout près de l'impact du faisceau qui, par conséquent, a peu pénétré l'échantillon et ne s'est

pas élargi par diffusion. Dans ce cas, la résolution accessible est alors équivalente à la largeur de la sonde.

De ce fait, la quantité d'électrons secondaires détectée va dépendre des variations topographiques de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires apportent donc des renseignements sur la topographie de la surface avec une très bonne résolution et un très bon rapport signal sur bruit. Un détecteur d'électrons secondaires est habituellement plus rapide qu'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et révèle la topographie de l'échantillon en temps réel [43, 45, 46].

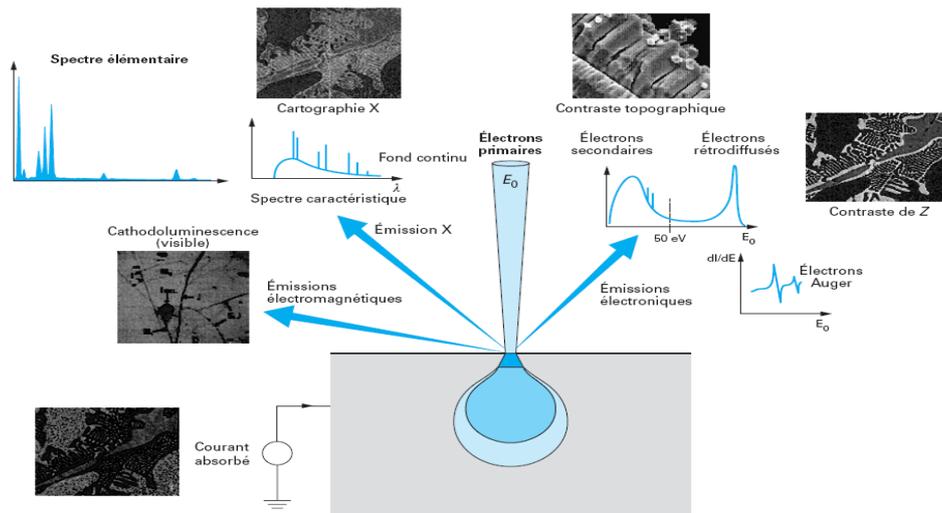
La figure 2.2 illustre les processus de génération des électrons secondaires et rétrodiffusés.



*Figure 2.2 : Processus de génération des électrons secondaires et rétrodiffusés.*

### 3.3. Volume d'interaction

Les différentes particules créées lors de l'interaction du faisceau d'électrons primaires avec l'échantillon sont spatialement réparties dans un volume, appelé volume d'interaction ou familièrement «poire d'interaction». La forme et la taille du volume d'interaction dépendent de l'énergie des électrons, de leur angle d'incidence et des caractéristiques du matériau constituant l'échantillon. En effet, ce volume est d'autant plus allongé que le numéro atomique du matériau est faible. Généralement, l'énergie et la zone d'où les électrons secondaires sont générés établissent la limite de résolution en microscopie et en lithographie. La figure 2.3 représente la poire d'interaction et l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon [31]. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles l'observation et l'analyse de l'échantillon.

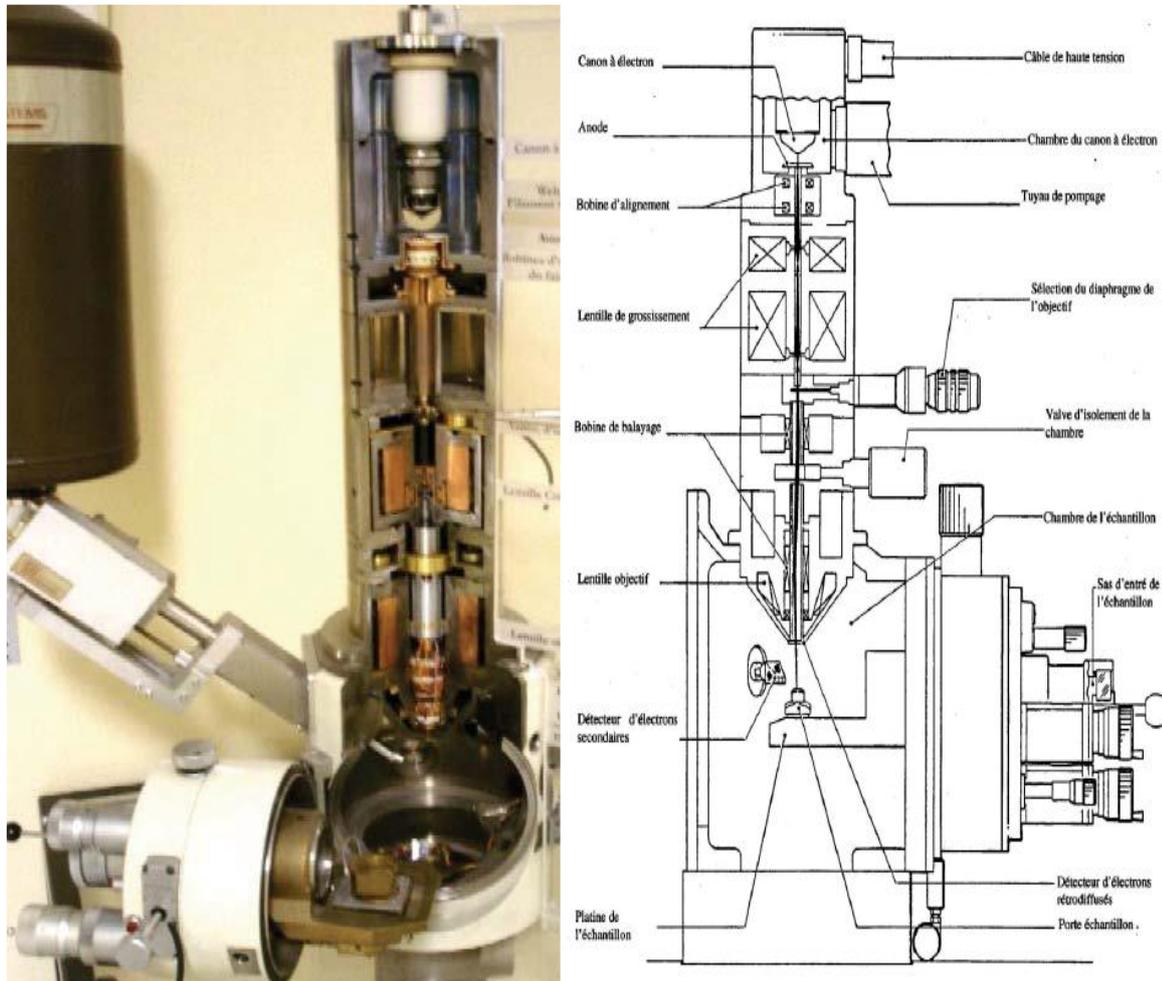


**Figure 2.3 :** Poire d'interaction et radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [31].

#### 4. Principe et descriptif du MEB

Le principe général du MEB est basé sur la formation de l'image d'un objet à l'aide d'un faisceau d'électrons. Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par une haute tension (jusqu'à 30 kV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de trois lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm de diamètre. Une lentille électromagnétique est constituée d'électro-aimants (fils en cuivre sous forme de bobines enroulés sur une barre en fer). Elles produisent un champ magnétique qui détermine les trajectoires des électrons. Ces trajectoires peuvent être ajustées par le courant appliqué sur ces bobines. Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit les interactions et les signaux décrits dans la section 3. Ces signaux peuvent être collectés par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique. Le faisceau peut être guidé, de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire, par un système de bobines de déflections (de balayage) semblable à celui d'un téléviseur. Le moniteur permettant l'observation est lui même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électrons de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation. Il s'établit alors une correspondance entre la quantité de signal produite par un point de l'échantillon et la brillance de l'élément de l'image vidéo correspondant à ce point.

Le microscope électronique à balayage comporte différentes parties : le canon à électrons, un système de lentilles, un système de pompage, des détecteurs, une platine porte-objet, et une cage de Faraday. La figure 2.4 représente les différents éléments composant un MEB [31,35].



*Figure 2.4 : Coupe d'une colonne et schéma de principe du MEB [31,35].*

**Canon à électrons :** c'est le générateur du faisceau. Il comporte la source d'électrons (cathode émettrice) et l'électrode accélératrice (anode). Les électrons sont alors accélérés sous une tension réglable. Les trajectoires des électrons se croisent en un point entre la cathode et l'anode, dit cross-over. Ce dernier constitue une source apparente de diamètre  $d_0$  (source ponctuelle).

**Système de lentilles permettant de focaliser le faisceau :**

- un système d'alignement pour centrer le faisceau dans la colonne (bobines) ;
- des lentilles condensatrices (ou condenseurs) pour réduire la dimension de la source apparente d'électrons (le cross-over), et obtenir au niveau de l'échantillon une sonde aussi fine que possible ;

- des bobines défectrices ou de déviation, placées avant la dernière lentille, pour produire le balayage du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon ;
- un stigmatiseur pour corriger l'astigmatisme du faisceau ;
- des limiteurs et un diaphragme final qui imposent au faisceau un angle d'ouverture faible afin de limiter sa dimension, réduisant ainsi les aberrations et améliorant la résolution. Ils permettent également de régler le courant du faisceau ;
- une lentille objective finale pour focaliser le faisceau sur la surface de l'échantillon. Elle est responsable de la majorité des aberrations introduites. Cette lentille détermine la résolution de l'appareil ;
- En option, un interrupteur (escamoteur, effaceur) de faisceau, communément appelé beam blanker en anglais. Ce composant est surtout utile pour les applications de lithographie. Il dévie le faisceau pour éviter qu'il n'expose l'échantillon.

**Système de pompage :** il maintient le vide dans l'installation. Ce vide est nécessaire pour deux raisons : d'une part, pour éviter l'oxydation de la source au niveau du canon, d'autre part, pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec des molécules de la colonne et de la chambre. Souvent, le canon nécessite un meilleur vide que le reste.

**Système de détecteurs :** permettant la récolte des différents signaux émis lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon. Ces signaux sont convertis en images à l'aide d'une électronique performante. Enfin, ils sont analysés à l'aide d'un dispositif de traitement d'images.

**Platine porte-objet** qui supporte l'échantillon et permet son déplacement. En considérant un repère orthonormal, l'axe optique  $Z$  étant parallèle au faisceau d'électrons, l'échantillon se trouve dans le plan défini par les axes  $X$  et  $Y$ , dans lequel il peut se déplacer. Un déplacement de l'échantillon suivant l'axe optique permet de régler la distance de travail ou working distance (WD) en anglais (distance entre le bas de la lentille objectif et l'échantillon).

**Cage de Faraday :** elle mesure le courant du faisceau afin d'exposer la résine avec une dose adéquate et reproductible au cours d'une lithographie. Elle est située soit juste en dessous du diaphragme final soit directement sur le porte échantillon.

Pour obtenir la meilleure qualité d'image MEB, il faut avoir :

- une source d'électrons de brillance élevée (densité de courant élevée) ;
- une taille de sonde la plus petite possible ;
- des détecteurs d'électrons de grande sensibilité ;
- une optique n'engendrant pas d'aberrations dans le faisceau d'électrons ;

- un système de pompage permettant d'assurer le vide nécessaire à la stabilité du canon tout comme la propreté de la colonne, de la chambre et des échantillons ;
- une électronique performante pouvant traiter l'information afin d'éliminer les parasites, pour obtenir une image exempte de bruits.

## 5. Les différents canons à électrons et leurs performances

Le rôle du canon à électrons consiste à fournir une densité de courant élevée de façon stable dans le temps avec la plus petite taille de sonde possible afin de produire un grand nombre d'électrons secondaires nécessaires à la qualité de l'image. On peut classer les canons à électrons en différentes familles, selon le processus physique responsable des l'émission des électrons. On distingue :

- les canons à émission thermo-électronique : l'énergie nécessaire pour libérer les électrons est obtenue par chauffage d'un matériau conducteur (tungstène (W), hexaborure de lanthane (LaB<sub>6</sub>)) ;
- les canons à émission de champ : l'énergie nécessaire pour libérer les électrons est obtenue par un champ électrique intense.

Il existe également des canons qui utilisent ces deux processus à la fois. La qualité du MEB dépend essentiellement de la qualité du canon dont la grandeur caractéristique est la brillance. La brillance est la densité de courant d'émission par unité d'angle solide. Cette propriété peut être comparée à l'intensité en optique photonique. Plus la brillance  $\beta (A.cm^{-2}.Sr^{-1})$  est grande, plus fort est le courant dans le faisceau et plus la vitesse d'écriture en lithographie est grande. La brillance augmente donc avec la tension d'accélération et la température.

### 5.1. Canon à émission thermo-électronique ou thermo-ionique

Les sources thermo-ioniques sont fabriquées avec un filament de tungstène (W) ou bien avec une pointe en hexaborure de lanthane (LaB<sub>6</sub>).

Dans le premier cas, le canon de type triode, schématisé par la figure 2.5a [35], est constitué d'une cathode, formée par un fil de tungstène plié en pointe («épingle à cheveux» ou hairpin), dont le rayon de courbure est de 100  $\mu m$ . Pour extraire les électrons, on augmente la température de la cathode en la chauffant par effet Joule (par passage direct du courant dans le filament). Les électrons émis par la cathode sont accélérés par le champ électrique régnant entre le filament, polarisé négativement, et l'anode, reliée à la masse. Une électrode intermédiaire, le wehnelt, polarisée un peu plus négativement que le filament, a pour but de localiser l'émission électronique au niveau de la pointe et d'obtenir une focalisation du faisceau entre le wehnelt et l'anode. A cet endroit, le faisceau présente un diamètre minimum, le cross-over. Au-delà du cross-over, le faisceau se comporte comme s'il provenait

directement de ce point, que l'on peut considérer, du point de vue de l'optique électronique, comme la source ponctuelle réelle du faisceau. Grâce au filament de tungstène, il est possible d'obtenir une densité de courant de l'ordre de  $1.75 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $2700 \text{ K}$ , une taille de sonde de l'ordre d'une dizaine de nanomètres à  $30 \text{ kV}$  et une brillance de l'ordre de  $10^5 \text{ A.cm}^{-2}.\text{Sr}^{-1}$ .

Certaines applications requièrent toutefois une brillance plus élevée que celle délivrée par le filament de tungstène. Dans ce cas, la source  $\text{LaB}_6$  devient une option intéressante puisqu'elle permet d'augmenter d'un facteur dix la brillance tout en diminuant la taille de sonde (en comparaison avec la source de tungstène). Le canon a la même structure en triode, seule la cathode change. Comme le montre la figure 2.5b [35], les cathodes sont constituées d'une pointe monocristalline de  $\text{LaB}_6$ , de très petite dimension (environ  $1 \text{ mm}$  de long), fixée à l'extrémité d'un filament de tungstène. Le chauffage s'effectue par un passage direct du courant au travers de la pointe. Bien que présentant de bonnes performances et une longue durée de vie, ils sont fragiles et chers.

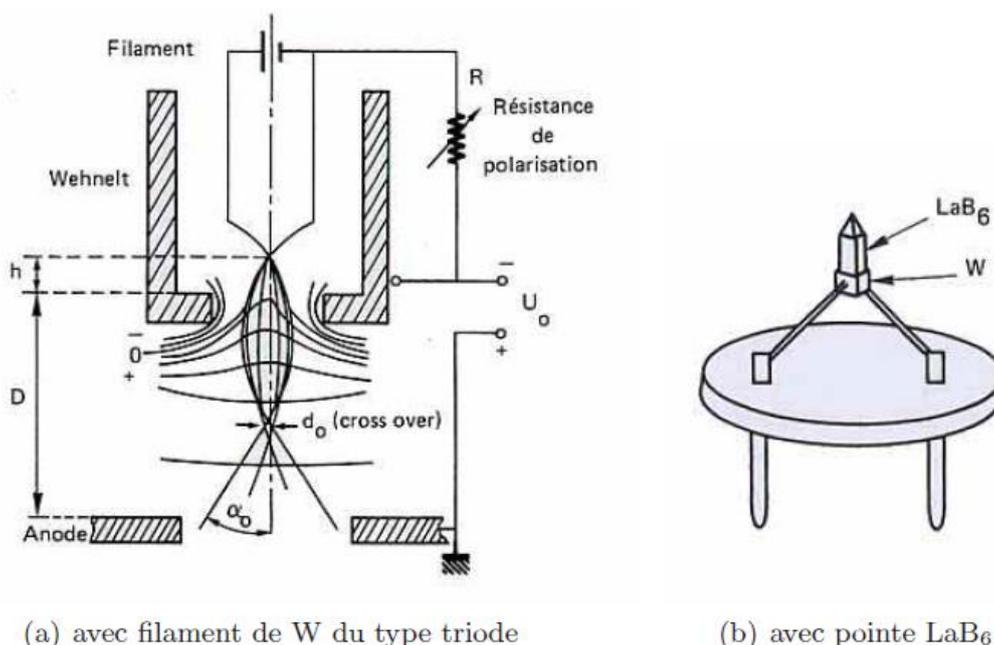
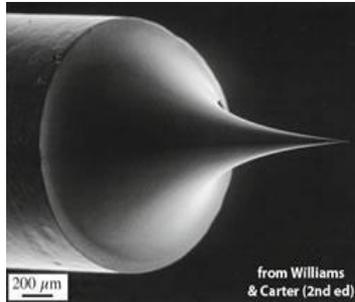


Figure 2.5 : Schéma de principe de canons à émission thermo-ionique [35].

## 5.2. Canon à émission à émission de champ avec cathode froide

Le principe de fonctionnement d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun, FEG, en anglais) diffère notablement de celui du canon à émission thermo-électronique. En effet, en utilisant une pointe monocristalline de tungstène avec un très faible rayon de courbure ( $0.1 \mu\text{m}$ ), on obtient localement un champ électrique très intense permettant d'extraire des électrons sans qu'il soit nécessaire de chauffer le filament (Figure 2.6 [31]). Ce canon se compose d'une cathode, constituée d'une pointe monocristalline de tungstène fixée sur un filament classique, et de deux anodes. La première anode, servant à l'extraction des

électrons, est à un potentiel  $U_1$  positif par rapport à la pointe. La deuxième anode, destinée à l'accélération des électrons, est à potentiel  $U_2$ . Le champ électrique obtenu au niveau de la pointe est extrêmement important, de l'ordre de  $10^7$  à  $10^9$   $V/cm$ .



**Figure 2.6 :** Cathode Froide (Pointe FEG) [31].

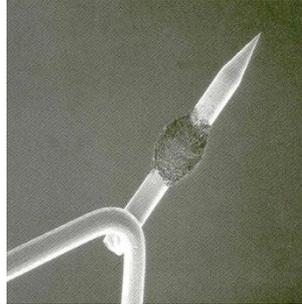
On peut ainsi obtenir des densités de courant de  $10^4$  à  $10^6$   $A/cm^2$ , ce qui conduit à des brillances supérieures à  $10^9$   $A.cm^2.Sr^{-1}$ , peu dépendantes de la tension d'accélération  $U_2$ . En émission de champ, la source apparente d'électrons est virtuelle et de très petite dimension (2 à 3  $nm$  de diamètre). Au point de focalisation, au-delà de la deuxième anode, le diamètre du faisceau est de l'ordre de 25  $nm$ , soit  $10^3$  à  $10^4$  fois plus faible que celui fourni pour l'émission thermoélectronique. Ces canons permettent d'obtenir des sondes électroniques de très petit diamètre avec une forte densité de courant [35,46].

Vu leurs performances inégalables, les sources à effet de champ (cathode froide) sont couramment utilisées en microscopie. Par contre, elles sont très peu utilisées pour la lithographie électronique en raison des problèmes d'instabilité importants (bruit à court terme, dérivation, fluctuation du courant) et nécessite un vide exigeant au niveau du canon.

### 5.3. Canon à émission de champ assisté thermiquement ou à émission Schottky

Ce canon (Thermal Field Emission Gun, TFEG, ou Schottky Field Emission Gun, SFEG, en anglais) présente la spécificité d'allier les deux types de sources précédemment décrites. Cette technologie, assez récente, combine la fine pointe monocristalline de tungstène d'une source à émission de champ (cathode froide) et le chauffage de la source thermo-électronique (Figure 2.7 [31]). La pointe de tungstène est également recouverte d'une couche d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) afin de réduire le champ électrique d'extraction. Cette couche s'évapore continuellement de la pointe chauffée. A cet effet, un réservoir d'oxyde de zirconium chauffé, situé dans le canon, reforme continuellement cette couche. Il en résulte que le champ électrique d'extraction est 10 fois inférieur à celui de la cathode froide [35]. Ces pointes utilisées dans les canons à émission de champ assistés thermiquement peuvent produire des cross-over de 20  $nm$  [46]. Ainsi, les systèmes de lithographie utilisant de tel canon peuvent

produire des spots de 10 nm avec des densités de courant de  $1000 \text{ A.cm}^{-2}$  [47]. Ce type de canon est un bon candidat pour les systèmes de lithographie électronique nécessitant une haute résolution et un fort rendement [44].



**Figure 2.7 : Pointe Schottky [31].**

Comme la pointe fonctionne à une température d'environ 1800 K, elle est peu sensible aux gaz de son environnement et peut fonctionner de manière stable pendant des mois. Un vide dans la gamme des  $10^{-9} \text{ Torr}$  est alors suffisant. En conclusion, ce type de canon possède une brillance presque aussi élevée que les sources à cathode froide, une source virtuelle très petite et une dispersion en énergie modérée [46, 48].

dans un MEB [31].

#### 5.4. Bilan des différentes sources d'électrons

Un résumé des caractéristiques et des performances des différentes sources d'électrons que nous venons de décrire est présenté dans le tableau 2.2 [43,48,35].

Type de source	Brillance ( $\text{A.cm}^{-2}.\text{Sr}^{-1}$ )	Vide requis (Torr <sup>2</sup> )	Température de chauffage (K)	Résolution (nm)	Taille de la source $d_0$	Dispersion en énergie $\Delta E$ (eV)
Filament de W	$\approx 10^5$	$10^{-6}$	2700	5 à 10	25 $\mu\text{m}$	2-3
Pointe LaB6	$\approx 10^6$	$10^{-8}$	1900	< 5	10 $\mu\text{m}$	2-3
Emission de champ thermique (Schottky)	$\approx 10^8$	$10^{-9}$	1800	< 1	20 nm	0,9
Emission de champ à froid	$\approx 10^9$	$10^{-10}$	300	< 1	5 nm	0,22 eV

**Tableau 2.2 : Caractéristiques des sources d'électrons [43,48,35].**

En plus de la brillance, les paramètres clé d'une source sont sa taille et la dispersion énergétique des électrons émis (exprimée en eV).

La taille de la source est importante puisqu'elle détermine la réduction qui doit être fournie par les lentilles afin de former un spot sur l'échantillon. Sachant que la taille de ce

spot conditionnera la résolution, il est préférable que la taille de la source soit initialement petite.

La dispersion énergétique des électrons a d'importantes conséquences sur l'aberration chromatique, donc, sur la résolution. Ainsi, plus la distribution en énergie des électrons est large (similaire à une lumière blanche), moins bonne est la résolution. Pour obtenir une bonne résolution, il est nécessaire de choisir une source émettant avec une faible dispersion énergétique (assimilable à une source monochromatique).

Dans la section suivante, nous détaillerons les éléments d'optique et les aberrations rencontrées ainsi que l'influence des sources sur la taille de sonde, et donc, sur la résolution en fonction des différents réglages.

## **6. Le système d'optique, ses aberrations, la taille de sonde et la résolution**

A partir d'une source d'électrons, dont le diamètre est défini par le «cross-over», on veut obtenir au niveau de l'échantillon une sonde dont le diamètre doit varier de quelques nanomètres (microscopie électronique à balayage «haute résolution») à un micron (microanalyse X). Ceci nécessite un facteur de réduction pouvant atteindre 10000. Cette performance est réalisée par un ensemble de lentilles électromagnétiques. Ces lentilles permettent de faire converger le faisceau d'électrons, de la même façon que les lentilles en verre en optique photonique. En effet, l'optique électronique est analogue à l'optique photonique, en ce sens que la majorité des principes d'une colonne électronique peuvent être compris en assimilant les électrons à des rayons lumineux et les composants électroniques à leurs équivalents optiques.

### **6.1. Les éléments d'optique**

Dans le paragraphe 1 de ce chapitre, les différents éléments composant la colonne sont énumérés et brièvement décrits. Nous allons ici ajouter quelques compléments intéressants.

La trajectoire d'un électron en mouvement peut être déviée quand il traverse un champ électrique  $\vec{E}$  ( $\vec{F} = q\vec{E}$ ) ou un champ magnétique  $\vec{B}$  ( $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ ). Il existe, de ce fait, deux types de lentilles pour les faisceaux d'électrons [34,48] : les lentilles électrostatiques et les lentilles électromagnétiques. Ces deux types de lentilles souffrent toutefois d'aberrations chromatiques et d'aberrations sphériques qui nuisent à la convergence du faisceau d'électrons. Il est à noter que les lentilles électromagnétiques introduisent moins d'aberrations mais sont aussi moins rapides.

Dans une colonne électronique, on distingue généralement les lentilles condenseurs et la lentille objectif. Les lentilles condenseurs réduisent la dimension de l'image de la source d'électrons. La lentille objectif, près de l'échantillon, focalise la sonde sur sa surface.

Pour contrôler la dimension du faisceau (réduisant par l'occasion les aberrations), la résolution et le courant parvenant sur l'échantillon, on utilise des diaphragmes. Il est également conseillé d'avoir un limiteur le plus près possible du canon pour limiter les effets de charge d'espace causés par la répulsion électron-électron (effets Boersch et Loeffler) [49,50].

Dans le but de reconstituer une image complète de la surface l'échantillon, deux paires de bobines dans la colonne du MEB, constituant le système de déflexion du faisceau d'électrons, balayent, point par point, le faisceau sur cette surface.

Le grandissement de l'image correspond au rapport de la longueur de balayage sur la surface d'échantillon et la longueur de balayage sur l'écran du MEB.

$$\text{Grandissement} = L_{\text{écran}}/L_{\text{échantillon}}$$

Le grandissement est augmenté en réduisant la superficie de balayage sur la surface. Concrètement, la modification du grandissement est possible en changeant l'angle de déflexion, ou en déplaçant verticalement l'échantillon (variation de la distance de travail).

Le signal obtenu du détecteur est utilisé pour construire l'image. Sur beaucoup de MEB analogiques ou numériques, il est possible de transférer l'image directement à un ordinateur où elle peut être enregistrée et traitée en utilisant divers logiciels. La résolution de cette méthode dépend de la qualité du système d'acquisition de l'image. Le système électronique de contrôle permet quant à lui de traiter et de gérer les signaux émis et détectés lors de l'impact du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Il permet également de gérer le déplacement du porte-échantillon et de régler tous les paramètres du faisceau d'électrons.

## 6.2. Les aberrations

Comme en optique conventionnelle (photonique), l'optique électronique présente des aberrations qui se traduisent par un élargissement de la sonde électronique, caractérisé par les diamètres des «cercles de moindre confusion» (le cercle de confusion représente l'élargissement introduit par une aberration). Les performances du système sont généralement dominées par les aberrations introduites par la lentille objectif [48]. Ces aberrations peuvent être :

- Sphériques : dues à un défaut dans la lentille qui apparaît plus convergente à son bord qu'à son côté ;
- Chromatiques : dues à une dispersion énergétiques à l'émission ( 3 eV pour le filament W et 0.2 eV en émission de champ) ;
- de diffraction : qui se produisent au diaphragme final à cause de la nature ondulatoire des électrons ;

- d'astigmatisme : dues à la différence entre la distance focale et les deux diamètres perpendiculaires de la lentille. La sonde n'est plus circulaire mais elliptique.

### 6.3. Taille de la sonde

La fonction de la colonne électronique est de transformer l'image du cross-over en un spot sur l'échantillon, via des lentilles convergentes. Les condenseurs donnent ainsi, de la source  $d_0$ , une image réduite  $d_i$ . Cette dernière est alors reprise par l'objectif pour donner une image finale  $d_g$ . Le facteur de réduction  $M$  de la colonne du microscope est le rapport entre les diamètres respectifs de l'objet et de l'image et il s'exprime par :

$$M = d_0/d_g$$

En microscopie, ce facteur doit être entre 1000 et 10000 pour obtenir une taille de sonde dont le diamètre varie de quelques nanomètres à quelques microns.

Lorsque le faisceau d'électrons est correctement aligné, la sonde a une distribution gaussienne en intensité. La taille globale de la sonde  $d$  est le diamètre à mi-hauteur de cette gaussienne [44, 35].

L'aberration d'astigmatisme pouvant être corrigée, elle est négligeable devant les autres aberrations. Ce sont les aberrations qui fixent la valeur du demi-angle d'ouverture  $\alpha$  permettant d'obtenir une taille de sonde minimum. Dans les systèmes équipés d'une source thermo-ionique, les aberrations sphériques constituent le facteur limitant du diamètre de la sonde [35, 46], alors que ce sont les aberrations chromatiques dans les systèmes à émission de champ [46, 48].

La relation entre la taille de sonde, la tension d'accélération et le courant constitue une notion importante en microscopie électronique, surtout pour des applications nécessitant une grande résolution. En effet, la taille de sonde est directement reliée à la résolution maximale qu'il est possible d'atteindre et permet ainsi de connaître les limites de la technologie, notamment pour la lithographie par faisceau d'électrons. La figure 2.8 présente les variations de la taille de sonde en fonction de la tension d'accélération des électrons, du courant d'électrons et du type de source pour une tension d'accélération de 30 kV et 10 kV [35].

On remarque les avantages indéniables de la source à effet de champ sur les autres types de source : le diamètre de la sonde est plus «stable», il est moins affecté par les variations de courant et de tension d'accélération. Deux tendances se dégagent :

- La taille de sonde augmente avec le courant d'électrons ;
- La taille de sonde diminue lorsque la tension d'accélération augmente.

En résumé, pour obtenir une taille de sonde la plus petite possible, il faut une tension d'accélération la plus grande possible et le courant le plus faible possible. Toutefois, un courant minimum est nécessaire pour obtenir une bonne qualité d'image afin de réduire l'effet du bruit du détecteur d'électrons.

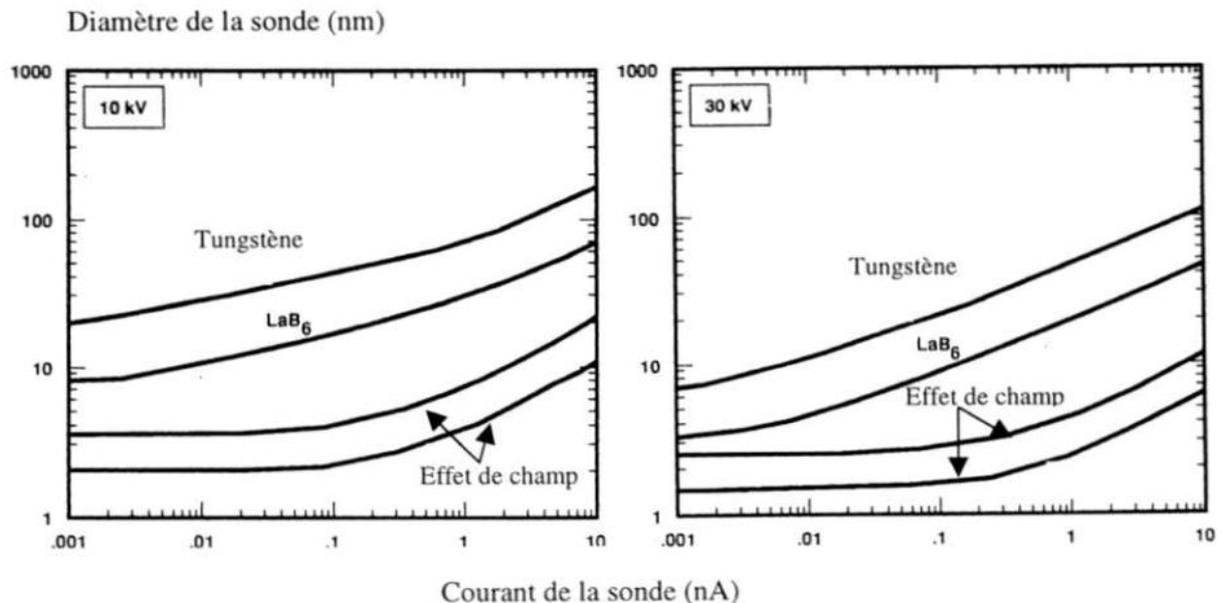


Figure 2.8 : Relations entre taille de sonde, courant et type de source [35].

Suite aux constatations précédentes, il serait aisé de croire qu'il suffit d'augmenter la tension d'accélération des électrons pour obtenir une taille de sonde la plus petite possible. Or, le fait d'augmenter la tension d'accélération engendre toutefois de nombreux inconvénients. En effet, le faisceau d'électrons est constitué de particules chargées possédant une masse propre et une vitesse qui varie en fonction de la tension d'accélération. Dès lors, plus la tension d'accélération est élevée plus les électrons pénètrent profondément dans le matériau irradié, entraînant ainsi une perte de signal à la surface du matériau et donc une perte de finesse dans l'image. En plus de la perte de contraste à la surface des matériaux, l'augmentation de la tension d'accélération est fortement susceptible de causer des dommages aux échantillons et d'engendrer des effets de charge [32]. Par conséquent, le choix de la tension d'accélération et du courant a une importance primordiale pour obtenir la qualité d'image désirée. Un compromis doit donc être absolument fait entre résolution et finesse de l'image.

#### 6.4. Résolution

La limite de résolution, aussi appelée pouvoir séparateur, d'un microscope représente la distance minimale entre deux détails de la surface que l'on peut distinguer sur l'image. La notion de résolution fait intervenir à la fois l'instrument, l'échantillon, la nature du signal

recueilli mais également les moyens d'observations (œil, écran, émulsion photographique). La résolution réelle est liée à la dimension de la zone émettant le signal donnant l'image. Dans le cas de la détection d'électrons secondaires, la zone émissive est superficielle. Elle est limitée à la dimension de la sonde électronique, avec néanmoins un élargissement plus ou moins important (mais de faible intensité), dû à l'émission secondaire provoquée par les électrons rétrodiffusés. Dans le cas de la détection d'électrons rétrodiffusés, le signal est produit plus profondément (à quelques dizaines de nanomètres) et avec un étalement plus important en raison de la diffusion électronique. La résolution apparente sur l'échantillon dépend du grandissement et de la résolution de l'écran. Le diamètre d'émission étant proche de la taille de sonde, la détection des électrons secondaires permet une meilleure résolution spatiale.

En microscopie électronique à balayage, la limite inférieure de la résolution spatiale est liée au diamètre de la sonde électronique. Elle dépend donc de l'intensité du faisceau, de la tension d'accélération, de la nature du canon et des aberrations de l'optique électronique.

### **6.5. Profondeur de champ**

Le faisceau électronique ne peut être focalisé sur tous les points de la surface d'un échantillon présentant un relief important. Dans ce cas, il y a donc un élargissement de la sonde. Ce dernier est d'autant plus important que ces points sont éloignés du plan de focalisation. Il n'y a aucune incidence visible sur la qualité de l'image, tant que cet élargissement reste inférieur à la résolution globale du microscope. Au-delà, un «flou» apparaît. La profondeur de champ (ou DOF pour depth of focus en anglais) correspond à la zone centrée autour du plan de focalisation dans laquelle l'image de la surface reste nette. La profondeur du champ du MEB est bien supérieure à celle du microscope optique grâce à la faible ouverture angulaire du faisceau d'électrons.

En microscopie, on cherche à avoir simultanément une grande profondeur de champ et une grande résolution. Pour augmenter la profondeur de champ, il faut réduire l'angle d'ouverture. Cela peut se faire soit en diminuant le diamètre du diaphragme final, soit en augmentant la distance de travail. Or, plus la distance de travail augmente moins bonne est la résolution. Ainsi, l'augmentation de la profondeur de champ ne pouvant se faire qu'au détriment de la résolution. Il est donc nécessaire de trouver un compromis en fonction de l'application. Par exemple, si on cherche à obtenir des images avec une bonne résolution et un fort grossissement, il faut choisir une faible distance de travail [35]. Le tableau 2.3 résume l'influence des principaux réglages du microscope sur la qualité de l'image obtenue [32,35]. La flèche vers le haut indique une augmentation et celle vers le bas une diminution.

Influence ↙ ↘	PARAMETRES	Résolution	Taille de sonde	Profondeur de champ DOF	Signal d'électrons secondaires	Bruit	Effets de bord	Domage sur la surface	Charge de l'échantillon	Back scattering	Forward scattering
REGLAGES	objectif	↗	↘	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘
Tension d'accélération $E_0$	↗	✓	✓								✓
	↘				✓		✓	✓	✓	✓	
Distance de travail WD	↗			✓							
	↘	✓	✓								
Diamètre du diaphragme $\phi$	↗				✓	✓					
Angle de demi-ouverture $\alpha$	↘							✓			
Courant de sonde $I$	↗	✓	✓	✓							
	↘										
Nombre atomique du substrat Z	↗									✓	
	↘										✓

**Tableau 2.3 :** Influence des réglages du MEB sur certains paramètres responsables de la qualité de l'image finale [32, 35].

## 7. Les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés

Le rôle du détecteur de convertir les signaux émis (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X) en un signal électrique pouvant être traité et amplifié par le système de contrôle du MEB. La microscopie électronique ne pourrait exister sans des détecteurs performants. Même avec une excellente colonne électronique, il devient impossible d'obtenir une image de qualité et effectuer une analyse si les signaux provenant de l'interaction des électrons primaires avec l'échantillon ne sont pas correctement détectés. Les détecteurs doivent donc être en mesure de refléter la capacité des MEB actuels.

Les observations et les lithographies que nous effectuons se basent seulement sur les signaux provenant des électrons secondaires et rétrodiffusés. Le détecteur le plus communément utilisé en microscopie est le détecteur d'Everhart-Thomley [35]. Ce détecteur est muni d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur. Le schéma du détecteur d'Everhart-Thomley est présenté sur la figure 2.9 [35]. Le scintillateur est polarisé à une forte tension positive, autour de 12 kV, afin d'attirer de façon électrostatique les électrons émis lors de l'irradiation. Une cage de Faraday, polarisée à environ 250 V, entoure le scintillateur afin de ne pas faire dévier le faisceau d'électrons de la colonne. Ainsi, lorsqu'un électron frappe le scintillateur, plusieurs photons sont émis et conduits le long d'un guide d'onde optique jusqu'au photomultiplicateur. À leur tour, les photons frappent l'électrode du photomultiplicateur et engendrent la création d'électrons libres, d'où l'effet d'amplification. Grâce au détecteur d'Everhart-Thomley, il est possible d'obtenir un gain très élevé, de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$ , avec un rapport signal sur bruit faible et une bande passante très large. Le détecteur d'Everhart-Thomley sert principalement à la détection des électrons secondaires,

mais il peut également servir à la détection d'électrons rétrodiffusés. Toutefois, en mode électrons rétrodiffusés, le rendement de collection des électrons est très faible (de 1 à 10%).

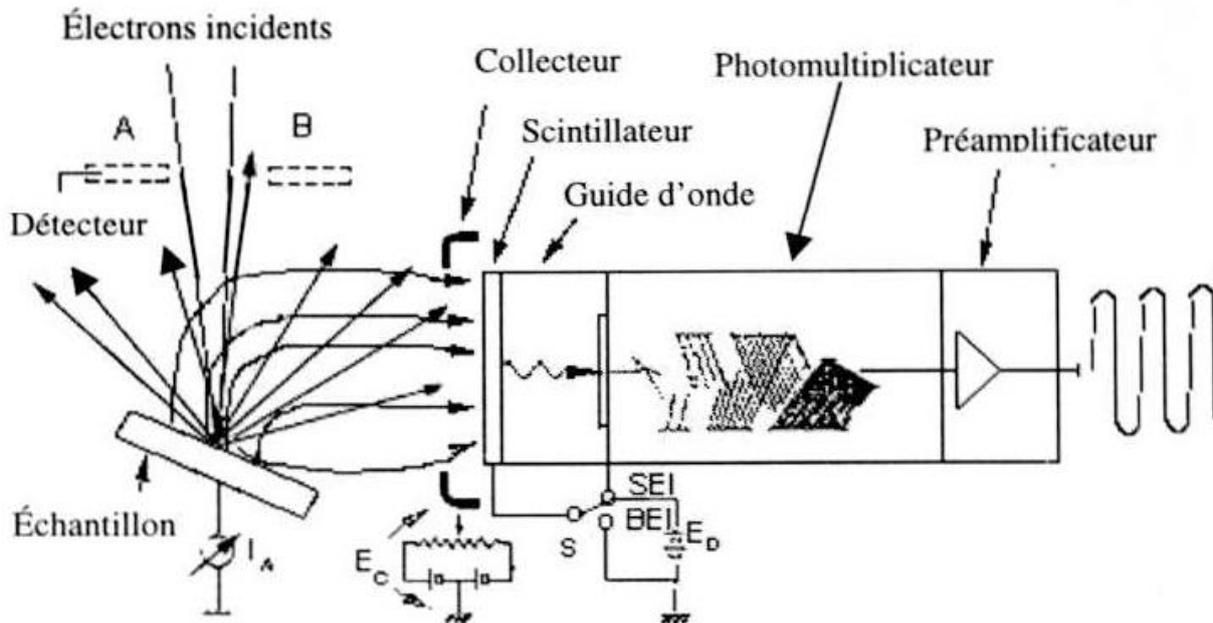


Figure 2.9 : Le détecteur Everhart-Thomley [35]

La grande majorité des images obtenues au MEB sont des images en mode électrons secondaires qui informe sur la topographie de l'échantillon avec une grande résolution. Les images en mode électrons rétrodiffusés permettent aussi d'obtenir des informations utiles sur la composition chimique simultanément à la topographie. En raison de leur énergie élevée, la dispersion des électrons rétrodiffusés est plus grande que celle des électrons secondaires. Ainsi, une image en électrons secondaires possédera la plupart du temps une meilleure résolution qu'une image en électrons rétrodiffusés.

## 8. Le système de pompage

Pour obtenir un faisceau d'électrons primaires stable et éviter une oxydation de la source, certains canons à électrons doivent fonctionner sous un vide très poussé ( $10^{-9}$  Torr). Ce vide est obtenu à l'aide d'une pompe ionique. Le reste de la colonne du MEB nécessite aussi un vide poussé, pour éviter les collisions entre les électrons primaires et éventuellement des molécules parasites. Le vide nécessaire (au minimum  $10^{-6}$  Torr) est obtenu par un système de pompage secondaire comportant ; soit une pompe à diffusion d'huile, soit une pompe turbo-moléculaire couplée à un système de pompage primaire, constitué par une pompe à palettes.

Toutefois, la nécessité du vide complique la caractérisation des échantillons isolants (organiques par exemple). Si le vide au niveau du canon doit toujours être excellent, il est parfois intéressant de maintenir un vide moins poussé au voisinage d'un échantillon isolant,

pour pouvoir l'observer sans le métalliser en surface. Il existe donc des microscopes fonctionnant au niveau de l'objet sous pression réduite (désignés parfois par l'acronyme anglais CP pour «Controlled Pressure» ou LV pour «Low vacuum»), qui ne permettent que la formation d'images en électrons rétrodiffusés. Par ailleurs, il existe aussi des microscopes fonctionnant au niveau de la chambre sous pression quasiatmosphérique (air sec, humide ou gaz neutre). Ils sont dits environnementaux. Grâce à un détecteur d'électrons secondaires spécifiques (détecteurs Danitelos), ils permettent d'obtenir des images en électrons secondaires même à forte tension [51].

Enfin, notons que l'enceinte et la colonne peuvent être contaminées intempestivement au carbone. Cette contamination provient de la présence du carbone dans l'huile de la pompe à diffusion, mais aussi, dans les matériaux organiques (les résines par exemple) constituant les échantillons. L'utilisation de pompes sèches (pompe turbo-moléculaire à roulement magnétique connectée à une pompe à membrane) et/ou d'un piège à azote liquide dans la ligne de pompage est préconisée pour diminuer ce problème gênant. La migration des espèces carbonées à l'intérieur de la colonne et sur les échantillons représente un problème pour les applications de microscopie, lithographie et caractérisation des matériaux. En effet, les molécules d'hydrocarbure se condensent sur la surface de l'échantillon exposée par le faisceau d'électrons [52] et sur les éléments de la colonne (encrassement des diaphragmes, par exemple). Cette condensation, aussi faible soit-elle, peut affecter la qualité de la lithographie ainsi que les performances des dispositifs électroniques et doit être considérée lors de l'analyse des échantillons. Elle peut néanmoins être éliminée par simple chauffage de l'échantillon à environ  $100^{\circ} C$  [53], dès que possible.

## Chapitre 3

### La lithographie électronique

#### 1. Introduction

L'invention de la lithographie électronique est essentiellement liée au développement du microscope électronique à balayage. En effet, les deux techniques utilisent le même principe : la déflexion d'un faisceau d'électrons pour balayer la surface d'un échantillon. Dans le cas du MEB, pour réaliser une image de la surface de l'échantillon et dans le cas de lithographie électronique, pour insoler une résine électrosensible.

Les années 1950 et 1960 voient l'invention et le développement des premiers MEB [54,55]. La lithographie électronique est apparue en réponse au besoin de miniaturisation des composants électroniques, exprimée par la loi de Moore [56]. Cette loi conduit Wells [57] à suggérer, dès 1962, l'idée d'utiliser les résines électrosensibles et le faisceau électronique d'un microscope à balayage dans le processus de lithographie. L'entrée de la lithographie électronique dans les domaines industriel et scientifique a été amorcée en 1969. En effet, Hatzakis [58] a démontré que le polymère PMMA est la résine électrosensible idéale pour ce type de lithographie. Malgré les avancées scientifiques et techniques considérables réalisées depuis plus de 60 ans, le principe de base de lithographie électronique est resté inchangé. On utilise toujours un faisceau d'électrons piloté par un MEB pour balayer la surface de la résine PMMA.

En nanotechnologie, la lithographie électronique représente une méthode d'élaboration des échantillons pour caractérisation ou une étape spécifique dans les procédés de fabrication de certains dispositifs. Dans ce contexte, le terme nanolithographie devient plus approprié en raison des dimensions nanométriques de ces échantillons ou dispositifs. Afin d'alléger la suite du document, le terme lithographie sera utilisé en faisant référence à la nanolithographie.

Contrairement à la lithographie optique, qui est largement utilisée dans la fabrication à grande échelle (industrie) des circuits intégrés, la lithographie par faisceau d'électrons reste limitée à quelques applications à cause de sa lenteur (durée d'insolation plus grande) et sa faible productivité (faible vitesse d'écriture). En effet, elle est souvent utilisée pour la réalisation de masques pour les autres types de lithographies (optique, rayons X) ou pour l'élaboration de

dispositifs nanométriques pour la recherche, en raison de sa résolution élevée [59]. Ce chapitre est dédié à la description de la technique de lithographie électronique.

## 2. Principe de la lithographie

La lithographie consiste à reproduire un motif sur un substrat par l'intermédiaire d'une résine. On a vu dans le premier chapitre qu'il existe plusieurs types de lithographie. Néanmoins leur principe de base reste sensiblement le même. Tout procédé de lithographie se décompose essentiellement en trois étapes (Figure 3.1) :

- le dépôt de la résine ;
- la reproduction du motif dans cette dernière, par son exposition à une irradiation le plus souvent ;
- le développement, qui révèle le motif dans la couche de résine.

Ces trois étapes constituent le procédé de lithographie proprement dit. A la fin de ce procédé, le motif imprimé dans la résine est transféré dans le substrat ou dans un autre matériau pour former la structure souhaitée. Le procédé lithographique est mené partiellement ou intégralement dans un environnement où le taux de poussières est contrôlé (salle blanche), pour éviter toute contamination.

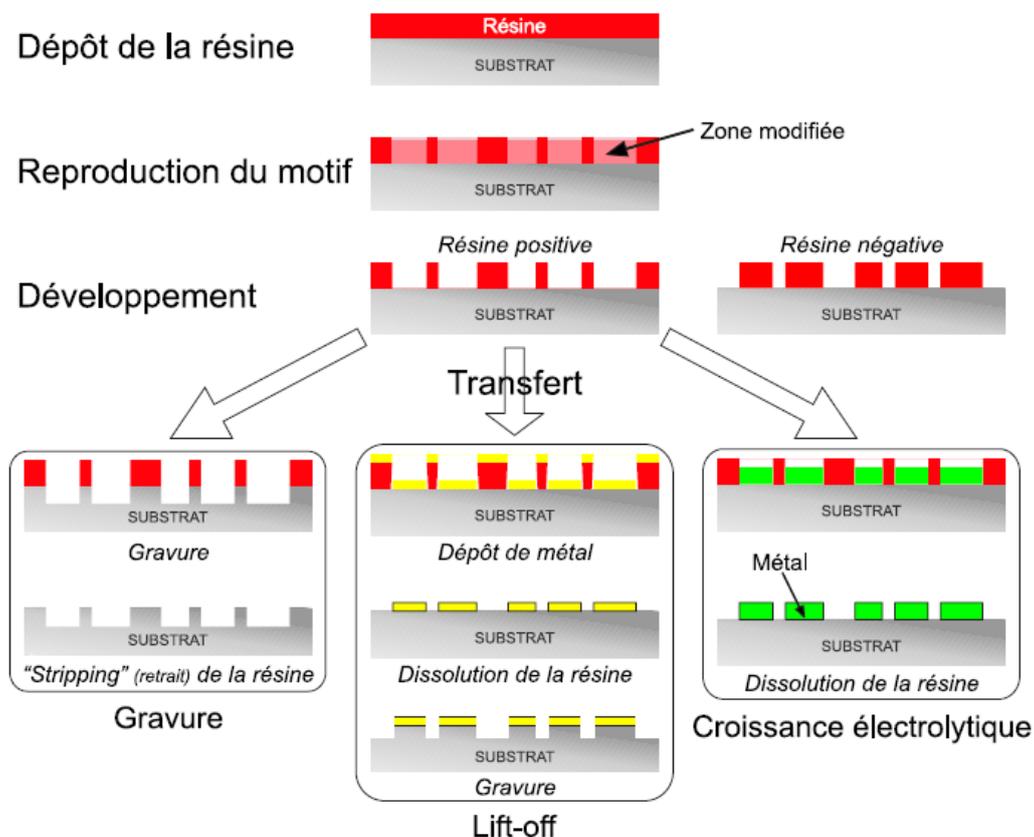


Figure 3.1 : Différentes étapes du procédé lithographique et différentes méthodes de transfert.

## 2.1. Dépôt de la résine

Lors de cette étape, on dépose sur le substrat une couche mince de résine sensible à la radiation choisie pour le procédé de lithographie (ultraviolets (UV), rayons X, électrons...etc.). Dans le cas des résines organiques (polymères), un mécanisme constitué d'une tournette permet d'étaler uniformément la résine sur le substrat (enduction) [60]. Dans le cas des résines inorganiques, on utilise les techniques de dépôts conventionnelles comme le dépôt par évaporation, pulvérisation, ablation laser [61]...etc.

## 2.2. Reproduction du motif dans la résine

C'est l'étape clé de la lithographie. Elle consiste à imprimer le motif dans la couche de résine en la modifiant chimiquement ou physiquement. Dans notre cas, il s'agit d'exposer la résine à un faisceau d'électrons très énergétique. Ce procédé sera détaillé ultérieurement. On parle également de reproduction du motif dans la résine, car ce dernier a été préalablement conçu par un logiciel.

Durant l'étape de reproduction du motif, il est parfois nécessaire de contrôler sa position sur le substrat. En effet, cette opération est impérative dans le cas d'un dispositif nécessitant plusieurs étapes ou niveaux de lithographie (plusieurs motifs alignés par exemple).

## 2.3. Le développement

Le but du développement est de mettre en évidence et d'une manière sélective les zones de la résine qui ont subi des modifications lors de la reproduction du motif. Il s'agit d'éliminer la résine présente dans le motif afin de former une structure en trois dimensions. Ceci peut être réalisé par voie humide (immersion dans un solvant adéquat ou pulvérisation de ce dernier) ou par voie sèche (plasma adapté) [60, 62].

La solubilité ou non des régions exposées d'une résine organique dans un certain solvant ou agent de développement, dépend des réactions chimiques engendrées lors de la reproduction du motif. On distingue alors deux types de résines organiques :

- résines positives : lorsque les régions exposées deviennent solubles ;
- résines négatives : lorsque les régions exposées deviennent insolubles.

Ce principe général du développement, s'applique pour d'autres types de résines et techniques lithographiques. L'étape de développement, essentielle en nanofabrication, conclut l'opération de lithographie.

## 2.4. Transfert du motif

A l'issue du développement, la résine est présente dans certaines régions du substrat et absente dans d'autres. Il se forme ainsi sur la résine un masque qui va servir de moule pour

former la structure voulue. On parle alors de reproduction ou de transfert du motif soit dans le substrat, soit dans un autre matériau.

L'étape de transfert est aussi cruciale que l'étape de lithographie. En effet, cette étape doit s'effectuer de manière à conserver la taille et la forme initiales des motifs de résine. Cette étape utilise des procédés de microfabrication tels que le dépôt de couches minces (pour lift-off, par exemple) et la gravure. On distingue deux catégories de transfert expliquées dans le tableau 3.1.

Transfert	Principe	Procédés de microfabrication
Soustractif	transfert du motif dans le substrat ou dans une couche sous-jacente via les ouvertures dans la résine.	gravure, oxydation, dopage. . .
Additif	apport d'un nouveau matériau à la surface de l'échantillon via les ouvertures dans la résine.	lift-off, croissance électrolytique.

*Tableau 3.1 : Récapitulatif des deux catégories de transfert.*

Durant l'étape de transfert, les résines subissent de rudes conditions. Par conséquent, le choix de la résine dépend de la méthode de transfert envisagée.

### 3. La lithographie électronique

#### 3.1.Choix de la lithographie électronique

Il existe deux types de lithographie électronique :

- la lithographie électronique par projection : le motif de la structure nanométrique est reproduit dans la résine par projection du faisceau d'électrons, à travers un masque de type stencil ;
- la lithographie par balayage d'un faisceau d'électrons, qui sera décrite ci-dessous.

Afin de structurer la surface par des réseaux de nanoparticules métalliques, nous recherchons une technique de lithographie accessible permettant :

- une bonne résolution (50 nm ou moins) ;
- une surface d'exposition suffisante (au moins quelques mm<sup>2</sup>) ;
- une souplesse dans le motif : pas de masque ni de moule pendant la phase d'optimisation.

La lithographie par balayage d'un faisceau d'électrons nous offre le meilleur compromis entre la résolution, le champ d'écriture possible, la souplesse d'utilisation et l'accessibilité [63]. Notons que le champ d'exposition ou champ d'écriture est la zone maximale balayée par la déflection électronique du faisceau. L'alignement de différents niveaux de lithographie les uns par rapport aux autres rend possible l'élaboration de dispositifs complets. C'est pourquoi cette technique a été choisie pour fabriquer les réseaux de nanocylindres d'or.

La lithographie électronique à balayage possède les caractéristiques suivantes :

- Méthode : balayage
- Utilisation : laboratoires, recherches et développement et industrie
- Résolution :
  - Pratique : 5 à 7 nm [64]
  - Ultime : 3 à 5 [65]
- Principale limite : interaction électron - résine
- Vitesse d'insolation :  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [66]
- Champ d'écriture possible :  $10 * 10 \text{ mm}^2$  [66]

La lithographie électronique par balayage consiste à reproduire un motif sur la surface d'une résine électrosensible (sensible aux électrons) en la balayant par un faisceau d'électrons d'énergie variable. La résine peut être soit organique (PMMA, par exemple), soit inorganique (NaCl, AgF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>...etc.) [67]. Du point de vue technique, on distingue deux systèmes de lithographie qui sont :

- soit des masqueurs, en d'autres termes, des générateurs de faisceau gaussien ;
- soit des microscopes électroniques à balayage ou à transmission munis d'un système de pilotage du faisceau (système annexe de lithographie). On parle alors de système hybride.

La résolution de la lithographie électronique par balayage dépend essentiellement de quatre facteurs : les réglages de la colonne (mise au point, énergie des électrons...etc.), le diamètre de la sonde, les interactions électrons - résine et la résine utilisée [68]. En effet, la résine par sa sensibilité, son contraste, ses composants et son développement, détermine le plus petit motif réalisable. Ainsi, dans la résine PMMA, des motifs de dimensions inférieures à 30 nm sont couramment obtenus avec une bonne reproductibilité [69] et des résolutions aussi petites que 3 – 5 nm ont été atteintes dans 150 nm de PMMA [70].

### 3.2. Configuration de base

Dans la suite, on s'intéressera uniquement aux systèmes hybrides de lithographie qui seront utilisés dans nos expériences. Toutes ces systèmes présentent les mêmes éléments de base. Ils ont composée d'une colonne électronique et d'un système annexe de lithographie.

La partie du système permettant de former le faisceau électronique est appelée la colonne électronique déjà décrite dans le chapitre 2. Cet élément, ainsi que la chambre où se trouve l'échantillon, est placé sous vide pour permettre la manipulation des électrons. La colonne est composée d'une source électronique, de deux lentilles magnétiques et d'une lentille

électrostatique, de bobines de balayage pour défléchir le faisceau, d'un escamoteur de faisceau pour permettre de couper le faisceau, d'un stigmatiseur pour corriger l'astigmatisme, de diaphragmes pour permettre de mieux définir le faisceau, et de systèmes de détection des électrons afin de former une image qui sera nécessaire à l'optimisation des réglages de la colonne, ainsi qu'au repérage éventuel de marques d'alignement.

D'autres composants périphériques comprennent des systèmes à vide, une source d'alimentation haute tension et un générateur de configuration qui convertit les données de configuration en signaux électriques pour entraîner des déflecteurs à balayage de faisceau.

Pour réaliser des réseaux de structures nanométriques par lithographie électronique, nous avons besoin de comprendre cette méthode dans son ensemble et d'appréhender ses limites. Dans ce but, nous allons nous intéresser à :

- la génération du faisceau d'électrons, notre moyen d'écriture ;
- l'exposition du motif : système de pilotage du faisceau pour procéder à l'exposition des motifs...etc.
- l'interaction du faisceau gaussien avec la résine ;
- choix de la résine.

### **3.3.Génération du faisceau d'électrons**

Le faisceau d'électrons étant le moyen d'écriture des motifs dans la résine, ses propriétés ont une influence sur le résultat de la lithographie.

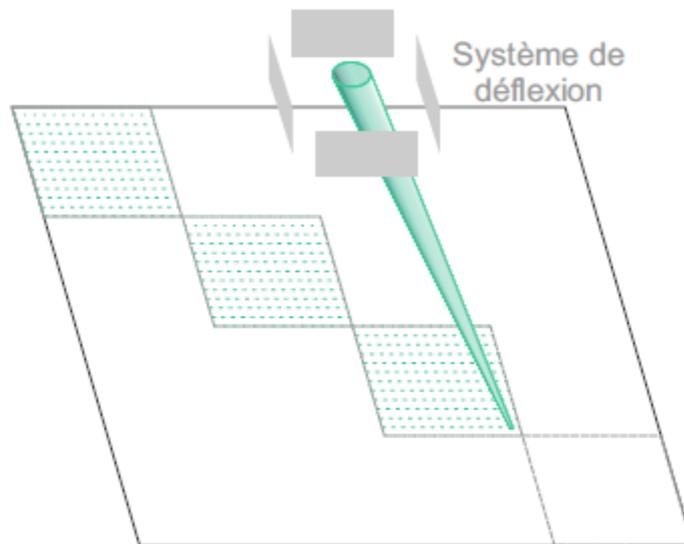
Comme pour le MEB, le faisceau d'électrons est généré à partir d'une source. Il est ensuite mis en forme à l'aide d'un système optique constitué de lentilles et de diaphragmes puis atteint la surface de l'échantillon en la balayant pour reproduire le motif. Plusieurs formes de faisceaux sont réalisables en fonction de l'application, de la résolution et du rendement recherchés.

Le plus utilisé est le faisceau cylindrique gaussien (gaussian round beam en anglais), représenté sur la figure 3.2 [35]. La sonde qui en résulte :

- est une image réduite de la source ;
- a un petit diamètre ;
- présente un profil gaussien : distribution gaussienne de la densité de courant (centrée sur le faisceau).

Ce type de faisceau est couramment employé dans les microscopes électroniques. Vu son diamètre petit, ce type faisceau est adapté en nanolithographie pour reproduire le motif par insolation de points successifs. Il s'agit de la lithographie par faisceau d'électrons focalisé.

La résolution accessible en lithographie est conditionnée par les dimensions de la sonde. Or, les caractéristiques de la sonde dépendent essentiellement du type de source et de la qualité des optiques. En effet, une source d'électrons possédant une forte intensité (brillance), une bonne uniformité, une petite taille, une bonne stabilité ainsi qu'une longue durée de vie, et des optiques stables et introduisant peu d'aberrations, générera une sonde plus petite et stable.



*Figure 3.2 : Exposition point par point avec le faisceau gaussien [35].*

### 3.4.Exposition du motif

Pour effectuer la lithographie, le faisceau d'électrons focalisé doit être piloté de manière à reproduire le motif dans la résine. Dans cette partie nous décrivons les différentes parties de notre système qui participent à l'étape d'exposition du motif dans la résine : les bobines de déflection, l'escamoteur du faisceau, la platine porte-échantillon et le balayage du faisceau. Nous décrivons ensuite le fonctionnement du système d'exposition.

#### 3.4.1. Les bobines de déflection

Le MEB possède deux paires de bobines de déflection, aussi appelées déflecteurs, qui permettent le balayage du faisceau suivant les axes  $X$  et  $Y$ . Elles peuvent être utilisées :

- soit par le MEB : afin de former une image de la zone balayée ;
- soit par le système annexe de lithographie : déplacement précis du faisceau pour dessiner le motif.

#### 3.4.2. L'escamoteur de faisceau

Pendant la lithographie, la source émettant en continu des électrons, il est parfois nécessaire de dévier le faisceau pour l'empêcher d'exposer l'échantillon. À cette fin, un

interrupteur ou un intercepteur de faisceau est utilisé, communément appelé escamoteur ou effaceur du faisceau [71]. Il se compose de deux plaques, qui peuvent réaliser une déviation électrostatique. Il est situé dans la colonne électronique, et est connecté à l'amplificateur d'interception avec un temps de réponse très rapide, lui-même connecté au système de contrôle de l'exposition. Lorsque l'escamoteur du faisceau est actif, le faisceau sera "coupé" et n'atteindra pas la surface.

### 3.4.3. Les platine porte-échantillon

Pour exposer une très grande surface, il faut dévier le faisceau au delà des limites. Ces déviations détériorent la qualité des motifs, car elles introduisent des erreurs.

Pour minimiser ces erreurs, il faut donc réduire la surface exposée, appelée champ d'exposition [60] et définir un critère adéquat. Ce critère stipule que la variation de la taille de sonde, la déformation du motif exposé, et la stabilité de positionnement du faisceau doivent rester inférieures à un dixième de la taille minimum du motif dans toute la zone d'exposition [68]. Par conséquent, la taille du champ d'exposition ne doit pas dépasser quelques millimètres. La juxtaposition de plusieurs champs d'exposition permet l'exposition des grandes surfaces. Ce qui nécessite, entre l'exposition de chaque champ, de bouger le substrat avec la platine porte-échantillon, si possible motorisée, Pendant que l'escamoteur du faisceau «coupe» le faisceau. Cette procédure correspond au mode dit «step-and-scan».

### 3.4.4. Balayage du faisceau

On dispose de deux types de balayage pour réaliser l'exposition du champ par le faisceau gaussien, illustrés par la figure 3.3 [35].

- le mode trame (raster scanning en anglais) : le système balaye toute la surface du champ. Le faisceau est coupé par l'escamoteur du faisceau, lorsqu'il balaye une zone ne devant pas être exposée. Sinon, il insole l'échantillon afin d'y définir le motif.
- le mode vecteur (vector scanning en anglais) : le système balaye uniquement les régions à insoler et, lors du déplacement d'un motif à l'autre, il est dévié par l'escamoteur du faisceau pour ne pas insoler la zone intermédiaire. Ce dernier mode est plus rapide que le premier.



point dit temps de maintien (dwell time en anglais) [62]. La fréquence maximale des CNA limite donc la vitesse d'écriture des motifs.

- un convertisseur numérique-analogique pour importer le signal vidéo du MEB et réaliser ainsi des alignements, pour la lithographie à plusieurs niveaux ;
- une interface TTL (tout ou rien) pour commander l'escamoteur du faisceau et pour basculer ou pas en pilotage externe au MEB du faisceau ;
- un accès direct pour la calibration des champs d'exposition dans le repère  $XY$  : correction de l'offset, de l'échelle et de la rotation afin de réussir les lithographies utilisant plusieurs niveaux.
- une commande numérique de la platine porte-échantillon du MEB [72].

Le logiciel constitue l'interface avec l'utilisateur, et sert à préparer les motifs et l'exposition, ainsi qu'à exécuter l'exposition :

#### **3.4.5.1. Préparation des motifs**

La préparation des motifs s'effectue en trois étapes :

- Le dessin des motifs : la conception des motifs à exposer est gérée par la partie CAO (conception assistée par ordinateur) du logiciel. Un seul dessin permet de définir le champ d'écriture, la forme et le facteur de dose des motifs pour les différents niveaux de lithographie ;
- La correction des effets de proximité : à partir des dessins et des doses précédemment définis, le logiciel peut corriger les effets de proximités [68]. Pour cela, il ajuste graduellement la dose programmée dans les motifs en tenant compte des motifs adjacents afin de diminuer les effets de proximité (décrit dans le paragraphe 3.5.5.).
- La transformation du dessin des motifs pour la lithographie en trois dimensions : un module du logiciel permet de générer à partir d'un dessin de motif ou d'une quelconque image, un motif exploitable afin de réaliser une lithographie en trois dimensions ou en niveaux de gris. Le dessin du motif est subdivisé en un certain nombre de pixels (choisi par l'utilisateur). En tenant compte du contraste, de la sensibilité [73] de la résine, le logiciel calcule l'intégralité des doses des différents pixels en fonction de leur dose initiale et de leur environnement complet (pixel de dose nulle et non nulle). Par un calcul des doses plus global et approfondi, ce module permet une meilleure correction des effets de proximité que l'option précédente.

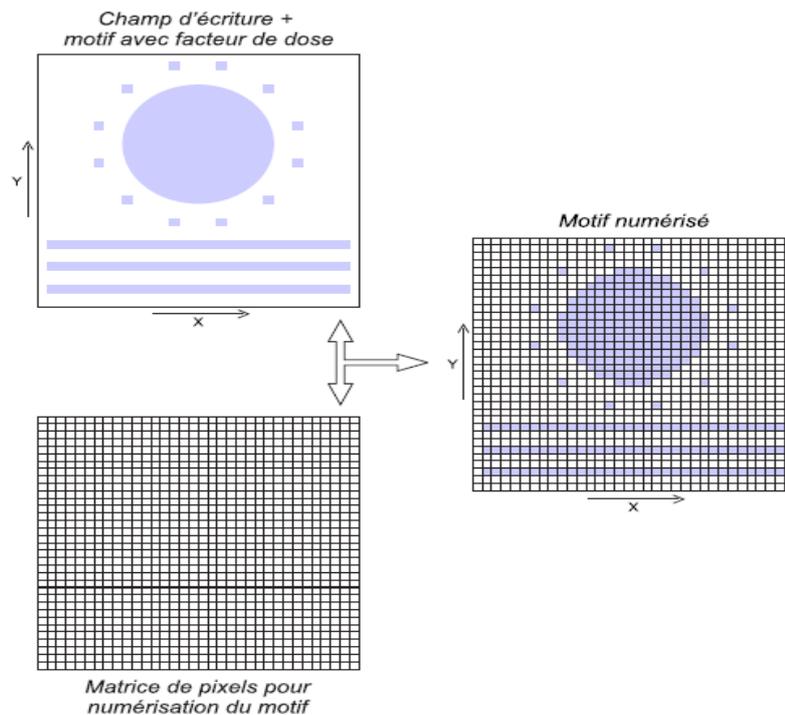
#### **3.4.5.2. Préparation de l'exposition**

La préparation de l'exposition se fait en ajustant la position initiale de la platine porte-échantillon, en s'alignant éventuellement sur les marques d'alignement d'une lithographie

précédente et en s'assurant de la planéité de l'échantillon. A cela s'ajoutent la calibration du champ d'exposition en fonction du grossissement choisi, la définition de la dose du motif, le choix du mode d'exposition, et enfin la définition de la liste des positions (positionlist en anglais) :

- **Position initiale de la platine porte-échantillon** : celle où aura lieu la première exposition ;
- **Alignement sur le niveau précédent** : l'acquisition via le MEB d'une image de la zone à insoler permet de procéder à l'alignement des champs à exposer sur les repères (marques d'alignement ou niveaux antérieurs) ;
- **Planéité du substrat** : lorsqu'un substrat est grand, il est difficile d'assurer une bonne focalisation du faisceau sur toute la surface. Il est donc nécessaire de procéder à une bonne mise au point en utilisant des points de contamination. En définissant trois points éloignés de l'échantillon, le logiciel évalue l'inclinaison de la surface et peut ainsi corriger la focalisation du faisceau en fonction la zone lithographiée ;
- **Grossissement du MEB** : il influence la résolution de la lithographie ainsi que les dimensions du champ d'exposition. A faible grossissement, le positionnement du faisceau d'électrons devient moins précis, rendant le travail de haute résolution impossible. Cependant, à fort grossissement, le champ d'exposition devient plus petit, rendant impossible l'exposition de motifs de grandes dimensions. Le grossissement fait donc l'objet d'un compromis entre la résolution et la grandeur des motifs exposés ;
- **Dose du motif** : le dessin du motif doit être numérisé pour être transmis au MEB via les CNA. Pour cela, on « superpose » au champ d'écriture du motif une grille qui permet sa décomposition en pixels : le champ d'écriture du motif devient ainsi une matrice de pixels (Figure 3.4 [35]). Le nombre de pixels dépend de la résolution (nombre de bits) des CNA. Dans le champ d'écriture, seuls les pixels formant le motif sont affectés d'un facteur de dose. Cependant, lors de l'exposition, tous ces pixels ne seront pas insolés (temps d'insolation court et zone d'interaction plus large qu'un ou plusieurs pixels). La stratégie d'insolation consiste donc à exposer un pixel tous les  $p$  pixels du motif. Le faisceau reste un certain temps sur le même pixel puis se déplace d'une distance égale à un nombre entier de pixels pour insoler pendant la même durée un autre pixel du motif, et ainsi de suite jusqu'à l'écriture complète du motif. Le temps pendant lequel chaque pixel est insolé s'appelle le temps de maintien  $\tau$  et la distance entre deux pixels exposés  $p$  se nomme le pas (step size en anglais). Ces deux paramètres déterminent en partie la dose que recevra

la résine. Connaissant le courant de la sonde (mesuré avec une cage de Faraday) et la sensibilité [60] de la résine, l'utilisateur programme finalement la dose en réglant judicieusement le temps de maintien et le pas adéquats. Puisque tous les pixels ne sont pas insolés, le temps de maintien et le pas doivent être choisis de manière à assurer une exposition homogène et précise du motif.



**Figure 3.4 :** Explication de la numérisation des motifs [35].

Le dwell time  $\tau$ , le step size  $p$ , et le courant  $I$  du faisceau, sont liés à la dose reçue par la résine  $D$  à travers la relation suivante :

$$D = \frac{I \times \tau}{p^2}$$

Suivant la géométrie du motif (aire, ligne ou point), la dose est définie différemment. En lithographie électronique, il est possible de définir trois types de doses : dose surfacique, dose linéique et dose ponctuelle. Globalement ces doses expriment une densité de charges incidentes.

- **Mode d'exposition :** comme déjà évoqué, il existe deux types de balayage (en trame et en vecteur). Notons que pour exposer des motifs de forme complexe, le logiciel les décompose automatiquement en polygones qu'il expose suivant leur plus grande longueur. Parmi les modes d'exposition de surface possibles, on en distingue 2, illustrés par la figure 3.5 [35] :

- Le mode en sinuosité (meander mode en anglais) : il est plutôt utilisé pour définir de grandes structures et introduit généralement une forte rugosité de bord ;
- Le mode linéique (line mode en anglais) : son balayage plus précis permet d'obtenir des structures mieux définies de dimensions plus petites et avec une faible rugosité de bord. Néanmoins, il nécessite un bon réglage du temps d'attente entre les points 1 et 2 pour ne pas avoir un côté du motif plus exposé [74].

Le choix du mode d'exposition dépend donc du type de motifs et des objectifs recherchés.

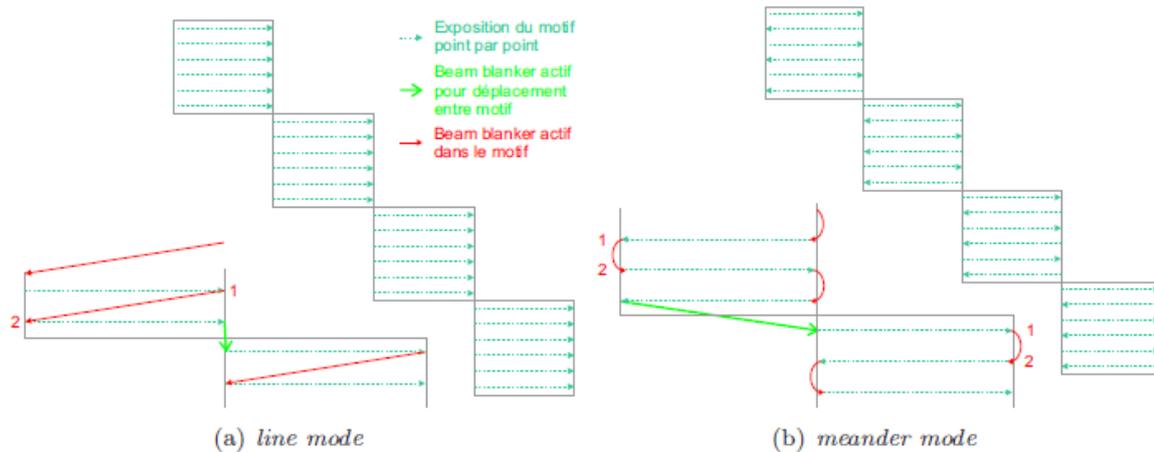


Figure 3.5 : Deux modes d'exposition : (a) line mode et (b) meander mode [35].

- **La liste des positions** : elle permet de programmer une séquence entière de lithographie pour qu'elle se déroule de manière automatique et autonome. Pour chaque motif à insoler, on indique le fichier du dessin, la dose correspondante et la position de l'échantillon. A l'issue de l'insolation d'un motif, la platine porte-échantillon se positionne aux nouvelles coordonnées programmées et le motif suivant est exposé, et ainsi de suite. Ces coordonnées peuvent être définies par divers systèmes de coordonnées : système lié à la platine ( $XY$ ), système lié à l'échantillon ( $UV$ ) et système lié au système électrique responsable du balayage ou système du schéma de conception ( $uv$ ).

### 3.4.5.3. Exécution de l'exposition

L'étape d'exécution de l'exposition comprend la gestion de l'exposition du motif et la commande du déplacement de la platine porte-échantillon.

- **Gestion de l'exposition d'un motif** : l'exposition permet de transférer le motif programmé dans la résine et d'accomplir ainsi la lithographie. Pour cela, le système de gestion de l'exposition pilote la déflexion du faisceau et commande l'escamoteur du faisceau [71].

- **Commande du déplacement de la platine porte-échantillon** : Pendant l'insolation d'un champ, la platine reste immobile et seul le faisceau d'électrons bouge. Entre l'insolation de deux champs successifs, le logiciel commande le déplacement de la platine pour positionner une zone non exposée de l'échantillon sous le faisceau. La précision du déplacement de la platine porte-échantillon dépend de son système de motorisation.

### 3.5.Résines et développement

#### 3.5.1. Les résines

L'élément critique qui affecte et limite la lithographie électronique est lié aux interactions entre le faisceau d'électrons et la résine. Pour cette raison, il est important de choisir la résine en adéquation avec notre exigence : haute résolution. La résine a plusieurs fonctions :

- enregistrer le motif défini par le faisceau d'électrons : pour cela, elle doit être électrosensible et capable de résoudre de fines structures ;
- restituer, d'une manière fidèle, le motif lors du développement ;
- transférer le motif dans un substrat ou un autre matériau.

Les solutions de résine organique contiennent généralement le polymère constituant la résine, dissout dans un solvant. Outre leurs qualités lithographiques, Ces résines organiques présentent plusieurs avantages. En effet, elles sont simple d'utilisation, d'épaisseur facile à ajuster, disponibles et à faible cout. Néanmoins, elles présentent certains inconvénients dont le principal est de n'être sensibles qu'aux électrons de faibles énergies. Voici quelques résines organiques : PMMA, ZEP, EBR-9, UV3, UV5, PBS...etc.

Un polymère est un matériau constitué d'un ensemble de longues molécules dites macromolécules. Ces dernières sont sous forme de chaînes linéaires obtenues par l'assemblage de monomères (unité constitutive). La masse molaire d'une macromolécule formée par  $x$  unités constitutives est  $M = x M_i$ , où  $M_i$  est la masse molaire de l'unité constitutive.

Les propriétés physiques et chimiques du polymère (sans solvant) dépendent des caractéristiques des macromolécules [71]. Les propriétés physiques (propriétés mécaniques et thermodynamiques) sont affectées par la nature des liaisons C-C (carbone – carbone) du squelette de la chaîne, qui détermine sa raideur rhéologique. Par contre, les propriétés chimiques (adhésion, résistance chimique) sont déterminées par la nature des groupes latéraux de la macromolécule.

Le solvant, souvent organique et dans lequel est dissout le polymère, est choisi en fonction de son caractère volatil, sa toxicité et surtout de son interaction avec le polymère. En effet, le but étant d'obtenir une résine formant un film mince, uniforme et reproductible à

l'issue du dépôt par centrifugation sur une surface propre [75]. Ce solvant est partiellement évacué de la couche pendant l'étape d'enduction, puis définitivement au moyen d'un recuit.

Le faisceau d'électrons incident, piloté par le système lithographique, définit un motif dans la résine en la modifiant localement. Ces modifications peuvent être chimiques ou/et physiques (par création ou rupture de liaisons), et dépendent de la nature de la résine et la quantité d'énergie déposée. Une résine organique sera essentiellement modifiée par les électrons secondaires. Au fur et à mesure qu'ils progressent dans la résine, les électrons subissent une multitude de collisions qui diminuent leur énergie et modifient leur trajectoire. L'énergie dissipée dans la résine, par l'intermédiaire d'électrons secondaires majoritairement, va alors provoquer des transformations locales dans la résine :

- scission des liaisons carbone-carbone de la chaîne principale pour les résines positives : diminution de la masse molaire moyenne des macromolécules ;
- formation de liaisons carbone-carbone entre les macromolécules (pontage) ou entre différentes parties d'une même macromolécule pour les résines négatives : augmentation de la masse molaire moyenne des macromolécules.

En réalité, les deux phénomènes, scission et pontage, surviennent simultanément dans la résine. La densité d'énergie qui y a été déposée lors de l'exposition détermine alors lequel d'entre eux sera prépondérant.

### **3.5.2. Propriétés caractérisant la résine pour la lithographie**

Au cours d'un procédé de lithographie, les propriétés permettant d'évaluer les qualités et les performances de la résine sont :

- la sensibilité de la résine : correspond à la facilité avec laquelle la résine se modifie sous l'effet du faisceau d'électrons ;
- le contraste du couple résine-développeur : caractérise la variation de la vitesse de dissolution de la résine dans la solution de développement en fonction de la dose d'exposition ;
- la résolution : correspond à la dimension de la plus petite structure de résine réalisable ;

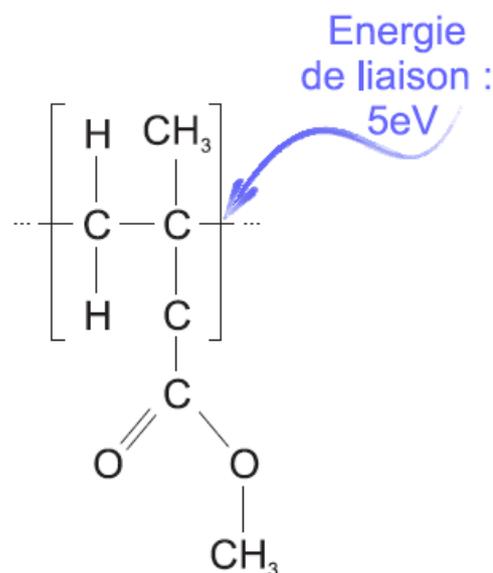
Citons également la facilité et la faculté d'être déposée en film (mince) adhérent sur le substrat, les propriétés mécaniques telles qu'un faible taux de contraintes, la résistance aux agents chimiques (acides, bains d'attaque), la résistance thermique (fluage dès que la température s'élève)...etc.

### **3.5.3. La résine PMMA**

L'élaboration de nanostructures, par lithographie électronique, nécessite une grande résolution. Les résines négatives, malgré qu'elles présentent une bonne sensibilité, ont un

faible contraste et une moins bonne résolution que les résines positives. Ceci est dû aux effets de proximité et essentiellement à l'augmentation du volume lors du développement à cause de la réticulation du polymère, on obtient ainsi des structures dont la base est plus large que le sommet. La résine que nous allons utiliser doit être positive.

Le poly (méthylmethacrylate) (PMMA) est la résine positive la plus utilisée en lithographie électronique, essentiellement pour sa haute résolution intrinsèque. Son monomère constitutif est le MMA, représenté sur la figure 3.6. En plus d'être sensible aux électrons, la résine PMMA peut aussi être utilisée en photolithographie (DUV) et en lithographie par rayons X. Elle est très stable, très peu sensible à la lumière du jour et adhère parfaitement à de nombreux substrats. Par contre, elle a une faible résistance mécanique et, comme beaucoup de polymères hydrocarbonés, elle ne résiste pas bien aux environnements plasma. Depuis sa première utilisation en 1968 [76], de nombreux articles ont été consacrés à sa chimie et à sa réaction sous faisceaux d'électrons.



**Figure 3.6 :** Monomère de PMMA.

Le développement de lithographie électronique est certes lié à celle du MEB, mais également à l'utilisation du PMMA comme résine. En effet, toutes les études qui ont été menées sur la lithographie ont été réalisées avec cette résine. Par conséquent, l'ensemble des phénomènes du procédé lithographique décrits jusqu'à maintenant s'applique au PMMA. En particulier, ce qui concerne l'exposition de cette résine par le faisceau d'électrons. La création ou la rupture des liaisons dans les macromolécules entraîne la formation de radicaux et d'espèces non chargées de faible poids moléculaire [77], par ionisation des molécules constituant le polymère. Ces ionisations déclenchent une série de réactions chimiques dans la résine. L'énergie nécessaire pour amorcer ces réactions étant très faible, de l'ordre de 5 eV [78]. Par

conséquent, tous les électrons ayant une énergie supérieure (électrons du faisceau primaire, électrons rétrodiffusés et secondaires) peuvent les engendrer. Ces réactions chimiques initiées dans le PMMA conduisent à deux phénomènes distincts suivant la dose d'exposition :

- scission des liaisons carbone-carbone des chaînes du polymère pour de faibles doses d'exposition : le PMMA est une résine positive ;
- formation de liaisons carbone-carbone entre les chaînes du polymère pour des doses plus élevées : le PMMA présente alors un régime négatif.

La principale conséquence de l'exposition est une modification localisée du poids moléculaire de la résine qui sera révélée lors du développement.

#### **3.5.4. Les effets de proximité**

Lorsque les électrons primaires, ayant une certaine énergie, traversent la résine vers le substrat, un bon nombre d'entre eux subiront une dispersion à grand angle (rétrodiffusion), à cause des collisions avec les atomes et molécules de la résine et du substrat. Ces électrons peuvent revenir en arrière à travers la résine, à une distance significative du faisceau incident, qui peut atteindre  $1 \mu m$  pour des électrons de  $10 keV$  d'énergie [72], entraînant une exposition dans des régions qui ne devraient pas être insolées. Par conséquent, un plus grand volume de résine que prévu sera exposé. En d'autres termes, la distribution de la dose d'exposition, et donc le motif développé, est plus large que le motif balayé.

Par conséquent, si les motifs à reproduire sont proches les uns des autres, l'exposition d'un motif affectera celle des motifs voisins. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet de proximité.

Des solutions peuvent être mises en œuvre pour les corrections des effets de proximité. Citons en particuliers :

- l'utilisation d'une tension d'accélération élevée ;
- le choix d'un substrat de faible numéro atomique  $Z$  ;
- l'utilisation d'un film entre la résine et le substrat ;
- l'utilisation de la fonction de correction des effets de proximité disponible sur certains logiciels de lithographie...etc.

## Chapitre 4

### Application : réseaux de nanocylindres d'or

#### 1. Introduction

Après avoir décrit les bases de la microscopie électronique et de la lithographie par faisceau d'électrons dans les deux chapitres précédents, nous nous concentrons dans ce dernier chapitre sur une application de ces deux techniques. Il s'agit, dans un premier temps, de nanostructurer sur un substrat isolant, par lithographie électronique, des nanoparticules d'or sous forme de cylindres de différents diamètres de base et disposées suivant différentes configurations spatiales (réseaux). Dans un second temps, des images de ces nanostructures sont réalisés grâce à un microscope électronique à balayage.

#### 2. Procédure générale

Dans cette section, nous allons décrire brièvement la procédure générale de fabrication et de caractérisation des réseaux de nanocylindres d'or, que nous allons détailler ensuite.

Les échantillons constitués de réseaux de nanocylindres d'or ont été fabriqués par lithographie électronique. Le polymère polyméthacrylate de méthyle (PMMA 950k) a été déposé par rotation (spin-coating en anglais) sur un substrat de silice fondue. Pour réduire l'influence sur la déviation du faisceau des charges accumulées dans le substrat isolant, une fine couche métallique a été déposée au-dessus du PMMA avant l'exposition et éliminée après par gravure, avant le développement. L'exposition a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM, S3500, Hitachi) équipé d'un système de génération de motifs nanométriques (NPGS, J.C. Nability Lithography Systems). Après le développement de la résine, une couche d'adhérence au chrome de 1 nm d'épaisseur et différentes épaisseurs de couches d'or ont été déposées par évaporation grâce à un faisceau d'électrons. La procédure de décollage (lift-off en anglais) suivante a été effectuée afin d'éliminer la résine non exposée. Finalement, l'échantillon est recouvert d'une fine couche protectrice de silice fondue de 20 nm (enrobage). Tous les réseaux ont la même surface de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  (champ d'écriture ou d'exposition). Les échantillons sont préparés sur le même type substrat (même résine et même épaisseur) ce qui permet un traitement rapide, identique et simultané ainsi qu'une comparaison entre les échantillons. Des images par microscopie électronique à

balayage (SEM) des échantillons ont été ensuite réalisées. Ces différentes étapes sont représentées sur la figure 4.1.

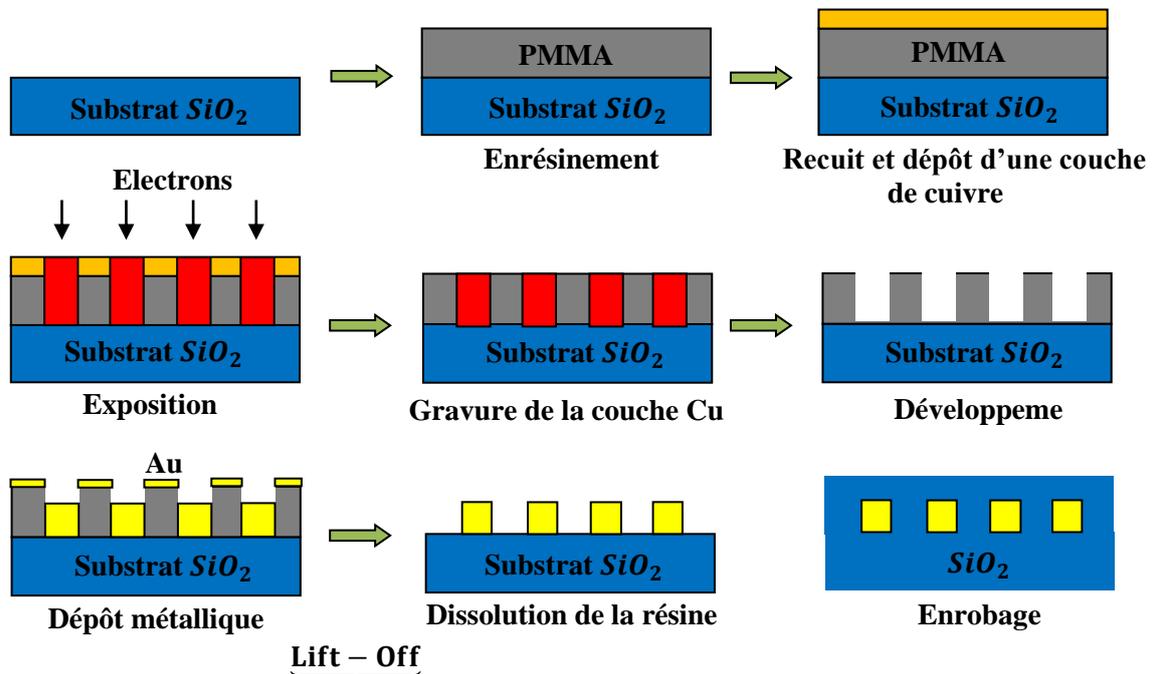


Figure 4.1 : Illustration schématique des différentes étapes du processus de fabrication des échantillons.

### 3. Choix du substrat et dépôt de la résine

La lithographie par faisceau d'électrons est largement utilisée pour générer des structures nanométriques et le choix du substrat est déterminé par l'application. Normalement, tout substrat solide peut être utilisé avec la lithographie par faisceau d'électrons, y compris les semi-conducteurs (par exemple, Si, Ge et GaAs), les métaux (par exemple, Au, Al et Ti) et les isolants (par exemple,  $SiO_2$ , PSG et  $Si_3N_4$ ) [79]. Ces matériaux peuvent être soit les substrats eux-mêmes, soit des films minces additifs sur les substrats.

Lorsque la lithographie par faisceau d'électrons est effectuée sur un substrat isolant, la charge du substrat peut générer des erreurs de superposition et des distorsions [80]. De plus, la résistance à la charge peut empêcher la caractérisation MEB [81]. Une solution simple pour éviter les distorsions du motif lors de l'exposition à haute énergie ( $\sim 30$  keV) consiste à déposer une fine couche de métal, comme l'or, le chrome ou l'aluminium, sur la résine. Les électrons traversent la couche métallique et bombardent la résine avec une diffusion réduite [82]. Après exposition, la couche métallique est enlevée avec un produit décapant approprié avant le développement de la résine. Pour assurer la dissipation de charge, une deuxième

méthode consiste à recouvrir la résine avec une couche de polymère conducteur [82–84]. Dans notre cas, c'est la première option qui a été retenue.

Le choix de la silice, dont la formule chimique est  $\text{SiO}_2$ , comme substrat est dû à plusieurs facteurs [79]. C'est un matériau diélectrique isolant, transparent dans le visible (environ de 200 à 800  $\text{nm}$ ) et surtout possédant une excellente résistance à la chaleur. C'est ce dernier facteur qui nous intéresse en lithographie, car le substrat subira un recuit et un bombardement électronique. En plus de ces facteurs, la silice possède un coefficient de transmission élevé, elle est facile à fabriquer par différentes techniques et elle présente une grande stabilité chimique et environnementale. La silice est également un matériau abondant, disponible et accessible avec un faible coût. La silice est très largement utilisée dans les applications optiques et constitue, dans la majeure partie des cas, le matériau de base entrant dans la fabrication des substrats, systèmes optiques et électroniques. En lithographie, le substrat de silice sert de sous-couche d'ancrage sur laquelle l'on vient déposer une ou plusieurs couches de matériaux actifs (résine et métaux).

Les substrats en silice sont nettoyés dans une solution de piranha fraîchement préparée (3 : 1 acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%), peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)) pendant 30 minutes. Une fois refroidis, les substrats sont abondamment rincés à l'eau déionisée et séchés à l'azote (gaz  $\text{N}_2$ ).

La première étape de la lithographie électronique est l'enduction. Elle consiste à revêtir la surface du substrat d'une couche mince de résine. Cette opération est effectuée dans un environnement à taux de poussière maîtrisé (salle blanche), afin de minimiser toute contamination possible. Dans nos expériences, nous avons utilisé, comme résine organique positive, le PMMA A2 ou 950k (poids moléculaire de 950 000 unités constitutives) mélangé avec de l'anisole ( $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ ) comme solvant.

Pour réaliser l'opération d'enduction, nous avons utilisé la technique basée sur le phénomène de centrifugation. Cette technique est simple et largement répandue. Elle consiste à déposer une couche épaisse de PMMA en solution sur le substrat, préalablement placé sur un dispositif tournant à grande vitesse (tournette). Lors de la rotation, la solution est étalée radialement vers l'extérieur et son épaisseur diminue. Simultanément, l'évaporation du solvant fait augmenter la concentration des solides, ce qui entraîne une plus grande viscosité et, finalement, la formation d'un film solide [85]. A la fin de l'opération, on obtient une couche de résine uniformément étalée et sans microbulles d'air incluses. Ce procédé est

illustré sur la figure 4.2 [86]. L'épaisseur de la couche obtenue dépend des propriétés de la résine, de sa concentration et des conditions du dépôt par centrifugation.

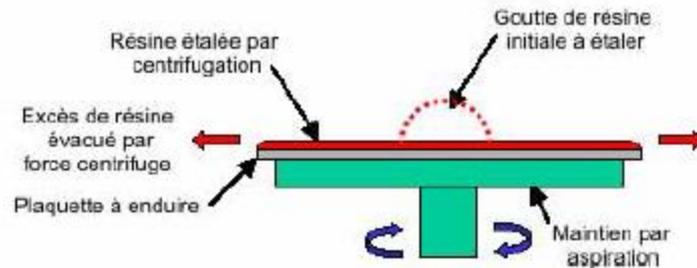


Figure 4.2 : Illustration schématique du procédé du spin-coating [86].

Dans la pratique, la vitesse de rotation reste fixe, de sorte que l'épaisseur de la résine dépende uniquement de sa valeur. Une vitesse de 4000 *tr/min* ainsi qu'un temps de 60 s ont été utilisés pour toutes les enductions réalisées. On obtient finalement une couche de résine d'épaisseur 300 *nm* [79].

#### 4. Recuit de la résine

Pour évacuer entièrement le solvant (anisole) dans lequel la résine est dissoute, un recuit de l'échantillon après enduction est réalisé. Ce recuit permet de relaxer les contraintes accumulées dans le film, de diminuer la rugosité de la résine et d'améliorer son adhésion au substrat. Pour stabiliser la couche, il est effectué à une température supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère dans une atmosphère propre. Les conditions du recuit (temps, température) ont un impact sur la qualité des motifs, la vitesse de dissolution lors du développement, la résistance à la gravure du film de résine . . . etc.

Les conditions de recuit pour la résine utilisée sont :

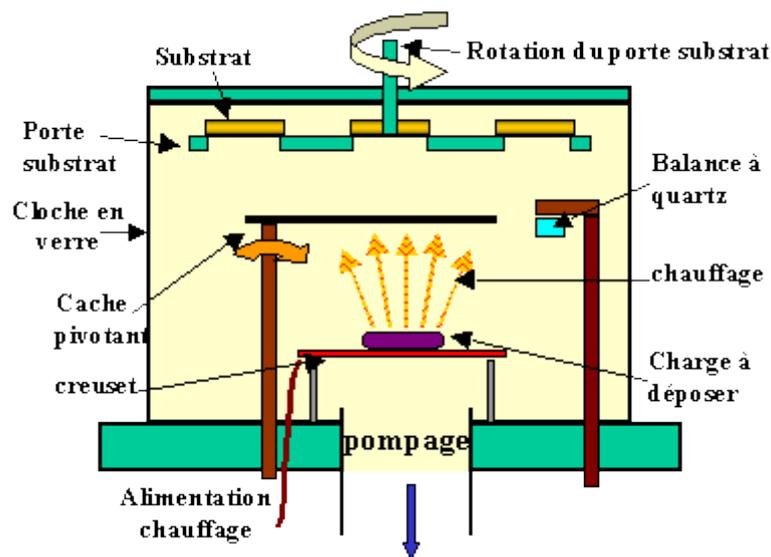
- une durée égale à 20 minutes ;
- une température égale à 160°.

Par la suite, une couche de cuivre de 10 *nm* d'épaisseur est évaporée thermiquement sur la résine, afin de la rendre électriquement conductrice. L'évaporation thermique s'est effectuée par effet Joule [87].

Dans ce procédé, Le métal est chauffé à basse pression au-dessus de sa température de fusion jusqu'à ébullition. Or un principe physique stipule que, à très basse pression, la probabilité de collisions entre les molécules (généralement monoatomiques) de vapeur d'un métal est très faible. Par conséquent, le gaz métallique se dépose sur le substrat sans être freiné par les

phénomènes de diffusion et sans risque d'oxydation. On obtient ainsi une couche métallique très pure et très régulière. Le dispositif expérimental de ce procédé est schématisé sur la figure 4.3 [87].

Dans une cloche de verre à joint étanche et capable de résister aux grandes différences de pression, on place un creuset en tungstène (dont la température de fusion est extrêmes élevée ( $3400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )) qui contient du cuivre à l'intérieur et on dispose le substrat au dessus de ce creuset. Pour atteindre des pressions très basses (de l'ordre du centième de pascal) à l'intérieur de la cloche, on utilise une pompe turbomoléculaire (dite turbo).



*Figure 4.3 : Illustration schématique du procédé d'évaporation thermique par effet Joule [87].*

Le creuset est chauffé par effet Joule en le faisant traverser par un courant électrique très intense (de l'ordre de la centaine d'ampères, variable selon la température désirée). Par conséquent, le cuivre fond, se vaporise, et se dépose sur le substrat qui est à une température moins élevée. L'épaisseur de la couche déposée est mesurée grâce à un cristal piézoélectrique (balance de quartz éventuellement refroidi par un courant d'eau froide). L'adhérence du dépôt sur le substrat est en général très bonne. A ce stade, l'échantillon est prêt pour la lithographie.

## 5. Exposition au faisceau d'électrons

Les conséquences de l'exposition de la résine PMMA au faisceau d'électrons ont été exposées dans le chapitre 3. Dans cette section, nous allons décrire le système utilisé pour la lithographie électronique et les paramètres d'insolation.

### 5.1. Description du système de lithographie utilisé

Le système de lithographie électronique utilisé est un système hybride, composé d'un microscope électronique à balayage Hitachi S3500 et d'un système annexe de lithographie ou

système de génération de motifs nanométriques (NPGS) de JC Nability Systems et le programme Elphy Plus de la société Raith GmbH.

Le microscope électronique à balayage S3500 de la société HITACHI est un microscope à filament de tungstène, très polyvalent du fait qu'il peut travailler à pression variable (ou vide dégradé). Ce microscope permet de travailler à des tensions d'accélération allant de 0.3 à 30 kV et à des courants d'émission allant de 1 pA à 0.1  $\mu$ A. Il est muni d'un détecteur d'électrons secondaires permettant une résolution de 3.5 nm et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés permettant une résolution de 5 nm. Il peut réaliser un grossissement allant de 10 à 200 000 fois. Le S3500 est également muni d'une platine motorisée permettant des déplacements maximaux de 100 mm suivant l'axe X et de 50 mm suivant l'axe Y. Plusieurs porte-échantillons permettent d'insérer des échantillons dont la taille atteint 10 cm. De plus, la platine est eucentrique, ce qui permet de l'incliner sous le faisceau en continuant d'imager une zone prédéfinie.

Ce système est également équipé d'un détecteur de photon X et d'un système d'analyse par dispersion d'énergie permettant une analyse élémentaire (qualitative) des matériaux (Figure 4.4 [88]).



**Figure 4.4 :** Image du système de lithographie utilisé [88].

L'escamoteur du faisceau PCD Beam Blanker de DEBEN est conçu pour fonctionner avec un faisceau d'électrons accéléré par des tensions allant de 0.5 kV à 40 kV. Il peut couper ou allumer le faisceau dans un temps de l'ordre de 500 ns (une vitesse maximale de 2 MHz).

### 5.2. Le module du pilotage du faisceau

Le pilote de lithographie est un ELPHY Plus de RAITH. Ce pilote est constitué d'un panneau électronique générateur du balayage et d'un logiciel d'opération. Grâce aux deux convertisseurs numérique-analogique (CNA ou DAC, digital analogic converter en anglais) de 16 bits, le générateur du balayage permet la conversion des données numériques de l'ordinateur en valeurs analogiques exploitables par le microscope et inversement (Figure 4.5).

Ce périphérique est connecté en parallèle aux commandes des bobines du microscope électronique. En pilotant les bobines de balayage on peut donc positionner le faisceau aux endroits à insoler. Il est aussi connecté à l'escamoteur du faisceau.

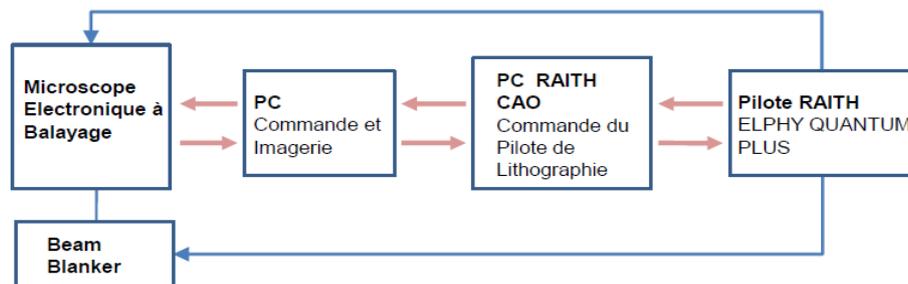


Figure 4.5 : Schéma représentant les interactions entre les différents modules de la lithographie électronique.

### 5.3. Réglages du faisceau

Tout au long de nos expériences les réglages suivantes ont été utilisés lors de l'exposition :

- Une tension d'accélération élevée de 30 keV, pour limiter le phénomène de rétrodiffusion. En effet, ce dernier induit un élargissement de la sonde lors de la pénétration des électrons dans la résine ;
- Un diaphragme ayant le diamètre le plus petit. Ceci afin de limiter le courant et la taille de la sonde et par conséquent, d'améliorer la résolution ;
- Sachant que les meilleures résolutions sont obtenues avec des faibles distances de travail lorsque des forts grossissements sont utilisés, nous avons choisi des distances de travail autour de 6 mm ;
- Des courants de sonde de l'ordre de 50 pA. Un courant faible entraîne une faible taille de sonde et donc une meilleure résolution.

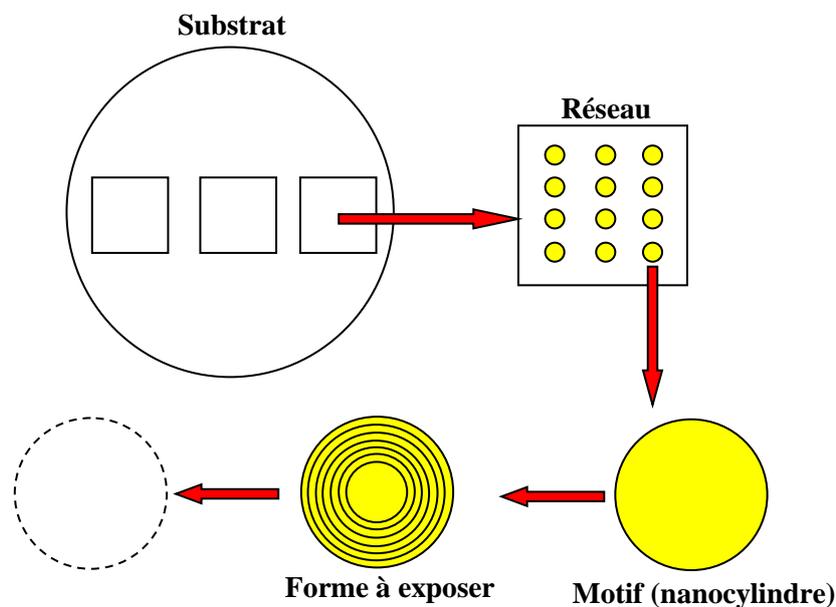
Les réglages qu'on vient de citer sont les mêmes pour toutes les sessions de lithographie. Néanmoins, il existe d'autres réglages critiques qui changent d'une exposition à l'autre. C'est-à-dire, ces réglages seront appropriés uniquement pour une seule session de lithographie en particulier. Parmi ces réglages on trouve le focus et l'astigmatisme.

A chaque session de lithographie, le focus est mis au point à l'aide des points de contamination présents sur la surface de la résine, et l'astigmatisme de la lentille objectif est réduit à l'aide des bobines de correction (stigmatiseurs). L'intensité de cette correction est gérée par le panneau d'opération du microscope Hitachi S3500N, qui est muni de deux régulateurs indépendants (pour les directions  $X$  et  $Y$  respectivement). Le réglage de l'astigmatisme est suivi d'un nouveau réglage du focus. Cette manœuvre est répétée deux ou trois fois étant donné que la taille et la forme de la sonde sont des éléments critiques.

#### 5.4.Méthode et paramètres d'insolation

Les différents constructeurs de systèmes de lithographie proposent des stratégies d'exposition distinctes en fonction de l'application visée. Pour la réalisation des motifs, notre système de lithographie (Raith) travaille avec la technique de déflection dite du balayage vectoriel de faisceau Gaussien. Ce système fixe la position de la platine lors de l'exposition dans un champ donné, et déplace ensuite la platine pour atteindre le champ suivant.

Revenons plus en détails sur la stratégie adoptée par notre système, représentée sur la figure 4.6.



*Figure 4.6 : Schéma représentant la stratégie d'exposition.*

Pour réaliser à la surface du substrat une série de trois réseaux de même type et contenant chacun une structure identique (même diamètre), on procède comme suit :

- On définit préalablement leur position ;
- Chaque zone à insoler est divisée en autant de champs d'écriture que nécessaire, dont la taille a été définie en fonction de la résolution souhaitée. Dans notre cas, le champ d'écriture globale est composé de trois champs d'écriture du réseau. Chaque champ d'écriture de réseau est composé de champs d'écriture du motif ;
- La platine va se déplacer et s'immobiliser au premier champ d'écriture du réseau. Dans ce dernier le faisceau d'électrons est placé dans un champ d'écriture d'un motif pour le balayer, et il est coupé lors du passage d'un motif à une autre ;
- Le faisceau étant coupé, la platine va se déplacer sur le champ d'écriture du réseau suivant et répétant les mêmes opérations.

Chaque motif est alors formé par insolation des points successifs. Le champ d'écriture du motif est décomposé en une matrice de  $2^{16} \times 2^{16}$  pixels pour permettre au système de pilotage de le gérer via les CNA.

Dans le cas des motifs non circulaires, c'est-à-dire défini par une juxtaposition de lignes droites, les régions d'écriture correspondent à ses lignes. Le motif est alors formé par insolation des points successifs formant ces lignes et il est coupé lors du passage d'une ligne à une autre.

Or, nous souhaitons imprimer sur la résine des nanocylindres, c'est-à-dire, des motifs constitués de formes circulaires, appelés abusivement cercles alors que ce sont des disques, dont les dimensions s'échelonnent de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Pour cela, en utilisant le logiciel RAITH ELPHY Plus, on définit le nanocylindre comme un disque. Chaque disque est défini au moyen d'une série de cercles concentriques de différents diamètres, tels une cible. Chaque cercle est une ligne courbe, d'épaisseur 1 pixel, défini par une succession de points d'insolation régulièrement espacés le long de sa circonférence. Le faisceau est coupé lors du passage d'un cercle à un autre cercle. Connaissant le pas (step size), le temps de maintien (dwell time) et le courant de la sonde, il est possible de calculer la dose linéique. Afin d'obtenir des disques uniformément exposés, l'espacement entre chaque cercle doit être ajusté en fonction de la dose linéique et des effets de proximité engendrés. L'espacement entre les disques doit être également réajusté pour les mêmes raisons. Pour la résine utilisée ici, le PMMA 950K, la valeur de la dose linéique est typiquement égale à  $200 \text{ pC/cm}$ .

Typiquement pour une exposition sur un champ de  $100\ \mu\text{m}$  de long et de large, nous utilisons un pas de 2 pixels correspondant à une taille de  $3\ \text{nm}$ . Le temps de maintien étant de  $10\ \text{ns}$  dans notre système (fréquence maximale  $2.6\ \text{MHz}$ ).

Le temps de prise linéaire (line settling time en anglais) est un paramètre définissant le temps que le faisceau d'électrons doit attendre avant d'insoler le champ suivant. Ce temps est nécessaire pour stabiliser le système de déflexion du microscope. Pendant cet intervalle de temps, le faisceau doit être coupé. Il est estimé à  $1\ \text{ms}$  dans notre cas.

La stratégie d'exposition, qu'on vient de décrire, permet d'obtenir une vitesse d'écriture élevée, et de faire varier facilement la dose d'insolation d'un motif à un autre. Cependant les temps d'écriture sont relativement longs, étant donné le grand nombre de pixels dans un motif et le grand nombre de motifs dans un réseau. Par conséquent, la lithographie électronique est un outil dédié à la recherche, et c'est dans ce but que nos échantillons ont été élaborés.

Le logiciel RAITH ELPHY Plus permet de définir les coordonnées des champs d'exposition utilisés ainsi que leur calibrage. La taille du champ est inversement proportionnelle au grandissement de la colonne électronique. Un champ d'écriture du réseau de  $100\ \mu\text{m}$  est obtenu pour un grandissement de 1000 X.

Dans notre cas, la référence est le système de coordonnées du substrat ( $U, V$ ). Trois transformations, gérées par le logiciel, permettent d'établir les relations entre le système de coordonnées de la platine ( $X, Y$ ), celui du schéma de conception ( $u, v$ ) et les facteurs de corrections des champs d'écriture (calibrage).

Les facteurs de corrections sont très importants pour avoir une haute précision lors de raccords de champs. Ainsi, le déplacement du faisceau est parfaitement corrélé au mouvement de la platine. Pour des champs de  $100\ \mu\text{m}$ , il est possible d'effectuer des raccords de champs avec une précision inférieure à  $60\ \text{nm}$ .

Le logiciel permet également de gérer l'alignement niveau à niveau, c'est-à-dire, la superposition d'un niveau de lithographie électronique avec un niveau réalisé lors d'une étape précédente. Il s'agit dans notre cas, d'aligner un champ d'écriture un réseau avec un autre. Pour une grande précision d'alignement, des croix de repérage doivent être placées dans les champs d'écritures du réseau.

Avant de passer à l'étape du développement, il est nécessaire d'éliminer la fine couche métallique de cuivre déposée au-dessus du PMMA avant l'exposition. Pour cela, la technique de gravure humide [89,90] a été utilisée. La gravure humide consistant à une attaque chimique en solution. Cette méthode requiert l'immersion de l'échantillon dans une solution adaptée.

En plus d'être très sélective vis à vis des matériaux du masque (résine) et du substrat, elle présente des vitesses de gravure élevées. La gravure humide est relativement simple à mettre en œuvre. Dans notre cas, les échantillons ont été immergés dans une solution de potasse caustique (hydroxyde de potassium *KOH* : Concentration = 0.2 moles) pendant 30 s.

## 6. Développement

Le but du développement est de différencier les zones exposées des zones non-exposées de la résine, via les variations de sa masse molaire entre ces deux zones. En effet, la masse molaire finale des macromolécules de la résine dépend de la densité d'énergie qui y a été déposée lors de l'exposition. Le procédé de développement peut être réalisé par différentes voies. Dans notre cas, nous avons choisi la voie humide. Le principe de cette dernière est basé sur la solubilité d'un polymère dans un solvant, en particulier la vitesse de dissolution, qui dépend du poids moléculaire du polymère. Signalons tout d'abord que l'exposition affecte la vitesse de dissolution de la résine. En effet, la scission de chaîne ne se produit pas directement, elle est provoquée par la disparition de groupes latéraux de la chaîne [91]. La perte de ces fragments volatiles laisse des vides dans la résine et augmentant sa porosité. C'est pourquoi le PMMA exposé, dont la microporosité facilite la diffusion des molécules de développeur dans le polymère, se dissout plus rapidement qu'une résine PMMA non exposée de même poids moléculaire [92]. En suite, l'action des molécules du solvant, en s'infiltrant dans l'enchevêtrement des macromolécules du polymère pour le dissoudre, est d'autant plus facile que la longueur des macromolécules est petite (i.e. plus le poids moléculaire d'un polymère est faible plus sa vitesse de dissolution dans un solvant est grande) [93]. Par conséquent, certaines régions subiront une dissolution plus rapide que d'autres.

Du fait que la principale conséquence de l'exposition de la résine au faisceau d'électrons est la diminution de la masse molaire moyenne des macromolécules, la vitesse de dissolution des zones exposées serait plus grande. Après développement, le film de résine n'est plus continu, ce qui se manifeste par une variation de la topographie de sa surface. Ainsi, des motifs en relief sont définis dans les régions exposées de la résine.

Les conditions du développement (solvant, temps, température...etc.) doivent être choisies en fonction des conditions d'exposition afin qu'une faible différence d'exposition de la résine produise une grande variation dans la vitesse de dissolution, sans affecter considérablement les zones non-exposées.

Dans le cadre de nos expériences, nous avons utilisé une solution basée sur un mélange de méthylisobutylcétone (souvent noté MIBC ou MIBK en anglais), qui est un solvant organique, et d'alcool isopropylique (Isopropanol ou IPA en anglais) dans les proportions 1 :

3. Après l'exposition, l'échantillon est immergé dans cette solution pendant 60 s, puis il est rincé à l'Isopropanol pendant 10 s et séché finalement à l'azote.

## 7. Transfert du motif

La dernière étape, après le développement et la reproduction du motif dans la résine, est le transfert du motif sur le substrat. Au cours de nos expériences, la technique du lift-off a été utilisée pour effectuer ce transfert.

Le concept de lift-off a été proposé il y a plus de 35 ans [94]. L'efficacité de ce processus est en principe la même en lithographies optique et électronique. Le lift-off est maintenant devenu la principale technique pour modeler les films minces métalliques [95]. En effet, ce procédé est considéré comme la meilleure méthode de transfert de motifs pour accéder à une très haute résolution et à un facteur de forme raisonnable [96]. Il consiste à déposer sur l'échantillon une couche mince métallique par évaporation sous vide, qui est une méthode de dépôt directionnelle, dans des conditions tolérables pour la résine. La couche métallique se dépose tant sur la résine restant après le développement que sur la surface du substrat (ouvertures dans la résine). La résine restante et le métal qui s'est déposé au dessus sont ensuite éliminés par dissolution dans un solvant approprié. A la fin du processus du lift-off, seules les parties métalliques directement en contact avec le substrat subsistent et forment les structures voulues.

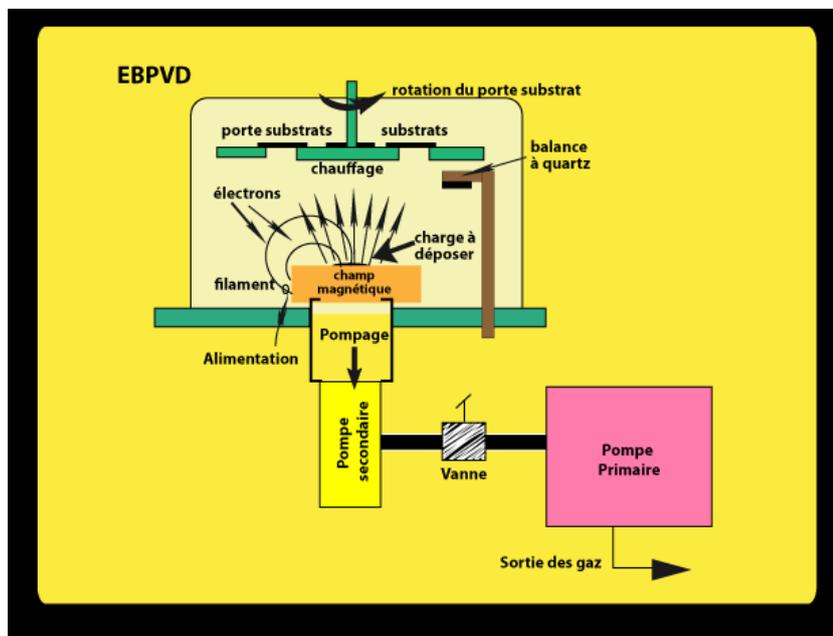
La clé d'un lift-off réussi est de s'assurer que le solvant liquide peut pénétrer dans la couche de résine et la dissoudre. Cela nécessite que le film métallique au-dessus de la couche de résine se déconnecte avec le film métallique à l'intérieur des motifs. La discontinuité du film n'est possible que si l'épaisseur du film déposé est bien inférieure à l'épaisseur de la couche de résine. Cette condition peut être facilement remplie en utilisant une couche de résine épaisse. La couche de résine doit être au moins trois fois plus épaisse que le film métallique mince déposé. La deuxième condition dépend de la directinnalité du processus de dépôt de couches minces. Le dépôt par évaporation a la meilleure directinnalité que toutes les autres méthodes de dépôt.

### 7.1. Dépôt métallique

On parle également de reproduction du motif dans la résine par des processus de dépôt en couches minces. Ces processus peuvent être classés en dépôt physique en phase gazeuse (PVD pour acronyme anglais de Physical Vapor Deposition) et dépôt chimique en phase gazeuse (CVD pour acronyme anglais de Chemical Vapor Deposition). Dans le dépôt chimique, la croissance des couches minces se déroule à des températures élevées, ce qui a pour effet la formation de produits gazeux corrosifs qui peuvent laisser des impuretés dans le

film. Par contre dans le dépôt physique, les températures de croissance sont beaucoup plus inférieures et sans formation de produits corrosifs, mais les vitesses de dépôts sont généralement plus faible.

Le dépôt physique en phase gazeuse par faisceau d'électrons (EBPVD pour acronyme anglais de Electron Beam Physical Vapor deposition) est une forme de dépôt physique en phase gazeuse [87]. Dans ce type de dépôt, qui est réalisé dans un vide poussé, le métal à déposer est bombardée par un faisceau d'électrons très énergétique. Les molécules de la cible métallique sont transformées en phase gazeuse et se précipitent en recouvrant toute la surface du substrat d'une couche mince solide. Avec le dépôt physique gazeux par faisceau d'électrons, on obtient un taux de dépôt élevé variant de  $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$  à  $100 \mu\text{m}/\text{min}$  à une température de substrat relativement faible avec une efficacité très élevée d'utilisation de matière. Le schéma du procédé EBPVD est montré figure 4.7 [97].



*Figure 4.7 : Illustration schématique du procédé du dépôt physique en phase gazeuse par faisceau d'électrons [97].*

Dans un système de dépôt physique en phase gazeuse par faisceau d'électrons, la pression qui règne dans la chambre de dépôt est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ Torr}$ , soit environ  $10^{-2} \text{ Pa}$ . Le matériau métallique à évaporer est sous forme de lingots. Pour bombarder ces lingots, on dispose jusqu'à de six canons à électrons, ayant chacun une puissance de quelques dizaines à des centaines de  $kW$ . Les faisceaux d'électrons peuvent être générés par émission thermoïonique, émission de champ d'électrons ou la méthode de l'arc anodique. Le faisceau d'électrons généré est accéléré jusqu'à acquérir une énergie cinétique élevé. Il est ensuite focalisé sur les lingots. Pour augmenter la température des lingots et aboutir à leur

fonte et évaporation, il est indispensable qu'un taux élevé (85%) de cette énergie cinétique se transforme en énergie thermique. Pour ce faire, on augmente la tension d'accélération pour atteindre la valeur de 25 *kV* et le courant du faisceau pour atteindre quelques ampères. Bien qu'une partie de l'énergie des électrons incidents est perdue dans l'excitation de rayons X et émissions secondaires, le matériau liquide du lingot s'évapore dans le vide. Le lingot est lui-même enfermé dans un creuset en cuivre, refroidi par circulation d'eau. Le déplacement vertical du lingot assure le maintien du niveau de liquide en fusion constant à la surface. Le nombre de lingots dépend du matériau à déposer. Le taux d'évaporation est de l'ordre de  $10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  [86].

Le substrat sur lequel le dépôt de couche doit avoir lieu est fixé sur le porte-substrat. Le porte-substrat est attaché à l'arbre de manipulateur. L'ajustement de la distance entre le lingot source et le substrat est assuré par la translation de l'arbre manipulateur. L'arbre avec le substrat effectuent également un mouvement de rotation à une vitesse spécifique afin que le film métallique s'étale uniformément. Souvent, le substrat est préchauffé par un flux d'électrons à haute énergie issu de l'un des canons à électrons ou par des rayons infrarouges provenant des lampes de chauffage.

Par la technique EBPVD, une couche d'adhérence au chrome de 1 *nm* d'épaisseur, pour assurer une bonne cohésion substrat-métal, et différentes couches d'or ont été déposées. Notons qu'un dispositif spécial permet de mesurer l'épaisseur des couches déposées.

## 7.2. Dissolution de la résine

Dans notre cas, cette dissolutions est obtenu par immersion des échantillons dans l'acétone pendant un temps minimum de 3 heures, jusqu'à ce que toute la couche de résine restante soit enlevée, et donc le métal déposé au dessus. Un rinçage à l'Isopropanol et un séchage à l'azote sont ensuite réalisés.

## 8. Images MEB, résultats et interprétations

Par la technique de lithographie électronique, nous avons élaborés différents types de réseaux de nanocylindres d'or. Pour ce faire, nous avons fait varier deux paramètres : le diamètre de base des nanocylindres et leur disposition spatiale ou arrangement géométrique. Pour le premier paramètre, nous avons choisi trois diamètres de base : 80 *nm*, 120 *nm* et 160 *nm*. Pour le second paramètre, nous avons choisit trois dispositions géométriques ou réseaux : carré, hexagonal et aléatoire. Donc pour chaque diamètre de base, nous avons trois configurations géométriques. Notons que sur chaque substrat, sont imprimés trois réseaux séparés de type différent mais de même diamètres (par exemple : réseaux carré, hexagonal et

aléatoire de diamètres 80 nm). Nous avons donc trois échantillons. Dans ces conditions, le raccord et l'alignement entre les champs d'écritures des réseaux ne sont pas nécessaires.

La distance inter-nanoparticules mesurée de surface à surface est la même pour tous les réseaux de type carré et hexagonal et elle est égale à 200 nm. Cette distance varie évidemment dans le cas des réseaux aléatoires. Tous les réseaux ont la même surface totale (champ d'exposition) de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Notons aussi que la hauteur des nanocylindres a été réajustée de telle sorte que leur volume soit le même pour tous les diamètres. Ces différentes caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.1.

Arrangement géométrique	Diamètre de Base (nm)	Hauteur (nm)	Densité (nanocylindres/ $\mu\text{m}^2$ )	Volume d'un nanocylindre ( $\text{nm}^3$ )	Nombre de nanocylindres dans un réseau
Carré	80	60	12.76	301440	127600
Hexagonal					
Aléatoire					
Carré	120	27	9.77	305208	97700
Hexagonal					
Aléatoire					
Carré	160	15	7.72	301440	77200
Hexagonal					
Aléatoire					

**Tableau 4.1 :** Caractéristiques des réseaux de nanocylindres d'or.

Il est capital de bien connaître les caractéristiques morphologiques des nanoparticules pour en interpréter leurs différentes propriétés (optique, mécanique, électrique...etc.). En effet, la densité, la taille, la forme et l'arrangement géométriques des nanoparticules sont autant de paramètres qui vont influencer sur ces propriétés.

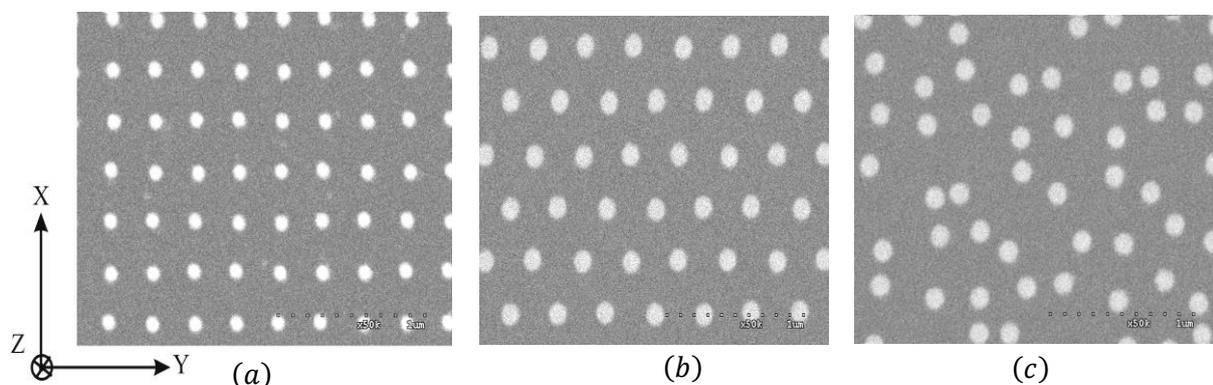
La Microscopie Electronique à Balayage est un outil adapté pour étudier ces caractéristiques et permet de recueillir de nombreuses informations. Lorsque notre système hybride est utilisé en mode imagerie, le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon pour obtenir, en chacun des points, un signal provenant de l'interaction du faisceau avec l'échantillon. Les différents détecteurs installés dans le microscope permettent de reconstituer point par point une image de l'échantillon, permettant donc l'observation et la mise au point des paramètres d'insolation.

Le but de prendre des images MEB des surfaces de nos échantillons est de valider le procédé de lithographie, en d'autres termes, de vérifier la taille, la forme et l'arrangement géométrique des nanoparticules. Il est donc indispensable, lors de l'acquisition de ces images, de pouvoir distinguer les zones où se trouvent les nanocylindres d'or de celles du substrat. En d'autres termes, il faut mettre en évidence l'hétérogénéité chimique des échantillons.

On a vu au deuxième chapitre, consacré au microscope électronique à balayage, qu'il existe plusieurs modes de fonctionnement en fonction de la nature et de l'énergie des électrons générés lors de l'interaction entre les électrons du faisceau incident avec l'échantillon. A chaque type de signal émis, et par conséquent d'image formée, correspond un contraste particulier. Pour mettre en évidence le contraste chimique dans les échantillons, il faut utiliser le mode de fonctionnement "électrons rétrodiffusés".

Le principe de ce mode de fonctionnement est basé sur le numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon. En effet, le contraste chimique est fonction du numéro atomique de ces éléments. Les zones de l'échantillon possédant un élément lourd donneront un signal intense et paraîtront claires et brillantes. Par contre, les zones possédant un élément léger donneront un signal faible et paraîtront sombres. On obtient en quelque sorte une cartographie de numéro atomique. Ce mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste dû au relief via l'apport des électrons secondaires. Notons que l'identification des éléments présents nécessite l'utilisation d'une autre méthode, typiquement la microanalyse X.

On a reporté sur la Figure 4.8 trois images MEB correspondant à trois dispositions géométriques des nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre. Il s'agit de surfaces partielles de réseaux carré, hexagonal et aléatoire. Les paramètres d'acquisition des images sont : distance de travail de 6 mm, tension d'accélération de 30 keV, courant de sonde de 50 pA, grossissement de X50k (50 000 fois) et diaphragme de 170  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4.8 :** Images MEB de réseaux de nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre: (a) réseau carré, (b) réseau hexagonal et (c) réseau aléatoire.

Sachant que le numéro atomique de l'or (79) est supérieur et celui de la silice (30), Il est clair que les zones brillantes correspondent aux nanocylindres d'or et les zones sombres au substrat de silice. D'après les images MEB de la figure 4.8 et les données du tableau 1, on remarque que :

- chaque nanocylindre à une base de forme circulaire ;
- les nanocylindres de même diamètre ont des surfaces identiques,
- dans le cas du réseau carré et hexagonal, la distance inter-particule est identique suivant les deux directions principales du réseau, ce qui indique la régularité de ces réseaux.
- la densité des nanocylindres ne dépend pas la nature du réseau pour un même diamètre ;
- quelque soit la nature du réseau, la densité de nanocylindres décroît avec le diamètre de base ;
- quelque soit la nature du réseau, le nombre total de nanocylindres est constant pour un même diamètre ;
- le nombre total de nanocylindres décroît avec le diamètre de base et la densité des nanocylindres ;
- dans les cas des réseaux aléatoires, la densité de nanocylindres est variable localement et paraît, d'après les images MEB, la plus élevée. Néanmoins et puisque on a le même nombre de nanocylindres dans un réseau de même diamètre, la densité de nanocylindres dans les réseaux aléatoire est égale en moyenne à celle des autres réseaux ;
- une échelle, pour la mesure de la distance, est fournie sur les images MEB. Sa valeur est de  $1 \mu m$  et elle correspond à la longueur des 11 points alignés. Un simple calcul permet de déduire que la distance entre deux points consécutifs correspond à  $100 nm$ . Cette échelle permet de vérifier le diamètre des nanocylindres et la distance inter-nanoparticules.

## Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail était la présentation des méthodes d'élaboration et de caractérisations des réseaux de nanocylindres d'or, de différents diamètres de base et dispositions spatiales. Ces réseaux ont été élaborés par la technique de la lithographie électronique. Le microscope électronique à balayage, qui fait partie intégrante du dispositif lithographique, nous a permis également d'obtenir des images de surface de ces réseaux.

Les images MEB des échantillons, obtenues en mode électrons rétrodiffusés, montrent clairement des zones de luminosités différentes. Les zones brillantes correspondent aux nanocylindres d'or, et les zones sombres correspondent au substrat de silice. L'analyse de ces images MEB et des données de lithographie indique que chaque nanocylindre possède une base de forme circulaire, de surface identique pour tous les nanocylindres de même diamètre. On remarque aussi que, dans le cas des réseaux carré et hexagonal, la distance inter-particule est identique. Ces remarques peuvent être vérifiées en effectuant des mesures directes sur les images MEB grâce à une échelle fournie sur ces images. Ces résultats témoignent de la régularité des réseaux et de la reproductibilité du procédé de lithographie. On remarque également que, pour le même diamètre, la densité des nanocylindres ne dépend pas de la nature du réseau. Néanmoins, cette densité décroît avec l'accroissement du diamètre de base, et ce pour les types de réseaux. Concernant le nombre total de nanocylindres dans un réseau donné, on remarque qu'il est constant pour un même diamètre, mais décroît avec l'accroissement de ce diamètre et de la densité des nanocylindres. Dans les cas des réseaux aléatoires et d'après les images MEB, la densité de nanocylindres paraît la plus élevée. Néanmoins, il est facile de vérifier qu'elle est variable localement. On a considéré que la densité de nanocylindres dans les réseaux aléatoire est égale en moyenne à celle des autres réseaux, puisque on a le même nombre de nanocylindres dans un réseau de même diamètre.

Les résultats qu'on vient d'exposer valide le procédé de la lithographie, et constitue un apport supplémentaire sur son efficacité dans l'élaboration des réseaux de nanoparticules. Cependant, cette technique souffre de certaines faiblesses comme sa lenteur et les limitations imposées aux dimensions des nanoparticules et les distances inter-particules. Par conséquent, des travaux de recherche doivent être menés, dans le sens à apporter des solutions à ses problèmes. Notons enfin qu'il est intéressant d'utiliser d'autres techniques de caractérisation, pour explorer les propriétés des réseaux, essentiellement les propriétés optiques et électriques.

## Bibliographie

- [1] Sulabha K. Kulkarni, *Nanotechnology : Principles and Practices*, 3<sup>rd</sup> Edition, Springer International Publishing, 2015.
- [2] R. M. David, D.R. Boverhof, J.H. Butala, S. Clancy, M. Lafranconi, C.M. Bramante, W.J. West, « Comparative assessment of nanomaterial definitions and considerations for implementation », Poster, American Chemistry Council.
- [3] « Nanotechnologies - Directives relatives à la caractérisation physico-chimique des nano-objets manufacturés soumis aux essais toxicologiques » - ISO /13014 : 2012.
- [4] Descriptif du programme de normalisation de l'AFNOR relatif aux nanotechnologies « AFNOR/X457 », [http://www2.afnor.org/espace\\_normalisation/structure.aspx?commid=59942](http://www2.afnor.org/espace_normalisation/structure.aspx?commid=59942)
- [5] « Recommandation de la commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux », Journal officiel de l'Union Européenne, 2011/696/UE, Octobre 2011.
- [6] G.K. Schmidt and J. Klabunde, *Nanoscale materials in chemistry*, John Wiley & sons, 23-4, 2001.
- [7] L. Lu, M. Sui, K. Lu. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science*, 287 (5457) : 1463-6, 2000.
- [8] C. Henri (2006). Effets de taille sur la nanostructure et la morphologie de nanoparticules libres ou supportées. In *Les nanosciences. T2 : Nanomatériaux et Nanochimie*, Belin : 24-52, 2006.
- [9] J. Dai et al. Properties of well aligned SWNT modified poly (methylmethacrylate) nanocomposites. *Materials Letters*, 61 : 27-29, 2007.
- [10] F. Chandezon, C. Reynaud. Les nano cristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme. *Clefs CEA*, 52 : 55-59, 2005.
- [11] P. Chantrenne et al. Nanostructures, in *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*. Springer-Verlag, 17-59, 2009.
- [12] R. M. Mohamed, D. L. McKinney, W. M. Sigmund WM. Enhanced nanocatalysts. *Materials Science and Engineering R*, 73 : 1-13, 2012.
- [13] Portales, H., 2001. Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe. Thèse de Doctorat en Physique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2001.
- [14] N. M. Rosengaard and H. L. Skriver. Calculated stacking-fault energies of elemental metals. *Phys. Rev. B*, 47 : 12865-12873, 1993.
- [15] R. C. Hoft, M. J. Ford, A. M. McDonagh, M. B. Cortie. Adsorption of Amine Compounds on the Au(111) Surface: A Density Functional Study. *J. Phys. Chem. C*, 111 : 13886–13891, 2007.
- [16] L. L. Kozin, V. A. Prokopenko, A. K. Bogdanova. Kinetics and mechanism of the gold corrosion dissolution in hypochlorite solutions. *Prot. Met.* 41 : 22–29, 2005.
- [17] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.
- [18] Ph. Buffat et J-P. Borel. « Size effect on the melting temperature of gold nanoparticles ». *Phys. Rev. A*, 13 : 2287 –2298, 1976.

- [19] G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr, A. Thompson. « Extended X-Ray Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters : Binding –Energy and Bond length Changes with Cluster Size ». *Physical Review Letters*, 436 (2) ; 165-169, 1979.
- [20] L. Néel, « Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites », *Annales de géophysique*, tome V, fascicule 2, février 1949.
- [21] Y. Gogotsi, *Nanomaterials Handbook*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [22] H. Zhao, M. Zhou, L. Wen, Y. Lei. Template-directed construction of nanostructure arrays for highly-efficient energy storage and conversion. *Nano Energy*, 13 : 790–813, 2015.
- [23] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, P. Royer. Electron beam lithography designed chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance. *Surface Science*, 601 : 5057–5061, 2007.
- [24] Tiziana Cesca, Niccolò Michieli, Boris Kalinic, Ionut Gabriel Balasa, Raúl Rangel-Rojo, Jorge Alejandro Reyes-Esqueda, Giovanni Mattei. Bidimensional ordered plasmonic nanoarrays for nonlinear optics, nanophotonics and biosensing applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 92 : 2-9, 2019.
- [25] Zhijie Wang, Dawei Cao, Rui Xu, Shengchun Qu, Zhanguo Wang, Yong Lei. Realizing ordered arrays of nanostructures: a versatile platform for converting and storing energy efficiently, *Nano Energy*, 19 : 328-362, 2016.
- [26] Abhijit Biswas, Ilker S. Bayer, Alexandru S. Biris, Tao Wang, Enkeleda Dervishi, Franz Faupel. Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 170 : 2–27, 2012.
- [27] H.J. Levinson, *Principles of Lithography*, USA: SPIE Press, 2001.
- [28] Regina Lutge. Massively parallel fabrication of repetitive nanostructures : nanolithography for Nanoarrays. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 : 123001- (18pp), 2009.
- [29] Zheng Cui, *Nanofabrication : Principles, Capabilities and Limits*, 2<sup>nd</sup> edition, Springer International Publishing, 2017.
- [30] Elvin Mathew Sebastian , Suyash Kumar Jain , Rajesh Purohit , S.K. Dhakad , R.S. Rana. Nanolithography and its current advancements. *Materials Today: Proceedings*, Article in presse, March 2020.
- [31] François Brisset et Monique Repoux, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyse*, GN – MEBA, 2018.
- [32] JEOL : A guide to scanning microscope observation. <https://www.jeol.co.jp/en/applications/detail/844.html>
- [33] Jacques Beauvais, Gauvin et Drouin, *SEM techniques for materials characterisation*, SPIE Critical Review of Optical Science and Technology, CR 69, 1997.
- [34] J. I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3<sup>rd</sup> Edition, Springer Science and Business Media, LLC, 2007.
- [35] Amanda Martinez-Gil, *Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques*, thèse de doctorat en Physique, Université Paris-Sud XI, 2005.
- [36] Alexandra DELVALLEE, *Méetrologie dimensionnelle de nanoparticules mesurées par AFM et par MEB*, Thèse de Doctorat en Chimie, L'ENSTA – PARISTECH, 2014.
- [37] Patrick Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer Science and Business Media, LLC. 2009.

- [38] Ludwig Reimer, Scanning Electron Microscopy, 2<sup>nd</sup> edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [39] A. Alyamani and O. M. Lemine, FE-SEM characterization of some nanomaterial, In V. Kazmiruk (Ed.), Scanning electron microscopy. InTech. London, 2012.
- [40] G. McMahon, Analytical instrumentation: A guide to laboratory, portable and miniaturized instruments, 1<sup>st</sup> Edition, pp 296, Chichester: Wiley, 2007.
- [41] R.F. Egerton, Physical Principles of Electron Microscopy, 2<sup>nd</sup> edition, Springer International Publishing Switzerland, 2016.
- [42] Jacques Drouin, Contributions à l'avancement de techniques de caractérisation de semiconducteur au microscope électronique à balayage. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 1998.
- [43] B. Agius, M. Froment et al. Surfaces, interfaces et films minces : observation et analyse, chapitre 2-Microscopie électronique, Dunod, 1990.
- [44] S. A. Campbell, The science and engineering of microelectronics fabrication, chapter 9-Nonoptical lithographic techniques, Oxford University Press, 1996.
- [45] J. J. Murray, VLSI electronics microstructure science : beam processing technologies, volume 21, chapitre 3-Electron beam processing, pages 115–156, Academic Press, 1989.
- [46] M. A. Gesley, F. J. Hohn, R. G. Viswanathan and A. D. Wilson : A vector scan thermal field emission nanolithography system. J.Vacuum Sci. Technol. B, 6(6): 2014-2018, 1988.
- [47] H. Nakazawa, H. Takemura and M. Isobe : Thermally assisted field emission electron beam exposure system. J.Vacuum Sci. Technol. 6(6): 2019-2022, 1988.
- [48] P. Rai-Chouhury, M. A. McCord and M. J. Rooks, Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication, chapter 2, SPIE Optical Engineering Press, 2<sup>nd</sup> Edition, 1997.
- [49] H. Boersch. Experimentelle bestimmung der energieverteilung in thermisch ausgelosten elektronenstrahlen. Z. Phys. 139: 115–146, 1954.
- [50] G. M. Owen and J. R. Sheats, Microlithography, science and technology : e-beam and proximal probe processes for nanolithography, chapitre 6-Electron beam lithography systems, page 378, Marcel Dekker, 1998.
- [51] Henri Paqueton, Introduction à la microscopie électronique à balayage : présentation des appareils, Cacemi-Cnam, 2006.
- [52] D. C. Joy, Monte-Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis, Oxford University Press, 1995.
- [53] M. McCord and M. Rooks, Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication, chapitre 2, 1<sup>st</sup> Edition, SPIE Optical Engineering Press, 1997.
- [54] P.J. Breton. From microns to nanometers : early landmarks in the science of scanning electron microscope imaging. Scanning microscopy, 13(1) : 1-6, 1999.
- [55] T.E. Everhart and R.F.M. Thornley. Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. Journal of scientific instruments, 37(7) : 246-248, 1960.
- [56] G.E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. Electronics, 38(8) : 114ff, 1965.
- [57] O.C. Wells, Electron beam in microelectronics, in Introduction to electron beam technology, Robert Bakish Edition, 1962.
- [58] M. Hatzakis. Electron resists for microcircuit and mask production. Journal of the electrochemical society, 116 : 1033-1037, 1969.

- [59] Gemma Rius Suné, Electron beam lithography for nanofabrication, PhD Thesis, Barcelona Microelectronics Institute (Spain), 2008.
- [60] L. F. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden : Introduction to microlithography, ACS Professional Reference Book, 2<sup>nd</sup> Edition, 1994.
- [61] S. M. Sze, Semiconductor devices : physics and technology, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley, 2012.
- [62] M. J. Madou, Fundamentals of microfabrication and nanotechnology, CRC Press, 3<sup>rd</sup> Edition, 2011.
- [63] C. Papadopoulos, Nanofabrication : Principles and Applications, Springer International Publishing, 2016.
- [64] W. Chen and H. Ahmed. Fabrication of 5-7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electronbeam lithography and polymethylmethacrylate resist. Appl. Phys. Lett. 62 : 1499–1501, 1993.
- [65] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud and H. Launois. Electron beam lithography : resolution limits and applications. Applied Surface Science, 164(1) : 111-117, 2000.
- [66] A. Maeda, M. Kume, T. Ogura, K. Kuroki, T. Yamada, M. Nishikawa and Y. Harada. Magnetic wire and box arrays. J. Appl. Phys. 76 : 6667–6670, 1994.
- [67] T. Mitsui, E. Hill and E. D. Ganz. Nanolithography by selective chemical vapor deposition with an atomic hydrogen resist. J. Appl. Phys. 85 : 522–524, 1999.
- [68] A. Lebib, Nano-impression : étude du procédé et application dans le domaine du nanomagnétisme, Thèse de doctorat, Université Paris VII, 2001.
- [69] H. H. Gatzert, V. Saile and J. Leuthold, Micro and Nano Fabrication, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [70] Z. Cui, Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer International Publishing Switzerland, 2017.
- [71] R. A. Levy, Microelectronic Materials and Processes, Springer Netherlands, 1989.
- [72] Raith. Elphy quantum : operation manual version 1.302. Rapport technique, Raith, 2000.
- [73] S. Asai and Y. Wada. Technology challenges for integration near and below 100 nm. Proc.IEEE, 85 : 505–520, 1997.
- [74] G. Simon, A. M. Haghiri-Gosnet, J. Bourneix, D. Decanini, Y. Chen, F. Rousseaux, H. Launois and B. Vidal. Sub-20 nm x-ray nanolithography using conventional mask technologies on monochromatized synchrotron radiation. J. Vac. Sci. Technol. B, 15 : 2489–2494, 1997.
- [75] M. A. McCord and D. D. Awschalom. Direct deposition of magnetic dots using a scanning tunneling microscope. Appl. Phys. Lett. 57(20) : 2153–2155, 1990.
- [76] Haller, Hatzakis et Scinivassan : High-resolution positive resists for electron-beam exposure. IBM, J.Res. Dev., page 251, 1968.
- [77] Y. Chen. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. Microelectronic Engineering, 135 : 57–72, 2015.
- [78] E. M. Sebastian, S. K. Jain, R. Purohit, S.K. Dhakad, R.S. Rana. Nanolithography and its current advancements. Materials Today: Proceedings, 26(2) : 3251-2356, 2020.
- [79] J. Nabity, L. A. Campbell, M. Zhu, W. Zhou, Chapter 5 : E-Beam Nanolithography Integrated with Scanning Electron Microscope, in Scanning Microscopy for Nanotechnology, Springer-Verlag, New York, 2007.

- [80] J. Ingino, G. Owen, C. N. Berglund, R. Browning, R. F. W. Pease. Workpiece charging in electron beam lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12 : 1367 - 1371, 1994.
- [81] M. Angelopoulos, J. M. Shaw, K. L. Lee, W. S. Huang, M. A. Lecorre, M. Tissier, Conducting polymers as lithographic materials. *Pol. Eng. Sci.* 32 : 1535 - 1540, 1992.
- [82] P. Rai-Choudhury, *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, SPIE Optical Engineering Press, 1997.
- [83] M. Angelopoulos, J. M. Shaw, K. Lee, W. Huang, M. Lecorre, M. Tissier. Lithographic applications of conducting polymers. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9 : 3428 - 3431, 1991.
- [84] M. Angelopoulos, N. Partel, J. M. Shaw, N. C. Labianca, S. A. Rishton. Water soluble conducting polyanilines: Applications in lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11 : 2794 - 2797, 1993.
- [85] Dietrich Meyerhofer. Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.* 49 : 3993-3997, 1978.
- [86] Joel BRIONES HERNANDEZ, Anisotropie magnétique induite par modulation de surface et étude de la propagation de parois de domaines dans des nanostructures magnétiques, Thèses de doctorat, Université Henri Poincaré (France), 2008.
- [87] A. Mennad. Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications. *Revue des Energies Renouvelables*, 18(4) : 713 – 719, 2015.
- [88] <https://www.nanomat.eu/navigation/nanofabrication/meb-hitachi>
- [89] U.A. Hasran , S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud , B.Y. Majlis , A.B. Mohamad , A.A.H. Kadhum. A simple thermal oxidation technique and KOH wet etching process for fuel cell flow field fabrication. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8) : 5136-5142, 2011.
- [90] T. A. Green. Gold etching for microfabrication. *Gold Bull*, 47:205–216, 2014.
- [91] Y. Chen. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering*, 135 : 57–72, 2015.
- [92] R. A. Levy, *Microelectronic Materials and Processes*, Springer Netherlands, 1989.
- [93] G. da S. Padilha, V. M. Giacon, J. R. Bartoli. Effect of solvents on the morphology of PMMA films fabricated by spin-coating. *Polímeros*, 27(3) : 195-200, 2017.
- [94] M. D. Feuer and D. E. Prober. Projection Photolithography-Lift-off Techniques for Production of 0.2  $\mu\text{m}$  Metal Patterns. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-28(11) : 1375-1378, 1981.
- [95] K. M. Cheung, D. M. Stemer, C. Zhao, T. D. Young, J. N. Belling, A. M. Andrews, P. S. Weiss. Chemical Lift-Off Lithography of Metal and Semiconductor Surfaces. *ACS Materials Lett.* 2 : 76-83, 2020.
- [96] P. Munoz, Y. S. Yong, M. Dijkstra, F. B. Segernik, AND S. M. Garcia-Blanco. Double metal layer lift-off process for the robust fabrication of plasmonic nano-antenna arrays on dielectric substrates using e-beam lithography. *Optical Materials Express*, 9(5) : 2046-2056, 2019.
- [97] <https://www.tcpc.fr/couches-minces-sous-vide-pvd>

## Listes des tableaux et des figures

### Liste des tableaux

#### Chapitre 1 :

1.1 : Résumé des valeurs des conductivités thermiques et électriques du cuivre, de l'argent et de l'or.....16

#### Chapitre 2 :

2.1 : Classification des différents événements intervenant lors de l'interaction faisceau d'électrons-matière dans un MEB.....28

2.2 : Caractéristiques des sources d'électrons.....37

2.3 : Influence des réglages du MEB sur certains paramètres responsables de la qualité de l'image finale.....43

#### Chapitre 3 :

3.1 : Récapitulatif des deux catégories de transfert.....49

#### Chapitre 4 :

4.1 : Caractéristiques des réseaux de nanocylindres d'or.....77

### Liste des figures

#### Chapitre 1

1.1 : Classement des nanomatériaux selon la définition de l'ISO/TC229.....7

1.2 : Proportion d'atomes en surface en fonction de la taille d'une particule.....9

1.3 : Effet de la taille sur le comportement électronique de nanocristaux : évolution schématique de la structure électronique, du solide massif aux nanocristaux.....11

1.4 : Évolution de la structure des métaux nobles, de l'atome isolé au métal massif.....13

<b>1.5</b> : Schéma d'empilement de plans compacts définissant le réseau cfc et hc.....	14
<b>1.6</b> : Evolution du point de fusion des nanoparticules d'or en fonction de leur taille.....	17
<b>1.7</b> : Evolution de la distance entre les atomes (paramètre de maille) pour des particules de Nickel et de Cuivre en fonction de leur taille.....	17
<b>1.8</b> : La coupe de Lycurgue vue (gauche) en réflexion et (droite) transmission.....	19
<b>1.9</b> : Schéma de principe de l'excitation (a) d'un plasmon de surface propagatif dans un film mince et (b) d'un plasmon de surface localisé dans une nanoparticule métallique, dans l'approximation quasistatique.....	20
 <b>Chapitre 2</b>	
<b>2.1</b> : Echelles accessibles avec différents instruments.....	27
<b>2.2</b> : Processus de génération des électrons secondaires et rétrodiffusés.....	30
<b>2.3</b> : Poire d'interaction et radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.....	31
<b>2.4</b> : Coupe d'une colonne et schéma de principe du MEB.....	32
<b>2.5</b> : Schéma de principe de canons à émission thermo-ionique.....	35
<b>2.6</b> : Cathode Froide (Pointe FEG).....	36
<b>2.7</b> : Pointe Schottky.....	37
<b>2.8</b> : Relations entre taille de sonde, courant et type de source.....	41
<b>2.9</b> : Le détecteur Everhart-Thomley.....	44
 <b>Chapitre 3 :</b>	
<b>3.1</b> : Différentes étapes du procédé lithographique et différentes méthodes de transfert.....	47
<b>3.2</b> : Exposition point par point avec le faisceau gaussien.....	52
<b>3.3</b> : Différents types de balayage utilisés avec un faisceau gaussien (a) Seule la zone correspondant au motif est balayée pour l'exposition. (b) Même si le système est programmé	

pour balayer tout le champ, l'escamoteur du faisceau laisse le faisceau atteindre la surface seulement si la zone balayée correspond à celle du motif à insoler .....54

**3.4** : Explication de la numérisation des motifs.....57

**3.5** : Deux modes d'exposition : (a) line mode et (b) meander mode.....58

**3.6** : Monomère de PMMA.....61

**Chapitre 4 :**

**4.1** : Illustration schématique des différentes étapes du processus de fabrication des échantillons.....64

**4.2** : Illustration schématique du procédé du spin-coating.....66

**4.3** : Illustration schématique du procédé d'évaporation thermique par effet Joule.....67

**4.4** : Image du système de lithographie utilisé.....68

**4.5** : Schéma représentant les interactions entre les différents modules de la lithographie électronique.....69

**4.6** : Schéma représentant la stratégie d'exposition.....70

**4.7** : Illustration schématique du procédé du dépôt physique en phase gazeuse par faisceau d'électrons.....75

**4.8** : Images MEB de réseaux de nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre: (a) réseau carré, (b) réseau hexagonal et (c) réseau aléatoire.....78

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les méthodes d'élaboration et de caractérisation des réseaux de nanocylindres d'or, de diamètres de base (80, 120 et 160 nm) et disposés selon trois configurations géométriques (carré, hexagonal et aléatoire), déposés et enrobés dans une matrice diélectrique de silice. Pour cela, les techniques de lithographie électronique et microscopie électronique à balayage ont été utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des ces échantillons, respectivement. Les images MEB obtenues nous ont permis d'étudier les caractéristiques morphologiques des réseaux de nanocylindres d'or et de valider le procédé de lithographie électronique.

---

**Mots-clés :** réseaux de nanocylindres d'or, lithographie électronique, microscopie électronique à balayage, images MEB

---

## Abstract

In this work, we have studied methods of elaboration and characterization of gold nanocylinders arrays, of various sizes (80, 120 and 160 nm) and arranged according to three geometric configurations (square, hexagonal and random), deposited and embedded in silica dielectric matrix. For this, the techniques of electron beam lithography and scanning electron microscopy were used for the elaboration and characterization of these samples, respectively. The obtained SEM images allowed us to study the morphological characteristics of the gold nanocylinders arrays, and validate the electron beam lithography process.

---

**Keywords:** gold nanocylinders arrays, electron beam lithography, scanning electron microscopy, MEB images

---