

Etude et développement de couches antireflets pour la raie d'émission $L\alpha$ du silicium

Les multicouches Cr/Sc développées pour l'EPMA (cf. Chapitre 1) ont pour fonction de sélectionner la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote à l'énergie de 392,4 eV, et donc de collecter un maximum de signal autour de cette énergie, sans que le signal ne soit trop perturbé par celui d'autres éléments contenus dans l'échantillon à analyser. Les échantillons analysés par EPMA sont principalement des substrats en silicium, dans lesquels on cherche à doser des traces d'azote, quelle qu'en soit sa forme chimique. Le signal issu du substrat en silicium est à prendre en compte car il pourrait apporter un bruit non négligeable sur les mesures de traces par EPMA. De ce fait, nous avons cherché à améliorer les revêtements multicouches développés jusque lors afin d'optimiser le rapport signal sur bruit, en ajoutant un traitement antireflet destiné à atténuer la raie d'émission $L\alpha$ du silicium tout en gardant une bonne réflectivité à l'énergie d'utilisation.

Dans les domaines visible et infrarouge, les traitements antireflets ont été largement étudiés [1]. Ce type de traitement consiste à réduire la réflexion due à la variation brutale de l'indice entre le milieu incident et le matériau constituant le dispositif optique, et ainsi obtenir un facteur de transmission élevé, en déposant une ou plusieurs couches d'indice intermédiaire afin d'obtenir une variation d'indice la plus continue possible. Les épaisseurs des couches sont choisies afin de produire des interférences destructives pour les rayons réfléchis, et des interférences constructives pour les rayons transmis.

Dans la gamme spectrale de l'EUV, bien que peu de travaux sur les traitements antireflets aient été effectués, il est possible d'ajouter une couche ou un empilement pour éviter des réflexions parasites à d'autres énergies. Le principe technique des couches antireflets dans la gamme spectrale de l'EUV est donc semblable à celui des antireflets utilisés dans le visible, mais leur principe physique est différent. L'effet antireflet dans l'EUV est obtenu à partir d'interférences destructives dues à l'ajout d'une couche simple ou d'un empilement d'épaisseurs appropriées. E. Louis et *al.* ont développé de nouvelles multicouches Mo/Si pour la lithographie EUV ($\lambda = 13,5$ nm, $E = 100$ eV), et ont montré qu'il était possible de diminuer la réflectivité d'un facteur 5 dans la région spectrale VUV ($E = 6$ à 12 eV, $\lambda = 100$ à 200 nm) tout en conservant un bon pouvoir réflecteur à l'énergie d'utilisation [2] (pertes de réflectivité de l'ordre de 4,5% à $E = 100$ eV). En effet, les multicouches

Mo/Si produisent une réflectivité non négligeable en dehors du pic principal de réflectivité, particulièrement dans la gamme spectrale 100-200 nm où les résines sont photosensibles.

Dans notre cas, nous avons cherché à obtenir un traitement antireflet nous permettant de diminuer significativement la raie d'émission $L\alpha$ du silicium ($E = 92$ eV), sans qu'il n'affecte trop le pouvoir réflecteur de la multicouche à l'énergie d'utilisation ($E = 392,4$ eV). Dans un premier temps, nous avons effectué une étude théorique par simulation nous permettant de choisir le revêtement antireflet le mieux adapté à l'application visée. Dans un second temps, nous présentons le développement du procédé de dépôt de cet antireflet au LCFIO, puis son transfert chez Xenocs et son intégration sur une optique 3D pour l'EPMA. Finalement, des mesures comparatives de réflectivité effectuées avec le rayonnement synchrotron sur deux optiques 3D avec et sans traitement antireflet ont permis d'évaluer leurs performances.

1. Etude théorique par simulation

Nous avons débuté ce développement par une étude théorique par simulation, afin d'optimiser la nature et les épaisseurs de différents antireflets et d'en tester la robustesse.

La première étape de cette étude consiste à connaître précisément l'énergie d'émission correspondant à la raie d'émission $L\alpha$ du silicium. Une recherche bibliographique a donc été menée, et plusieurs sources [3, 4, 5] nous ont permis de déterminer la valeur de cette énergie afin de développer le revêtement antireflet. La figure 1 représente des spectres d'émission de la raie $L_{2,3}$ du silicium. Nous pouvons constater que 3 pics (A, B et C) sont représentatifs de cette raie d'émission du silicium, et ont comme position en énergie 89 eV, 92 eV (le plus intense) et 95 eV respectivement.

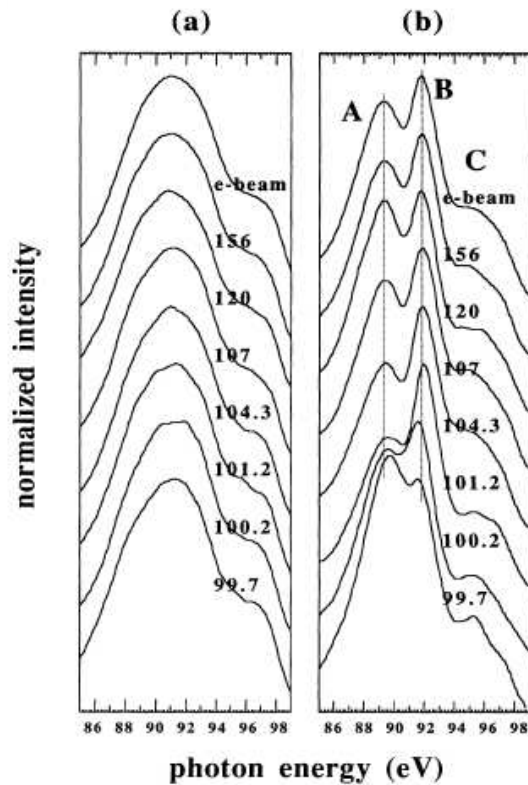


Figure 1 : Spectres d'émission de la raie $L_{2,3}$ du silicium, pour des échantillons de silicium amorphe (a), et pour des échantillons de silicium cristallin (b), en fonction de l'énergie $h\nu_e$ (en eV) des photons excitateurs. Le spectre nommé « e-beam » a été stimulé par un faisceau d'électrons de 3 keV. Les données sont décalées selon l'ordonnée pour plus de clarté. [4]

Une fois la gamme d'énergie de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium connue, nous avons effectué des simulations avec IMD, afin de déterminer le ou les matériaux susceptibles d'atténuer la réflectivité de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium. La gamme de matériaux disponible dans la base de données d'IMD étant large, nous nous sommes limités, dans un premier temps, aux matériaux disponibles au LCFIO et chez Xenocs, pour des raisons pratiques. La simulation nous a ainsi permis d'optimiser les épaisseurs de différents traitements antireflet et d'en tester la robustesse, tout en tenant compte de la contribution de la multicouche Cr/Sc. Un schéma représentant l'empilement multicouche avec antireflet est décrit en figure 2.

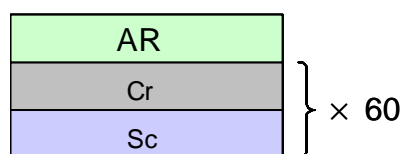


Figure 2 : Schéma représentant l'empilement multicouche avec traitement antireflet (AR).

1.1. Revêtements antireflets parfaits

Les premières simulations ont été effectuées avec des revêtements antireflets dits parfaits, pour lesquels nous n'avons pas tenu compte de la rugosité des couches, ni des erreurs sur les épaisseurs. Plus d'une quinzaine de matériaux ou couples de matériaux ont été testés, mais nous ne décrirons, dans ce chapitre, que ceux qui nous ont semblé intéressants. Ne disposant pas de spécifications relatives aux performances attendues pour les antireflets, nous nous sommes fixés deux critères de choix qui sont la simplicité de réalisation et l'efficacité du traitement antireflet. C'est pourquoi nous avons classés ces antireflets en deux catégories : les revêtements antireflets en chrome et/ou scandium, et ceux à base d'oxydes. En ce qui concerne les revêtements antireflets à base d'oxydes, nous avons choisi de nous restreindre aux matériaux à notre disposition au LCFIO et chez Xenocs. Les antireflets retenus dans cette approche consistent à ajouter au dessus d'une multicouche Cr/Sc soit une couche simple, soit une ou 2 périodes de deux matériaux.

Toutes les structures étudiées (multicouche Cr/Sc avec antireflet) ont été comparées à une structure multicouche de référence. Cette dernière consiste en une multicouche Cr/Sc de période $d = 4,05$ nm, $N = 60$, $\Gamma = 0,39$, et de rugosité interfaciale moyenne $\sigma_{RX} = 0,48$ nm. Ce modèle a été utilisé pour tous les calculs effectués avec et sans antireflet, seul le revêtement antireflet changeant. Le tableau 1 représente les résultats de simulations effectuées avec IMD pour les différents antireflets. Les réflectivités ont été calculées pour une lumière non polarisée, à l'énergie d'émission $K\alpha$ de l'azote ($E = 392,4$ eV) et autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium ($E = 92$ eV).

Couche antireflet			Réflectivité (%)				
Matériaux	e_{AR} (nm)	Γ_{AR}	R@392.4eV	R@89eV	R@92eV	R@95eV	R@392.4eV / R@92eV
Multicouche de Référence	-	-	29,35	3,93	3,32	2,81	8,84
(Cr/Sc)×1	12,4	0,10	28,26	0,29	0,24	0,26	117,75
Sc	14,5	-	26,91	0,23	0,17	0,21	158,29
(Cr ₂ O ₃ /Si)×2	4,3	0,33	26,43	0,08	0,01	0,07	2643,00
SiO ₂	11,6	-	25,63	0,05	0,006	0,04	4271,67
(SiO ₂ /Si)×1	9,7	0,80	25,26	0,08	0,02	0,07	1263,00
(Cr ₂ O ₃ /SiO ₂)×1	10,3	0,08	25,03	0,07	0,02	0,06	1251,50
(SiO ₂ /Si)×2	5,4	0,90	24,97	0,08	0,03	0,07	832,33

Tableau 1 : Résultats des réflectivités calculées à l'énergie d'utilisation (392.4 eV) et autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium, pour différents revêtements antireflets parfaits.

Comme nous pouvons le voir, les deux antireflets $(Cr/Sc)\times 1$ et Sc nous permettraient d'atténuer d'un facteur ~ 10 les réflectivités autour de la raie $L\alpha$ du Si ($89 \text{ eV} \leq R \leq 95 \text{ eV}$). Comparé à l'antireflet $(Cr/Sc)\times 1$, l'antireflet en scandium semble être plus performant dans cette gamme d'énergies, alors qu'il semble atténuer d'avantage la réflectivité à l'énergie d'utilisation.

Concernant les autres traitements antireflets, la plupart d'entre eux nous permettraient de diviser les réflectivités calculées à 92 eV d'un facteur 100 en moyenne par rapport à la réflectivité de la multicouche de référence. Par contre, ils atténuent d'avantage la réflectivité à l'énergie de la raie $K\alpha$ de l'azote par rapport aux antireflets $(Cr/Sc)\times 1$ et Sc. En effet, les réflectivités obtenues avec les revêtements antireflets sont de l'ordre de 85 à 90 % de la réflectivité calculée de notre multicouche de référence, contre 90 à 96 % dans les cas des antireflets Sc et $(Cr/Sc)\times 1$.

Le but de ces antireflets étant d'optimiser le rapport signal sur bruit, il est alors intéressant de regarder le rapport $R@392.4\text{eV} / R@92\text{eV}$, et de chercher à le maximiser. Dans ce cas, l'antireflet le plus performant est la couche simple d'oxyde de silicium.

1.2. Robustesse des différents revêtements antireflets

Dans un second temps, nous avons voulu approfondir les calculs effectués avec IMD en étudiant l'effet de différents paramètres tels que la rugosité, l'erreur sur l'épaisseur, et l'erreur sur le Γ_{AR} . Nous ne ferons varier ces paramètres que sur l'antireflet et non sur la multicouche Cr/Sc de référence. Cette étude, dont les résultats sont représentés dans le tableau 2, nous a permis de tester la robustesse de ces différents antireflets. Nous avons effectué les calculs pour une rugosité de 0.5 nm, un écart d'épaisseur de $\pm 0,5$ nm et une variation sur le Γ_{AR} de $\pm 0,1$.

Les résultats du tableau 2 montrent que la réflectivité à l'énergie d'utilisation semble être peu affectée par les différents défauts ajoutés aux revêtements antireflets. Néanmoins, on constate que l'antireflet $(Cr_2O_3/a-Si)\times 2$ semble l'être le plus.

En ce qui concerne les réflectivités obtenues autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium, l'antireflet le plus robuste semble être le système a-SiO₂. En effet, ce revêtement n'étant qu'une monocouche de SiO₂, l'effet de la rugosité a moins d'influence que dans le cas d'une bicouche à une ou deux périodes, et l'erreur sur le Γ_{AR} n'intervient pas. L'antireflet le plus affecté par les différents critères de robustesse semble être une fois de plus le système $(Cr_2O_3/a-Si)\times 2$.

Antireflet	R@392,4 eV	R@92 eV	R@392,4eV / R@92eV
Multicouche de référence	29,35	3,32	8,8
Réflectivité (%) pour des revêtements antireflets parfaits			
(Cr/Sc)×1	28,26	0,24	117,8
Sc	26,91	0,17	158,3
(Cr ₂ O ₃ /a-Si)×2	26,43	0,01	2643
a-SiO ₂	25,63	0,006	4271,7
(a-SiO ₂ /a-Si)×1	25,26	0,02	1263
(Cr ₂ O ₃ /a-SiO ₂)×1	25,03	0,02	1251,5
(a-SiO ₂ /a-Si)×2	24,97	0,03	832,3
Réflectivité (%) pour $\sigma = 0,5 \text{ nm}$, $\Delta(d) = +0,5 \text{ nm}$, $\Delta(\Gamma) = +0,1 / -0,1$			
(Cr/Sc)×1	27,44 / 27,05	1,22 / 0,26	22,5 / 103,1
Sc	26,87 / 26,87	0,20 / 0,20	137,1 / 137,1
(Cr ₂ O ₃ /a-Si)×2	25,29 / 24,53	0,51 / 0,37	49,6 / 66,3
a-SiO ₂	25,74 / 25,74	0,02 / 0,02	1287,0 / 1287,0
(a-SiO ₂ /a-Si)×1	25,27 / 24,85	0,02 / 0,21	1263,5 / 118,3
(Cr ₂ O ₃ /a-SiO ₂)×1	24,84 / 25,44	0,52 / 0,05	47,8 / 508,8
(a-SiO ₂ /a-Si)×2	25,69 / 25,10	0,007 / 0,22	3670,0 / 114,1
Réflectivité (%) pour $\sigma = 0,5 \text{ nm}$, $\Delta(d) = -0,5 \text{ nm}$, $\Delta(\Gamma) = +0,1 / -0,1$			
(Cr/Sc)×1	26,97 / 27,34	0,88 / 0,49	30,6 / 55,4
Sc	26,91 / 26,91	0,16 / 0,16	171,9 / 171,9
(Cr ₂ O ₃ /a-Si)×2	25,33 / 25,44	0,5 / 0,29	50,7 / 87,7
a-SiO ₂	25,47 / 25,47	0,03 / 0,03	849,0 / 849,0
(a-SiO ₂ /a-Si)×1	26,13 / 25,68	0,17 / 0,10	153,7 / 256,8
(Cr ₂ O ₃ /a-SiO ₂)×1	25,72 / 25,95	0,27 / 0,23	95,3 / 112,8
(a-SiO ₂ /a-Si)×2	25,94 / 25,20	0,22 / 0,13	117,9 / 193,8

Tableau 2 : Réflectivités calculées à l'énergie d'utilisation ($E = 392.4 \text{ eV}$) et autour de la raie d'émission La du silicium, pour différents traitements antireflets. L'influence de la rugosité, de l'erreur sur la période, et de l'erreur sur le Γ sont évalués par comparaison aux antireflets parfaits.

Afin de mieux visualiser ces résultats autour de la raie d'émission La du silicium, nous avons tracé, en figure 3, les résultats des simulations pour quelques antireflets, en comparant les revêtements antireflets parfaits à ceux tenant compte des différents critères de robustesse.

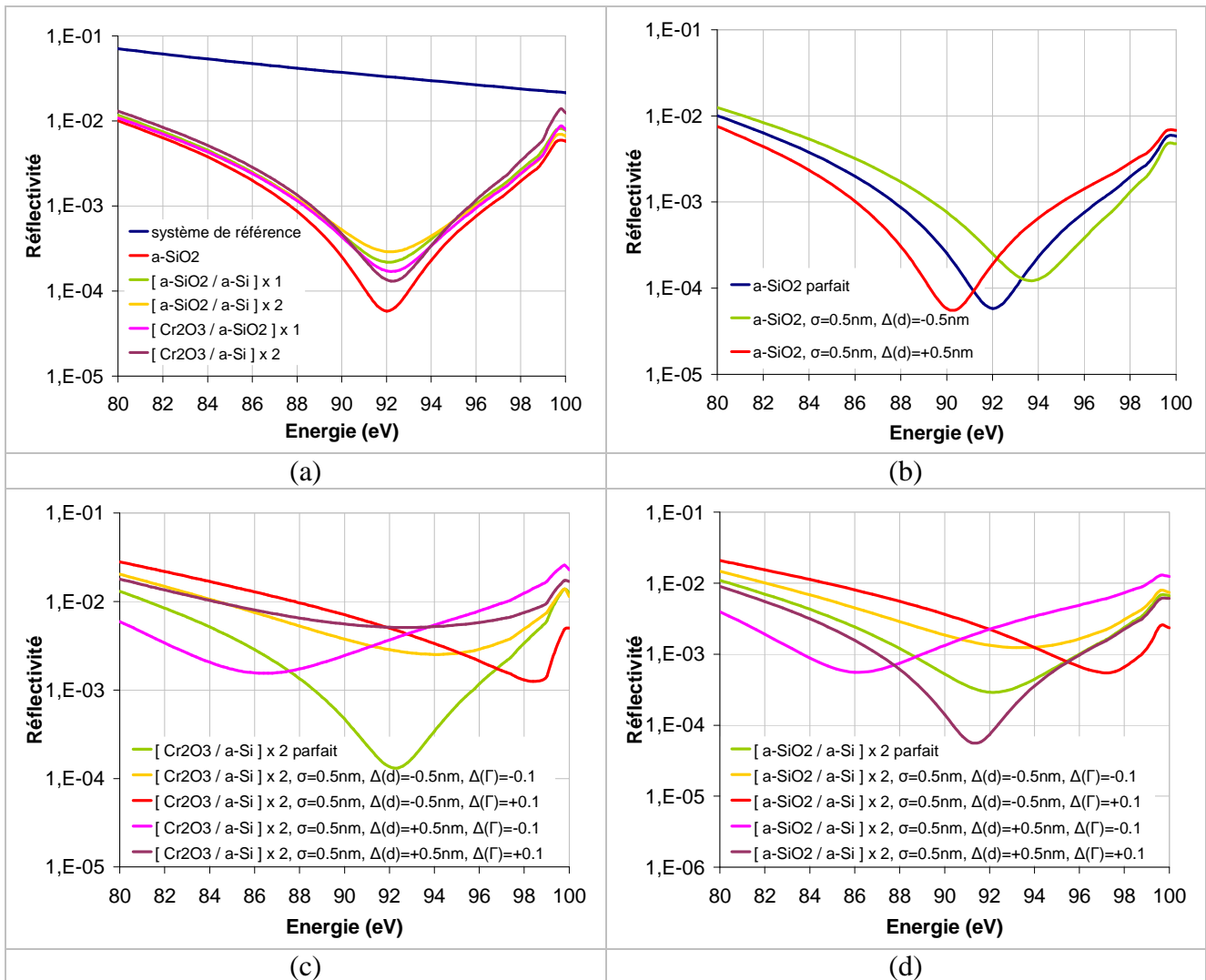


Figure 3 : Résultats des réflexivités calculées autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium, pour différents traitements antireflets. (a) Les revêtements parfaits sont comparés au système de référence. (b), (c) et (d) Les effets de la rugosité, de l'erreur sur la période, et de l'erreur sur le Γ respectivement ont été comparés aux antireflets parfaits afin de tester leur robustesse.

La figure 3(a) met clairement en évidence une diminution de la réflexivité autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium. L'antireflet le plus efficace pour diminuer cette réflexivité est la couche simple de SiO₂. La robustesse de ce revêtement est représentée en figure 3(b) et montre qu'une erreur sur l'épaisseur de SiO₂ décale la position du minimum de réflexivité, sans pour autant trop affecter l'atténuation. En effet, la réflexivité à 92 eV augmente d'un facteur 4 si l'épaisseur de l'antireflet varie de $\pm 0,5$ nm.

Pour les autres antireflets, nous avons choisi de montrer, pour une meilleure lisibilité, seulement les deux systèmes les plus significatifs, qui sont représentés en figure 3(c) et 3(d). Ces deux figures montrent que les réflexivités autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium augmentent nettement, parfois de plus d'une décade, et que les courbes se décalent de part et d'autre de la gamme d'énergie visée. Ces décalages en énergie sont principalement dus aux erreurs sur les épaisseurs

(effet sur e_{AR} et Γ_{AR}). En effet, ces décalages sont beaucoup moins prononcés pour des couches simples de matériaux que pour des bicouches.

D'après les résultats obtenus à partir des simulations, l'ajout d'un revêtement antireflet pour atténuer la raie d'émission $L\alpha$ du silicium paraît être une bonne solution pour améliorer les performances des revêtements multicouches Cr/Sc développés jusque lors. A partir de ces résultats, nous avons choisi d'étudier expérimentalement 3 revêtements : les antireflets Sc, [Cr/Sc] \times 1 et la couche simple de SiO₂. Il reste maintenant à réaliser les dépôts de ces antireflets et vérifier expérimentalement leurs performances par des mesures avec le rayonnement synchrotron.

2. Optimisation du procédé de dépôt de l'antireflet

Les essais ont débuté par l'étude sur les deux traitements antireflets Sc et [Cr/Sc] \times 1, et nous a permis de vérifier leur faisabilité . Les résultats obtenus nous ont montré que ces deux antireflets ont des performances équivalentes et proches des résultats obtenus par simulation. Ainsi, l'un de ces antireflets a été intégré sur un prototype d'optique pour l'EPMA, et ensuite testé chez le client. Il s'est alors avéré que les performances de cet antireflet n'étaient pas suffisantes : le rapport $R@392.4\text{eV} / R@92\text{eV}$ était trop faible. De plus, bien que la multicouche Cr/Sc avec antireflet ait une réflectivité plus faible autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium par rapport à la multicouche Cr/Sc de référence, elle a une réflectivité plus importante pour des énergies supérieures à 400 eV (cf. figure 4), ce qui augmente le bruit de fond lors de l'analyse par EPMA. C'est pourquoi nous ne décrirons dans la suite de cette étude, que les développements effectués sur le troisième antireflet constitué d'une couche simple de SiO₂. En effet, ce revêtement est non seulement le plus performant d'après les simulations effectuées, mais aussi le plus robuste et le plus simple de réalisation (couche simple), en dehors des antireflets Sc et [Cr/Sc] \times 1.

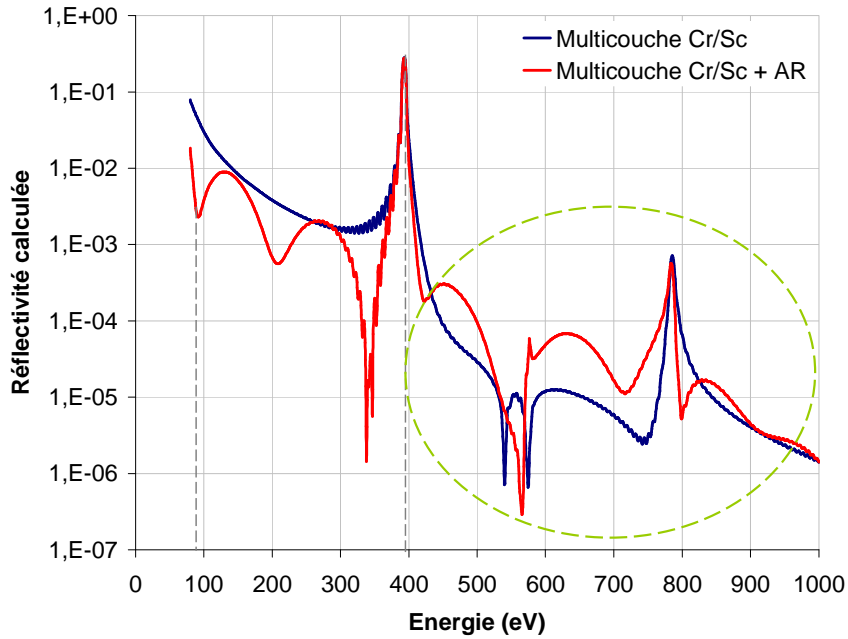


Figure 4 : Réflectivité calculée pour deux multicouches Cr/Sc de 60 périodes, l'une étant revêtue de l'antireflet $[Cr/Sc] \times 1$ (courbe rouge).

Dans un premier temps, nous avons mis au point le procédé de dépôt de la couche de SiO_2 , au LCFIO, par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive d'oxygène à partir d'une cible de silicium. Après avoir démontré sa faisabilité, ce procédé de dépôt a été transféré chez Xenocs, afin d'intégrer cette couche antireflet sur un prototype d'optique pour l'EPMA.

2.1. Développement du procédé de dépôt au LCFIO

Afin d'obtenir les performances antireflet souhaitées, il est important d'optimiser le procédé d'élaboration du SiO_2 . Il est en effet essentiel que sa composition soit proche de la stœchiométrie, tout comme la couche introduite dans les simulations qui s'est avérée optimale. Une étude préliminaire de la composition des couches a été ainsi effectuée avant d'élaborer et d'étudier les performances de cet antireflet intégré à une multicouche Cr/Sc.

2.1.1 Etude et optimisation des couches de SiO_2

La composition des couches de SiO_2 a été étudiée par spectroscopie de photoélectrons couplée à des mesures d'indice par ellipsométrie à annulation. Les mesures XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ont été effectuées sur les équipements mis à notre disposition par le Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM), à Orsay.

L'XPS [6] est une méthode d'analyse de surface (une épaisseur d'environ 1 à 2 nm est sondée (libre parcours moyen des électrons)), basée sur l'effet photoélectrique. Le principe de cette méthode d'analyse et les équipements mis à notre disposition sont décrits en annexe 5. Tous les échantillons analysés par XPS ont suivi le même mode opératoire, et ont préalablement été érodés dans les mêmes conditions ($E = 15 \text{ keV}$, incidence rasante de 15° , durée de 30 min), afin de décaper la surface de l'échantillon et de pouvoir analyser la composition à l'intérieur de la couche. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la position des pics de photoémission du silicium et de l'oxygène, ainsi qu'au rapport des aires sous le pic (dont le fond continu aura été soustrait, les aires des pics étant pondérées par les sections efficaces d'interaction) pour la détermination du composé étudié (stœchiométrie déterminée avec une incertitude de $\pm 10\%$). La position du pic de photoémission dépend de son environnement chimique, du travail de sortie du spectromètre (qui peut être modifié en fonction de la présence de contaminants dans la couche), ou encore de la nature même du composé (isolant, semi-conducteur, métallique). L'énergie de liaison théorique du pic de Si_{2p} dans une matrice de silicium pur est de $99,15 \text{ eV}$, alors que celle du pic de Si_{2p} dans une matrice de SiO_2 est de $103,4 \text{ eV}$.

Deux premiers échantillons ont été fabriqués par pulvérisation cathodique magnétron sous atmosphère d'oxygène à partir d'une cible de silicium, en faisant varier le pourcentage d' O_2 dans le mélange $\text{O}_2 + \text{Ar}$ lors du dépôt. La figure 5 montre l'évolution de la tension d'autopolarisation en fonction du débit d' O_2 dans le mélange $\text{O}_2 + \text{Ar}$.

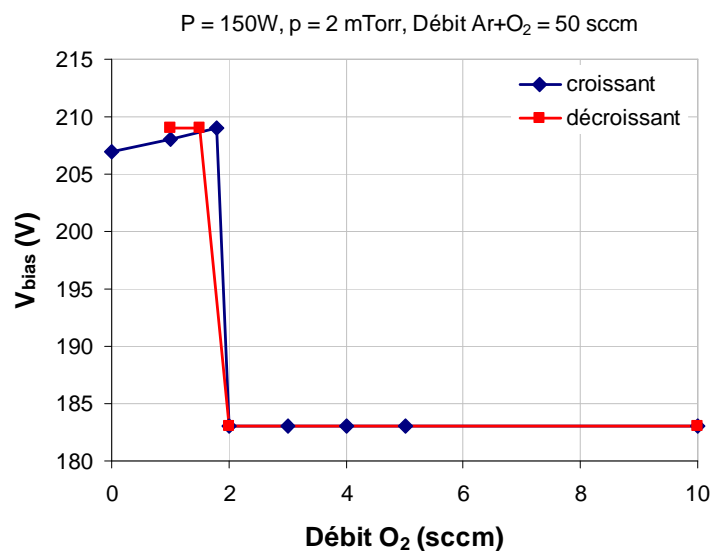


Figure 5 : Courbe de la tension d'autopolarisation en fonction du débit d'oxygène dans le mélange argon + oxygène lors du dépôt de SiO_2 .

La figure 5 montre que la tension d'autopolarisation (V_{bias}) de la cible de silicium passe de 208 V à 183 V pour un débit d'oxygène de 2 sccm et pour un débit total de 50 sccm (soit un pourcentage d' O_2 de 4 % dans le mélange $\text{O}_2 + \text{Ar}$), et ce, qu'on augmente le débit d'oxygène ou qu'on le diminue. Cette chute de tension peut s'expliquer par le fait que le pourcentage d'oxygène est suffisant pour que la surface de la cible s'oxyde (régime oxydé). On ne pulvérise plus de silicium mais de l'oxyde de silicium. Pour un pourcentage d'oxygène inférieur à 4%, la cible est dite en régime métallique, alors que pour un pourcentage d'oxygène supérieur à 4%, la cible est dite en régime oxydé.

Les deux échantillons ont été mesurés par ellipsométrie à annulation, afin de déterminer si leur indice n à 546 nm était proche de celui de l'oxyde de silicium ($n_{\text{théorique-SiO}_2@546\text{nm}} = 1,46$). Les résultats de ces mesures sont représentés dans le tableau 3.

	Conditions de dépôt	Indice n à 546 nm
MP0605	P = 150 W, 49 sccm Ar + 1 sccm O_2	$2,87 \pm 0,01$
MP06013	P = 150 W, 45 sccm Ar + 5 sccm O_2	$1,48 \pm 0,01$

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par des mesures d'ellipsométrie à annulation sur 2 échantillons dont les pourcentages d' O_2 dans le mélange Ar + O_2 sont différentes.

Les résultats du tableau 3 montrent que pour un pourcentage d'oxygène dans le mélange argon + oxygène de 2% (MP0605), l'indice mesuré est plus élevé que l'indice théorique de l'oxyde de silicium stœchiométrique. Dans ce cas, il y a un excès de silicium dans la couche (la couche n'est pas transparente) et le modèle utilisé pour la détermination de l'indice par ellipsométrie n'est alors pas valide, puisqu'il suppose que l'absorption k est nulle. Par contre, pour un pourcentage d'oxygène dans le mélange oxygène + argon de 10% (MP06013), l'indice mesuré est proche de l'indice théorique. Le régime oxydé sera donc préféré au régime métallique afin d'obtenir des couches de SiO_2 stœchiométriques.

Suite à ces résultats, trois autres échantillons en SiO_2 ont été fabriqués avec des conditions de dépôt différentes, et leur composition déterminée par XPS a été comparée à celle d'un échantillon de référence (SiO_2 thermique, fabriqué à partir d'un wafer de silicium oxydé thermiquement par voie sèche, d'épaisseur ~ 100 nm). Les spectres XPS des quatre échantillons en SiO_2 sont représentés en figure 6. Le tableau 4 regroupe les conditions de dépôt utilisées, ainsi que les résultats obtenus à partir des mesures XPS et par ellipsométrie à annulation.

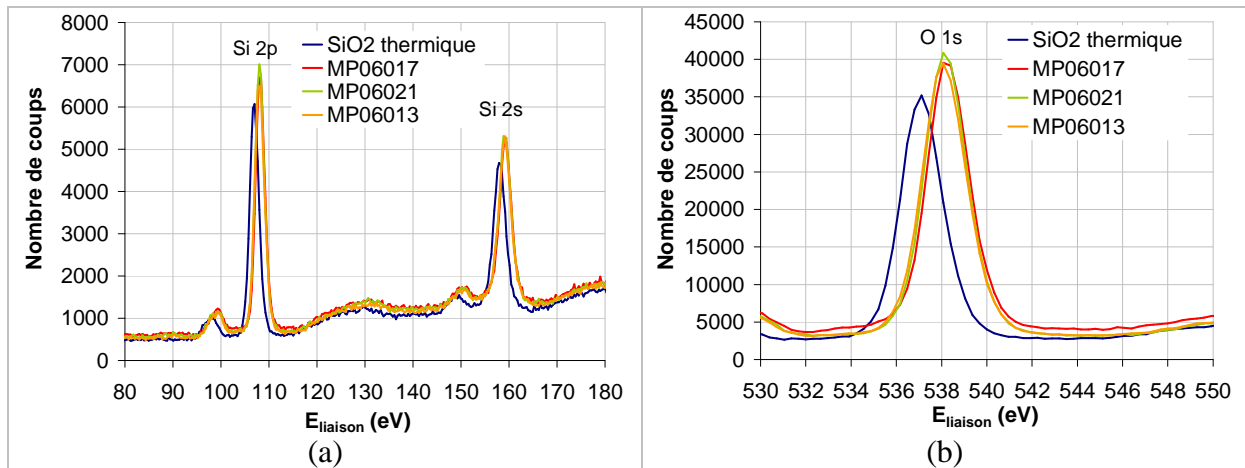


Figure 6 : Spectres issus des mesures XPS effectuées sur les échantillons de SiO₂ fabriqués au LCFIO, comparés au spectre XPS d'un échantillon de SiO₂ thermique (échantillon de référence). (a) Spectres XPS autour des raies 2s et 2p du silicium. (b) Spectres XPS autour de la raie 1s de l'oxygène. Les spectres ont été normalisés au fond continu pour les basses E_L.

Les positions des pics de photoémission (cf. tableau 4), montrent bien que le silicium est lié à de l'oxygène dans chacun des échantillons analysés, puisque l'énergie de liaison des différents pics est plus proche de l'énergie de liaison théorique du pic de Si_{2p} dans une matrice de SiO₂ que de celle du pic de Si_{2p} dans une matrice de silicium pur. Nous pouvons remarquer un léger décalage de 1 eV sur les 3 pics observés (O_{1s}, Si_{2s} et Si_{2p}) entre les échantillons fabriqués au LCFIO et l'échantillon de référence en SiO₂ thermique (cf. figure 5). Ce décalage est dû au travail de sortie de l'échantillon et à un environnement local autour du silicium qui est probablement différent entre échantillons fabriqués au LCFIO et l'échantillon de référence de SiO₂ thermique (changement de degré d'oxydation, confirmé par l'analyse semi-quantitative). Les échantillons fabriqués au LCFIO ont le même travail de sortie (pas de décalage observé entre les différents pics représentatifs de ces 3 échantillons), ce qui est cohérent puisque tous les 3 ont été fabriqués dans la même enceinte de dépôt, et ont donc été exposés aux mêmes contaminants éventuels.

Par ailleurs, à partir de ces spectres, nous avons déterminé la stœchiométrie (analyse semi-quantitative) de nos échantillons. Les résultats sont représentés dans le tableau 4 et sont comparés aux mesures d'indice effectuées par ellipsométrie à annulation.

Nous pouvons remarquer que les 3 procédés de dépôt utilisés sont équivalents. La stœchiométrie des couches, déterminée par XPS, est proche de celle de l'échantillon de référence en SiO₂ thermique à l'erreur de mesure près, et ce, indifféremment de la puissance appliquée aux cibles et du pourcentage d'O₂ dans le mélange O₂ + Ar. Les valeurs d'indices des différentes couches, déterminées par ellipsométrie, confirment les précédentes affirmations. Nous pouvons néanmoins remarquer de légères différences sur les résultats, entre les deux techniques utilisées. Ceci peut

s'expliquer par le fait que l'XPS sonde une épaisseur de matériau de 1 à 2 nm, alors que l'ellipsométrie moyenne sur toute l'épaisseur de la couche et lisse donc les faibles écarts de stœchiométrie observés en XPS. Ces écarts peuvent être liés au décapage initial effectué sur les échantillons avant la mesure d'XPS (variation du taux de pulvérisation entre Si et de O).

Echantillon	Conditions de dépôt : P(W) et %O ₂		Energie E _L des pics de photoémission (eV)			Composition déterminée par XPS	Indice <i>n</i> à 546 nm
			O _{1s}	Si _{2s}	Si _{2p}		
SiO ₂ thermique	Echantillon de référence		537,1	157,9	107,0	SiO _{2,17 ± 0,22}	1,47 ± 0,01
MP06013	150W	10%	538,1	159,2	108,0	SiO _{2,03 ± 0,20}	1,48 ± 0,01
MP06017	150W	20%	538,1	159,2	108,0	SiO _{1,80 ± 0,18}	1,48 ± 0,01
MP06021	250W	20%	538,1	159,2	108,0	SiO _{2,11 ± 0,21}	1,48 ± 0,01

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par des mesures XPS et d'ellipsométrie à annulation sur 4 échantillons dont les conditions de dépôts sont différentes.

Pour la suite de ce développement, nous avons choisi d'élaborer les couches de SiO₂ avec des débits de 40 sccm d'argon pour 10 sccm d'oxygène, soit une proportion de 20% d'oxygène dans le mélange oxygène + argon. La puissance appliquée à la cible de silicium (entre 200 et 220 W) a été adaptée pour déposer les épaisseurs de SiO₂ désirées.

2.1.2 Réalisation et performances des couches antireflets de SiO₂

Nous avons élaboré 3 multicouches Cr/Sc (N=60) en utilisant les mêmes conditions de dépôt, dont deux recouvertes d'une couche antireflet en SiO₂. Deux épaisseurs différentes de SiO₂ ont été testées, afin de déterminer expérimentalement l'épaisseur optimale de l'antireflet. Ces systèmes multicouche + antireflet ont été comparés à la multicouche Cr/Sc de référence.

Nous présentons les résultats des mesures effectuées sur ces trois systèmes par réflectométrie des rayons X en incidence rasante et avec le rayonnement synchrotron à l'énergie d'utilisation et autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium.

2.1.2.1 Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante

Nous avons tout d'abord effectué des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante afin de vérifier la structure des systèmes déposés, et estimer leurs performances par le biais de simulations avec IMD. La figure 7 représente les mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées au LCFIO sur les trois systèmes étudiés.

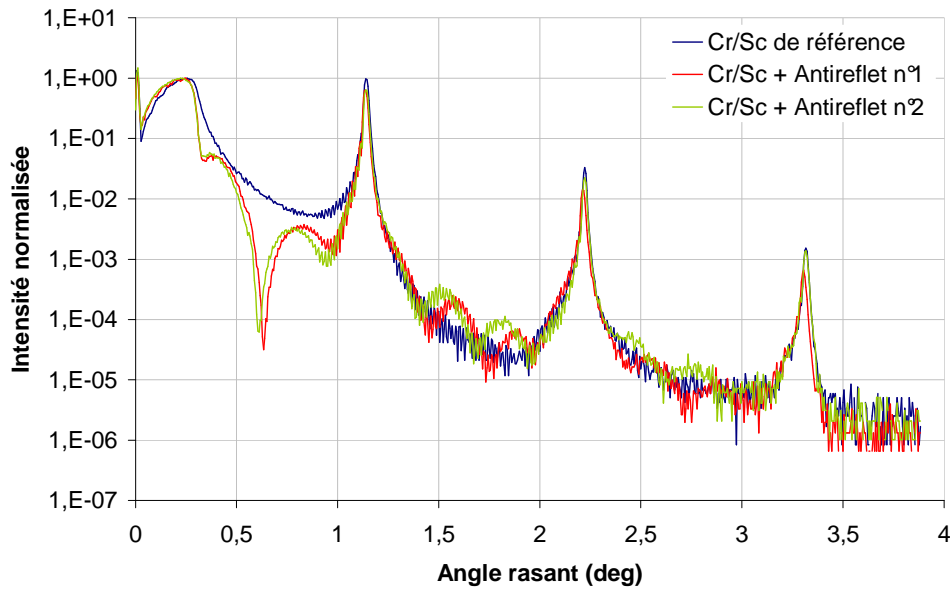


Figure 7 : Courbe de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour les trois systèmes étudiés (2 multicouches Cr/Sc + antireflet SiO_2 et 1 multicouche de référence).

Les courbes de la figure 7 montrent que les périodes des 3 multicouches semblent comparables, les pics de Bragg étant relativement bien alignés. L'allure des courbes semble également montrer que les rugosités sont du même ordre de grandeur (décroissance du fond continu semblable). Dans le cas des systèmes avec antireflet, nous pouvons remarquer que les épaisseurs obtenues sur les deux couches de SiO_2 sont différentes, car les minima sur les modulations observées sont décalés.

Pour vérifier et quantifier ces résultats, des ajustements par simulation ont été effectués à partir des courbes expérimentales de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, pour les trois systèmes étudiés (cf. tableau 5).

Compte-tenu de la forte réactivité du chrome avec l'oxygène de l'air, il convient d'ajouter une couche superficielle de Cr_2O_3 de 2,3 nm pour ajuster au mieux la simulation à la courbe expérimentale de la multicouche Cr/Sc de référence. De même, il a fallu ajouter une couche de Cr_2O_3 de 2,3 nm d'épaisseur entre la couche de chrome et celle de SiO_2 pour modéliser les structures des deux systèmes avec antireflet. En effet, lors de l'élaboration de l'antireflet en SiO_2 , l'oxygène contenu dans l'atmosphère réactive $\text{Ar}+\text{O}_2$ a pu oxyder partiellement la couche de chrome de surface.

Les résultats du tableau 5 confirment bien les analyses qualitatives effectuées sur les courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante. Nous avons pu estimer les épaisseurs des deux couches de SiO_2 déposées : la couche antireflet n°1 a une épaisseur de 11,8 nm alors que l'épaisseur visée était de 11,6 nm, et la couche antireflet n°2 a une épaisseur de 12,1 nm, ce qui correspond à l'épaisseur visée. L'incertitude sur les valeurs des épaisseurs de SiO_2 est de l'ordre de $\pm 0,1$ nm.

Multicouche Cr/Sc de référence	
Ambiant : vacuum	
Cr ₂ O ₃ layer : z = 2.3 nm, $\sigma(\text{vacuum/Cr}_2\text{O}_3) = 0.5$ nm	
Cr layer : z = 1.0 nm, $\sigma(\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}) = 0.5$ nm	
[Sc/Cr] multilayer : N = 60, d= 4.01 nm, $\Gamma = 0.61$	
	Sc layer : z = 2.45 nm, $\sigma(\text{Cr/Sc}) = 0.2$ nm, $\sigma(\text{Cr/Sc}) = 0.25$ nm
	Cr layer : z = 1.56 nm, $\sigma(\text{Sc/Cr}) = 0.3$ nm
Si substrate, $\sigma = 0.3$ nm	
Multicouche Cr/Sc + antireflet n°1	
Ambiant : vacuum	
a-SiO ₂ layer : z = 11.8 nm, $\sigma(\text{vacuum/a-SiO}_2) = 0.2$ nm	
Cr ₂ O ₃ layer : z = 2.3 nm, $\sigma(\text{a-SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.2$ nm	
Cr layer : z = 0.84 nm, $\sigma(\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}) = 0.2$ nm	
[Sc/Cr] multilayer : N = 60, d= 4.03 nm, $\Gamma = 0.61$	
	Sc layer : z = 2.46 nm, $\sigma(\text{Cr/Sc}) = 0.3$ nm, $\sigma(\text{Cr/Sc}) = 0.2$ nm
	Cr layer : z = 1.57 nm, $\sigma(\text{Sc/Cr}) = 0.4$ nm
Si substrate, $\sigma = 0.3$ nm	
Multicouche Cr/Sc + antireflet n°2	
Ambiant : vacuum	
a-SiO ₂ layer : z = 12.1 nm, $\sigma(\text{vacuum/a-SiO}_2) = 0.2$ nm	
Cr ₂ O ₃ layer : z = 2.3 nm, $\sigma(\text{a-SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.2$ nm	
Cr layer : z = 0.84 nm, $\sigma(\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}) = 0.2$ nm	
[Sc/Cr] multilayer : N = 60, d= 4.01 nm, $\Gamma = 0.61$	
	Sc layer : z = 2.45 nm, $\sigma(\text{Cr/Sc}) = 0.3$ nm, $\sigma(\text{Cr/Sc}) = 0.2$ nm
	Cr layer : z = 1.56 nm, $\sigma(\text{Sc/Cr}) = 0.4$ nm
Si substrate, $\sigma = 0.3$ nm	

Tableau 5 : Structures des ajustements effectués sur les trois systèmes étudiés.

A partir des résultats présentés dans le tableau 5, il nous a alors été possible de modéliser les performances finales aux énergies d'intérêt de ces différents antireflets. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 6. Pour ces modélisations, nous nous sommes placés en lumière non polarisée.

Système	R@392.4eV	R@89eV	R@92eV	R@95eV
Multicouche Cr/Sc de référence	39,86%	4,22%	3,60%	3,08%
Multicouche Cr/Sc + antireflet n°1	30,08%	0,18%	0,08%	0,11%
Multicouche Cr/Sc + antireflet n°2	32,77%	0,12%	0,06%	0,12%

Tableau 6 : Réflectivités calculées sur les différents systèmes élaborés. R@89eV, R@92eV et R@95eV correspondent aux réflectivités autour de la raie La du Si. R@392.4eV correspond à la réflectivité à l'énergie d'utilisation.

Les résultats représentés dans le tableau 6 montrent que les performances des deux antireflets autour de la raie $L\alpha$ du Si sont du même ordre de grandeur. L'antireflet n°2 semble légèrement mieux atténuer cette raie. Il nous reste maintenant à effectuer des mesures avec le rayonnement synchrotron sur ces deux systèmes afin de déterminer expérimentalement l'épaisseur optimale de SiO_2 .

2.1.2.2 Mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron

Afin de vérifier les performances de nos antireflets, nous avons effectué des mesures avec le rayonnement synchrotron, sur la ligne BEAR à Elettra (Trieste, Italie). Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure 8.

Les résultats de la figure 8(a) montrent que la réflectivité à 392,4eV passe de 40% pour le système de référence à 35% pour les deux systèmes avec antireflet. En effet, SiO_2 est un matériau fortement absorbant dans cette gamme d'énergie, ce qui réduit de manière non négligeable la réflectivité des systèmes avec antireflets comparativement au système de référence. En ce qui concerne l'application visée (EPMA), la réflectivité à la longueur d'onde ou énergie d'utilisation est un facteur important, mais le plus intéressant pour le client reste le rapport signal sur bruit qui est le rapport $R@392,4eV/R@92eV$.

Les résultats de la figure 8(b) montrent que la réflectivité autour de la raie $L\alpha$ du silicium a été nettement atténuée par l'ajout de la couche antireflet : la réflectivité autour de la raie $L\alpha$ du silicium est divisée par 100, comme le prévoyaient les simulations (cf. partie 1.1). L'épaisseur de la couche de SiO_2 reste néanmoins à être ajustée afin que le minimum de réflectivité soit centré sur 92 eV.

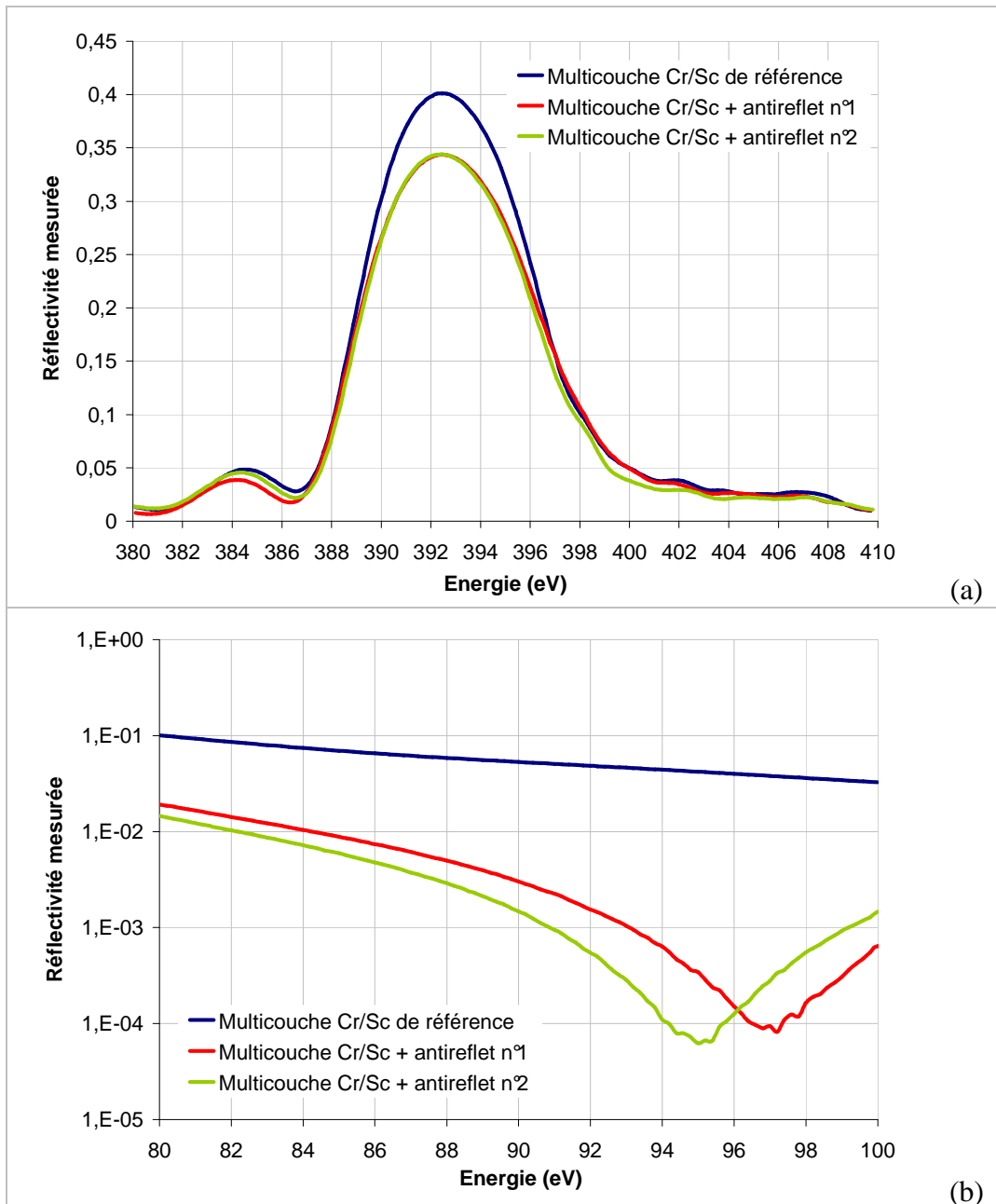


Figure 8 : Mesures de réflectivité effectuées sur la ligne BEAR à Elettra (Trieste, Italie) sur les trois systèmes étudiés, à l'énergie d'utilisation (a), et autour de la raie $L\alpha$ du silicium (b).

Afin de déterminer l'épaisseur idéale de SiO_2 permettant d'obtenir un minimum de réflectivité centré sur 92 eV, nous avons représenté, en figure 9, la position de ce minimum en fonction de l'épaisseur de la couche antireflet.

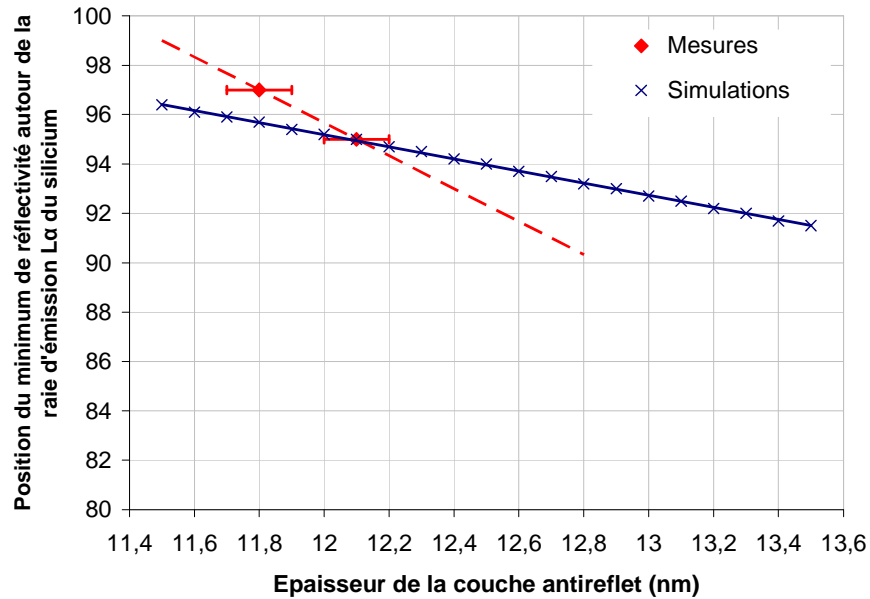


Figure 9 : Position du minimum de réflectivité autour de la raie d'émission $L\alpha$ du Si en fonction de l'épaisseur de SiO_2 de la couche antireflet. En bleu sont représentées les prédictions faites à partir de simulations et en rouge les mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron.

D'après les estimations faites à partir des simulations, nous pouvons voir que la position du minimum de réflectivité (R_{min}) autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium varie de manière linéaire avec l'épaisseur de SiO_2 . Nous avons alors supposé qu'il en était de même avec les positions du minimum de réflectivité mesurées avec le rayonnement synchrotron. Expérimentalement, l'épaisseur optimale de la couche antireflet de SiO_2 est de 12,55 nm pour que le minimum de réflectivité soit centré sur 92 eV.

Système	$R@392.4eV$	$R@92eV$	R_{min}	$R@392.4eV / R@92eV$	$R@392.4eV / R_{min}$
Multicouche Cr/Sc de référence	40,1%	4,85%	-	8,3	-
Multicouche Cr/Sc + antireflet n°1	34,4%	0,15%	0,008%	229,1	4191,5
Multicouche Cr/Sc + antireflet n°2	34,4%	0,05%	0,006%	687,6	5545,2

Tableau 7 : Réflectivités mesurées des différents systèmes déposés. $R@392.4eV$ correspond à la réflectivité à l'énergie d'utilisation, $R@92eV$ correspond à la réflectivité de la raie $L\alpha$ du silicium, R_{min} correspond à la réflectivité minimale autour de la raie $L\alpha$ du silicium.

Les valeurs de réflectivité mesurées à l'énergie d'utilisation et autour de la raie $L\alpha$ du silicium sont répertoriées dans le tableau 7, pour plus de lisibilité. Ces résultats mettent en évidence la nette amélioration résultant de l'effet antireflet des couches de SiO_2 : les rapports signal sur bruit

($R@392,4\text{eV}/R@92\text{eV}$ et $R@392,4\text{eV}/R_{\text{min}}$) des systèmes avec antireflet sont considérablement augmentés par rapport à celui de la multicouche de référence.

Cette étude nous aura donc permis de démontrer la faisabilité et l'efficacité de cet antireflet en SiO_2 , qui atténue de manière significative la raie d'émission $L\alpha$ du silicium. Nous avons pu également déterminer l'épaisseur optimale de cette couche, afin de l'intégrer sur des optiques focalisantes pour l'EPMA (optiques 3D).

2.2. Transfert du procédé de dépôt chez Xenocs

Afin de pouvoir intégrer cette couche antireflet sur une optique focalisante, une première étape consiste à transférer chez Xenocs le procédé de dépôt de SiO_2 en atmosphère réactive d'oxygène à partir d'une cible de silicium. Cette étape passe par l'étude de la composition des couches de SiO_2 en fonction des paramètres de dépôt. Une fois le procédé de dépôt optimisé, un antireflet en SiO_2 a pu être intégré sur un prototype d'optique focalisante pour l'EPMA pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote.

2.2.1 Etude de la composition des couches de SiO_2

Tout comme pour les couches de SiO_2 élaborées au LCFIO, nous avons étudié la composition des couches de SiO_2 fabriquées chez Xenocs, par le biais de mesures XPS couplées à des mesures d'indice par ellipsométrie. Les mesures XPS ont été effectuées sur les équipements mis à notre disposition par le CSNSM, à Orsay.

Cinq échantillons de SiO_2 ont été fabriqués en utilisant des conditions de dépôt différentes (cf. tableau 8), et leur composition a été comparée à celle d'un échantillon de référence (SiO_2 thermique) et à un échantillon fabriqué au LCFIO.

Les spectres XPS des sept échantillons de SiO_2 mesurés sont représentés en figure 10. Le tableau 3 regroupe les conditions de dépôt des différents échantillons, ainsi que les résultats obtenus à partir des spectres XPS et des mesures d'indice par ellipsométrie.

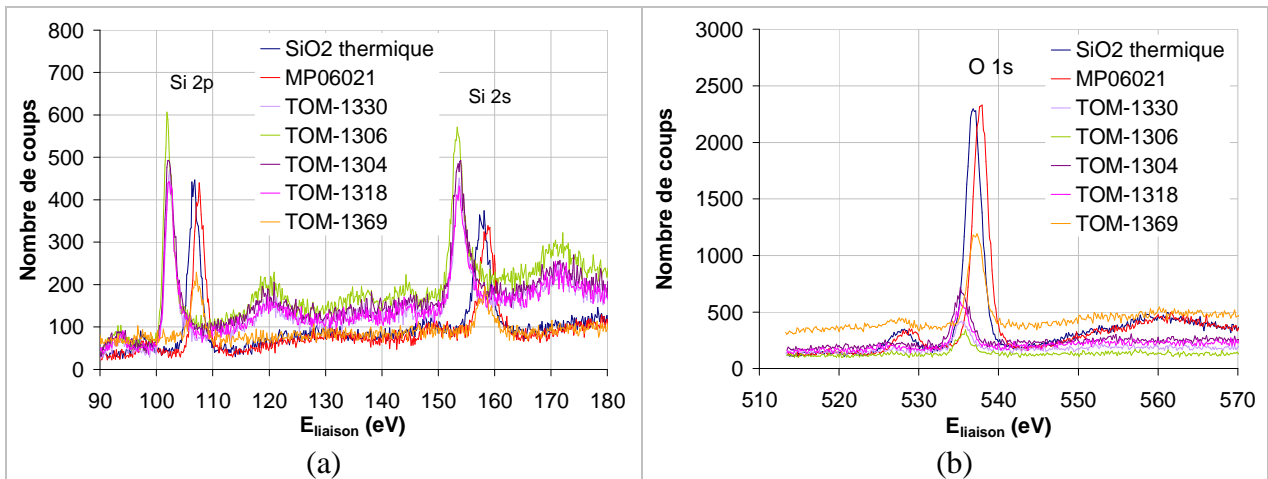


Figure 10 : Spectres issus des mesures XPS effectuées sur les échantillons de SiO_2 fabriqués chez Xenocs, comparés au spectre XPS d'un échantillon de SiO_2 thermique fabriqué au LETI (échantillon de référence).
 (a) Spectres XPS autour des raies 2s et 2p du Si. (b) Spectres XPS autour de la raie 1s de l'O.

Sur la figure 10(a), nous observons deux familles de pics de photoémission, décalées de 5 à 6 eV (cf. tableau 8). La première famille de pics concerne les échantillons TOM-1330, TOM-1306, TOM-1304 et TOM-1318, alors que la seconde famille de pics concerne les échantillons MP06021, TOM-1369 et de l'échantillon SiO_2 de référence. Ce décalage est dû à une différence d'environnement chimique, liée à la composition des couches analysées. Tous ces échantillons contiennent de l'oxygène (cf. figure 10(b)), mais pas en même proportion : les pics de photoémission de l' O_{1s} des échantillons MP06021, TOM-1369 et de l'échantillon de référence de SiO_2 sont plus intenses que ceux des échantillons TOM-1330, TOM-1306, TOM-1304 et TOM-1318. Nous pouvons également observer un décalage de 1 à 2 eV sur la position du pic d' O_{1s} entre les deux familles d'échantillons citées précédemment. Ce décalage est dû au travail de sortie de l'échantillon et à un environnement chimique local autour de l'oxygène qui est différent entre l'échantillon de SiO_2 thermique et les échantillons fabriqués au LCFIO et chez Xenocs. Ces résultats montrent que les échantillons TOM-1330, TOM-1306, TOM-1304 et TOM-1318 contiennent peu d'oxygène, alors que les échantillons MP06021, TOM-1369 et l'échantillon de SiO_2 thermique semblent avoir une composition proche de celle d'un SiO_2 stœchiométrique.

La synthèse des résultats obtenus lors de l'analyse de la stœchiométrie des composés déposés est représentée dans le tableau 8. Ces résultats sont comparés à des mesures d'indice effectuées par ellipsométrie.

Echantillon	Conditions de dépôt : P(W) et %O ₂		Energie E _L des pics de photoémission (eV)			Composition déterminée par XPS	Indice <i>n</i> à 546 nm
			O _{1s}	Si _{2s}	Si _{2p}		
SiO ₂ thermique	Echantillon de référence		536,8	157,8	106,8	SiO _{1,90 ± 0,19}	1,47 ± 0,01
MP06021	250W RF	20%	537,8	158,8	107,6	SiO _{1,81 ± 0,18}	1,47 ± 0,01
TOM-1330	2000W DC pulsé	20%	535,2	153,4	102,1	SiO _{0,21 ± 0,02}	4,34 ± 0,01*
TOM-1306	1500W DC pulsé	0%	535,2	153,4	102,1	SiO _{0,21 ± 0,02}	4,67 ± 0,01*
TOM-1304	1500W Standard	20%	535,2	153,4	102,1	SiO _{0,28 ± 0,03}	4,22 ± 0,01*
TOM-1318	1500W DC pulsé	20%	535,2	153,4	102,1	SiO _{0,32 ± 0,03}	4,18 ± 0,01*
TOM-1369	250W DC pulsé	20%	537,1	158,2	107,1	SiO _{1,84 ± 0,18}	1,46 ± 0,01

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par des mesures d'XPS et d'ellipsométrie sur 6 échantillons dont les conditions de dépôts sont différentes. Une fréquence d'inversion $f = 150$ kHz a été utilisée pour les dépôts réalisés en mode DC pulsé. * indices déterminés par ellipsométrie spectroscopique.

Les résultats d'analyse de la composition des couches de SiO₂ (cf. tableau 8) confirment les conclusions issues de l'analyse qualitative des spectres XPS. Les échantillons TOM-1330, TOM-1306, TOM-1304 et TOM-1318 contiennent peu d'oxygène et sont donc proches du silicium amorphe ($E_{L \text{ Si}2p \text{ amorphe}} = 99,15$ eV), quel que soit le procédé de dépôt utilisé. Les résultats d'ellipsométrie spectroscopique montrent aussi que les indices de ces couches sont proches de l'indice théorique du silicium à 546 nm ($n_{\text{Si}} = 4,08$). En revanche, les échantillons MP06021, TOM-1369 et l'échantillon de référence en SiO₂ thermique ont des compositions proches du SiO₂. Leurs indices déterminés par ellipsométrie à annulation sont proches de l'indice théorique du SiO₂. Pour les dépôts réalisés chez Xenocs à puissance élevée ($P=1500\text{W}$), les taux de dépôt calculés sont de l'ordre de 1,5 nm/s, alors que pour les dépôts réalisés à plus faible puissance ($P=250\text{W}$) les taux de dépôt calculés sont de 0,07 nm/s. Cette dernière valeur est alors du même ordre de grandeur que le taux de dépôt calculé dans le cas des couches réalisées au LCFIO. Ceci montre qu'à puissance élevée, le flux d'atomes de silicium arrivant sur l'échantillon lors du dépôt est trop important par rapport au flux d'oxygène pour que le silicium ait le temps de s'oxyder. Pour pouvoir obtenir des couches minces de SiO₂, il faut travailler à basse puissance et avec un pourcentage d'O₂ de 20% dans le mélange O₂ + Ar, pour que le silicium et l'oxygène aient le temps de se combiner.

2.2.2 Intégration d'une couche antireflet en SiO_2 sur une optique asphérique

Nous allons maintenant passer à l'intégration de cette couche antireflet de SiO_2 sur une optique asphérique : il s'agit, dans le cas présent, d'un prototype d'optique focalisante pour l'EPMA (1136#1). Pour cela, nous avons utilisé un prototype déjà revêtu d'une multicouche Cr/Sc, et avons déposé, à sa surface, l'épaisseur optimale de SiO_2 ($e = 12,55 \text{ nm}$) déduite des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron (cf. § 2.1).

Le procédé utilisé pour élaborer l'antireflet en SiO_2 est le suivant : $P_{\text{Si}} = 250 \text{ W}$, débit de gaz de 30 sccm ($\text{Ar } 80\% + \text{O}_2 \text{ } 20\%$), mode de dépôt DC pulsé. Nous avons également inséré dans ce run de dépôt un échantillon témoin issu du même dépôt que celui ayant permis de produire la multicouche Cr/Sc sur l'optique 3D à revêtir de l'antireflet (témoin-1136). Ce témoin nous sert à estimer l'épaisseur de SiO_2 réellement déposée, grâce à des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, représentées en figure 11.

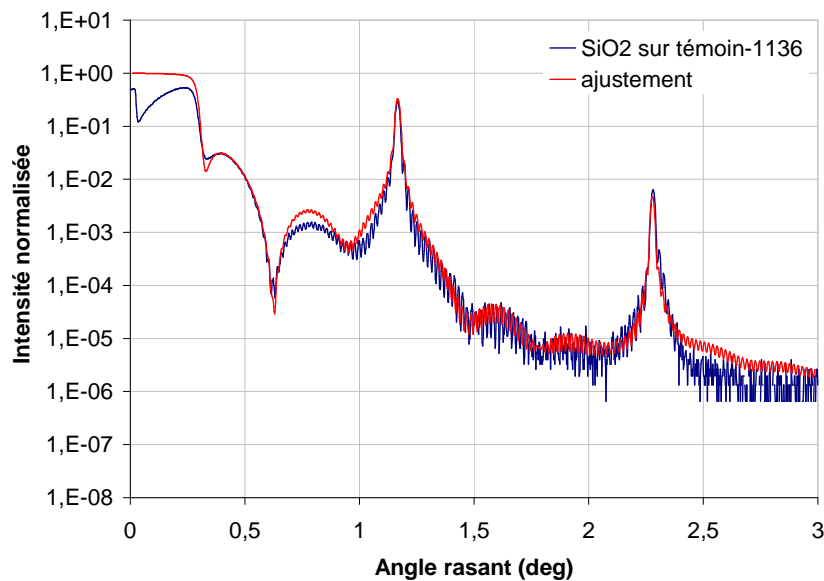


Figure 11 : Mesure de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et son ajustement (en rouge), effectués sur l'échantillon témoin-1136, constitué d'une multicouche Cr/Sc de 60 périodes revêtu d'une couche antireflet de SiO_2 .

L'ajustement par simulation effectué sur la mesure de réflectométrie des rayons X en incidence rasante de l'échantillon témoin-1136, revêtu d'une couche antireflet de SiO_2 (cf. figure 11), nous a permis de déterminer l'épaisseur réelle de SiO_2 déposée qui est de 12.4 nm ($\pm 1 \text{ nm}$). Cette valeur nous semble convenable, car elle est proche de l'épaisseur cible ($e_{\text{SiO}_2} \text{ visée} = 12,55 \text{ nm}$). Reste maintenant à caractériser l'optique 3D 1136#1 revêtu de sa couche antireflet avec le rayonnement synchrotron, afin d'évaluer ses performances en conditions d'utilisation.

3. Performances de l'antireflet sur une optique asphérique pour l'EPMA

Ces essais ont pour but de comparer les mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation ($E = 392,4$ eV) et autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium, effectuées sur deux optiques 3D issues du même dépôt de Cr/Sc. La première de ces deux optiques est revêtue de la couche antireflet en SiO_2 (1136#1), et l'autre (1136#2) est utilisée comme référence.

Dans un premier temps, nous avons comparé les mesures effectuées au centre des deux optiques EPMA 1136#1 et 1136#2. Dans un second temps, nous avons comparé les mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation ainsi qu'autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium sur la ligne centrale des deux optiques. Ces mesures de réflectivité ont été effectuées sur la ligne 6.3.2 à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

3.1. Mesures comparatives entre les optiques avec et sans traitement antireflet

Dans un premier temps nous avons voulu quantifier les pertes de réflectivité induites par l'ajout de la couche antireflet sur l'optique 3D, à l'énergie d'utilisation, et l'apport de cette couche antireflet autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium. Pour cela, nous avons comparé les mesures de réflectivité effectuées au centre des optiques EPMA 1136#1 et 1136#2. Les résultats de ces mesures sont représentés en figure 12.

Bien que la réflectivité maximale de l'optique sans antireflet soit supérieure à celle de l'optique avec antireflet (28% et 26,6% respectivement), les résultats de la figure 12(a) montrent que la réflectivité des optiques EPMA 1136#1 et 1136#2 en (0;0) est de 26,5% à 392,4 eV. L'état de surface de l'optique 1136#1 est meilleur que celui de l'optique 1136#2, et ceci est dû au procédé de fabrication qui s'est mieux déroulé dans le cas de l'optique 1136#1, ce qui pourrait expliquer que les réflectivités mesurées soient voisines. Nous pouvons également remarquer que ces deux courbes sont décalées d'environ 1 eV. Ce décalage peut provenir de l'ajout de la couche antireflet, d'une différence d'épaisseur (erreur d'uniformité), ou d'une erreur d'alignement. Par simulation, l'ajout de la couche antireflet n'induit pas de décalage en énergie. Par contre, les deux autres hypothèses nous semblent réalistes. En effet, par simulation une différence d'épaisseur de 0,01 nm ou une erreur d'alignement de 0,08 degré induit un décalage du pic de réflectivité de 1 eV.

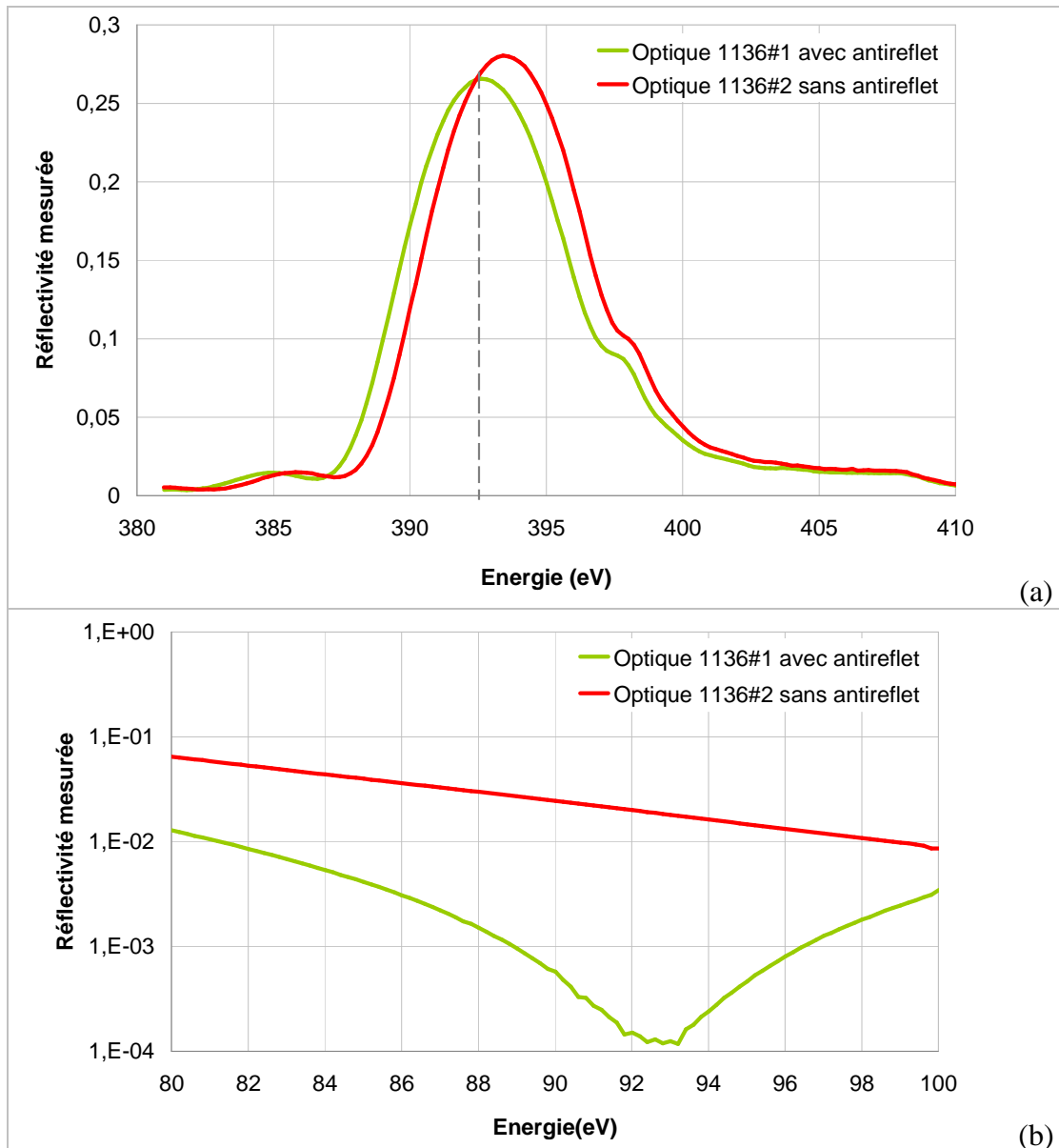


Figure 12 : Mesures de réflectivité effectuées au centre des optiques 1136#1 (avec antireflet) et 1136#2 (sans antireflet). (a) Mesures à l'énergie d'utilisation. (b) Mesures autour de la raie d'émission $L\alpha$ du Si.

Les résultats de la figure 12(b) montrent que la réflectivité à 92 eV de l'optique 1136#1 (avec antireflet) est de plus de deux décades en dessous de celle de l'optique 1136#2 (sans antireflet). Ceci montre clairement l'efficacité de la couche antireflet de SiO_2 . Le positionnement du minimum de réflectivité dépend de l'épaisseur de la couche antireflet, et, dans notre cas, il est quasiment centré sur 92 eV, ce qui nous montre que le procédé de dépôt de SiO_2 en mode réactif de Xenocs est bien maîtrisé.

3.2. Effet de l'antireflet sur la réflectivité des optiques 3D

Pour compléter cette étude, nous avons voulu vérifier l'efficacité de la couche antireflet à 92eV sur la ligne centrale de l'optique, tout en vérifiant que la réflectivité à 392.4 eV ne soit pas trop affectée par l'ajout de cette couche. Pour cela, nous avons effectué des mesures à l'énergie d'utilisation et autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium, sur la ligne centrale des deux optiques. Les résultats obtenus sont représentés en figure 13.

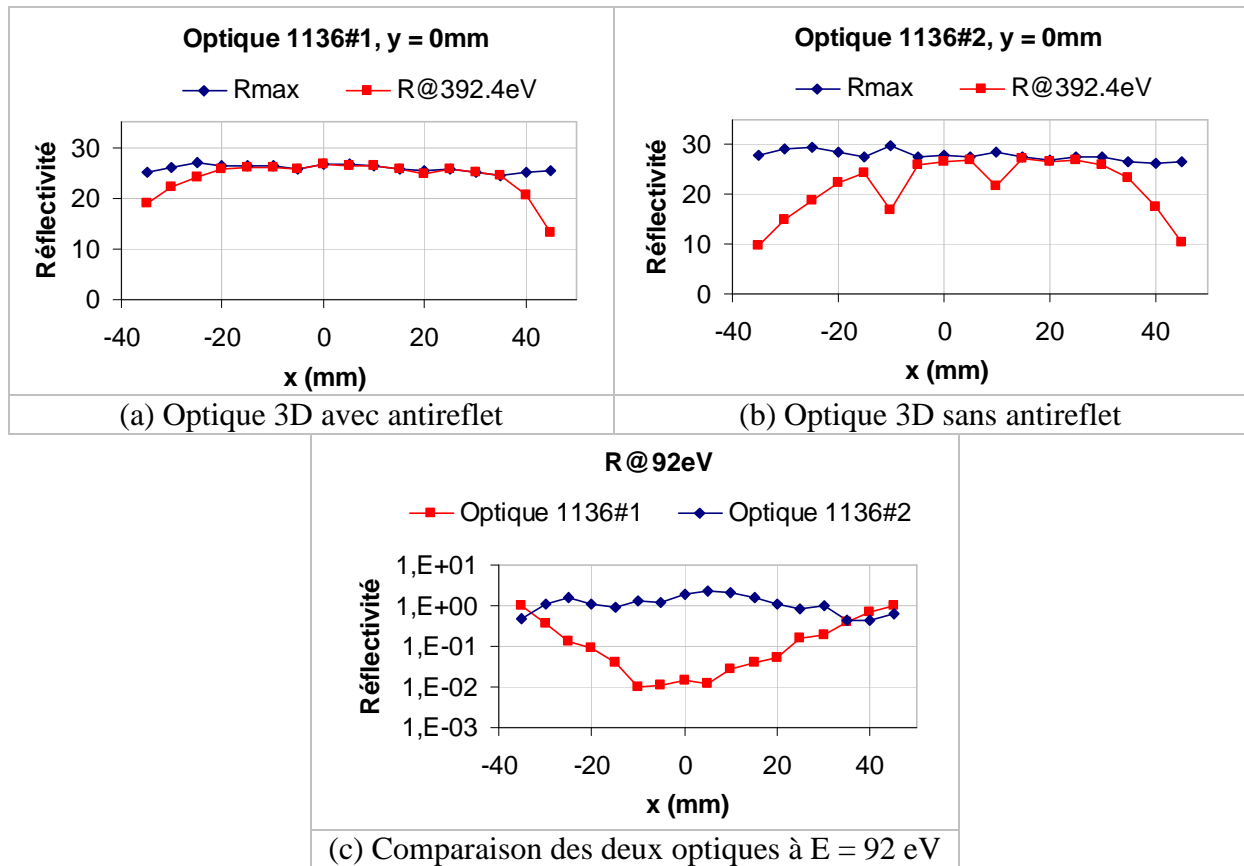


Figure 13 : Résultats des séries de mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation et autour de la raie d'émission $L\alpha$ du Si, sur la ligne centrale des optiques 1136#1 et 1136#2.

Les résultats de la figure 13 montrent d'une part que la réflectivité à 392,4 eV des deux optiques est du même ordre de grandeur (de l'ordre de 26%) et d'autre part que le profil de réflectivité de l'optique avec antireflet est plus uniforme que celui de l'optique sans antireflet. Ces différences ne sont probablement pas dues à la multicouche, puisque les 2 optiques ont été revêtues de Cr/Sc lors d'un même dépôt, mais plus vraisemblablement au procédé de fabrication des optiques. Nous savions que la fabrication l'optique 1136#1 s'était mieux déroulée que celle de l'optique 1136#2, ce qui semble cohérent avec les résultats obtenus. Il est probable que l'optique 1136#2 ait été détériorée lors du procédé de fabrication, ce qui a pu dégrader son état de surface.

Nous pouvons néanmoins comparer le profil de réflectivité de l'optique 1136#1 à celui de l'optique 1127#1 revêtue d'une multicouche Cr/Sc sans antireflet (cf. figure 30 du chapitre 4), afin d'essayer de tirer des conclusions sur l'effet de la couche antireflet sur la réflectivité à 392,4 eV. Nous pouvons remarquer que la réflectivité à 392.4 eV passe de 30% pour l'optique 1127#1 (sans antireflet) à 26% pour l'optique 1136#1 (avec antireflet). Ceci montre que l'antireflet atténue légèrement le pouvoir réflecteur des multicouches à la longueur d'onde d'utilisation. Il est cependant à noter que le profil de réflectivité de l'optique 1136#1 est moins plat que celui de l'optique 1127#1. Ceci pourrait provenir du fait que le gradient de période sur l'optique 1136#1 est moins bien centré dans l'intervalle de tolérances (cf. Chapitre 4) que celui de l'optique 1127#1. Ceci est en accord avec les résultats des mesures de réflectométrie X en incidence rasante effectuées sur les échantillons témoins des deux dépôts au moment de leur élaboration.

Les résultats de la figure 13(c) montrent que la couche antireflet atténue correctement la raie d'émission $L\alpha$ du silicium, pour $-20 \text{ mm} \leq x \leq +20 \text{ mm}$. Mais, sur les bords de l'optique, (entrée et sortie), l'effet de la couche antireflet est bien moins significatif. Ceci vient du fait que l'épaisseur de la couche de SiO_2 avait été optimisée pour atténuer au maximum la raie d'émission $L\alpha$ du silicium au centre, mais pas en tout point de l'optique. Dans un souci de simplification et pour mieux évaluer son influence, nous avons choisi de ne pas faire de gradient sur cette couche antireflet. Les résultats montrent clairement qu'un gradient d'épaisseur est nécessaire afin que l'effet de la couche antireflet soit efficace sur toute la longueur de l'optique.

Ces caractérisations nous ont permis de montrer l'efficacité et les limites de la couche antireflet de SiO_2 . En effet, les performances expérimentales en terme de réflectivité et de rejet de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium, obtenues sur l'optique 3D revêtue d'une couche antireflet sont conformes aux performances calculées par simulation au § 1 de ce chapitre et, nous avons pu montrer la nécessité d'effectuer un gradient d'épaisseur sur la couche de SiO_2 afin qu'il soit efficace tout le long de l'optique.

4. Conclusion

D'après les résultats obtenus à partir de simulations, l'ajout d'une couche antireflet pour atténuer la raie d'émission $L\alpha$ du silicium paraissait être une bonne solution pour améliorer les performances des revêtements multicouches Cr/Sc développés jusque lors. Le développement du procédé de dépôt de SiO_2 effectué au LCFIO nous a permis de démontrer la faisabilité et l'efficacité de cet antireflet, qui permet ainsi d'atténuer de manière significative la raie d'émission $L\alpha$ du silicium. L'ajout de ce traitement antireflet a permis de diminuer d'un facteur 100 la réflectivité à la raie d'émission $L\alpha$ du silicium. Nous avons pu déterminer l'épaisseur optimale de cette couche, et l'intégrer sur des prototypes d'optiques pour l'EPMA, après avoir contribué au transfert chez Xenocs du procédé développé au LCFIO.

Finalement, les mesures de réflectivité effectuées avec le rayonnement synchrotron sur les optiques 3D avec et sans antireflet ont confirmé les résultats des simulations et ceux obtenus sur les échantillons fabriqués au LCFIO. Cette couche antireflet en SiO_2 permet d'atténuer la raie d'émission $L\alpha$ du silicium, sans pour autant affecter de manière trop importante la réflectivité de la multicouche à l'énergie d'utilisation. Les mesures de réflectivité effectuées avec le rayonnement synchrotron ont révélé que cet antireflet permet d'atténuer d'un facteur 100 la raie d'émission $L\alpha$ du silicium. Nous avons pu voir que l'efficacité de cette couche antireflet dépend fortement de son épaisseur. En particulier, afin d'améliorer ses performances sur la totalité de l'optique 3D, il serait nécessaire d'effectuer un gradient d'épaisseur.

Figures du chapitre 5

Figure 1 : Spectres d'émission de la raie $L_{2,3}$ du silicium, pour des échantillons de silicium amorphe (a), et pour des échantillons de silicium cristallin (b), en fonction de l'énergie $h\nu_e$ (en eV) des photons excitateurs. Le spectre nommé « e-beam » a été stimulé par un faisceau d'électron de 3 keV.	151
Figure 2 : Schéma représentant l'empilement multicouche avec traitement antireflet (AR).	151
Figure 3 : Résultats des réflectivités calculées autour de la raie d'émission $L\alpha$ du silicium, pour différents traitements antireflets. (a) Les revêtements parfaits sont comparés au système de référence. (b), (c) et (d) Les effets de la rugosité, de l'erreur sur la période, et de l'erreur sur le Γ respectivement ont été comparés aux antireflets parfaits afin de tester leur robustesse.	155
Figure 4 : Réflectivité calculée pour deux multicouches Cr/Sc de 60 périodes, l'une étant revêtue de l'antireflet $[\text{Cr}/\text{Sc}] \times 1$ (courbe rouge).	157
Figure 5 : Courbe de la tension d'autopolarisation en fonction du débit d'oxygène dans le mélange argon + oxygène lors du dépôt de SiO_2	158
Figure 6 : Spectres issus des mesures XPS effectuées sur les échantillons de SiO_2 fabriqués au LCFIO, comparés au spectre XPS d'un échantillon de SiO_2 thermique (échantillon de référence). (a) Spectres XPS autour des raies 2s et 2p du silicium. (b) Spectres XPS autour de la raie 1s de l'oxygène. Les spectres ont été normalisés au fond continu pour les basses E_L	160
Figure 7 : Courbe de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour les trois systèmes étudiés (2 multicouches Cr/Sc + antireflet SiO_2 et 1 multicouche de référence).	162
Figure 8 : Mesures de réflectivité effectuées sur la ligne BEAR à Elettra (Trieste, Italie) sur les trois systèmes étudiés, à l'énergie d'utilisation (a), et autour de la raie $L\alpha$ du silicium (b).	165
Figure 9 : Position du minimum de réflectivité autour de la raie d'émission $L\alpha$ du Si en fonction de l'épaisseur de SiO_2 de la couche antireflet. En bleu sont représentées les prédictions faites à partir de simulations et en rouge les mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron.	166
Figure 10 : Spectres issus des mesures XPS effectuées sur les échantillons de SiO_2 fabriqués chez Xenocs, comparés au spectre XPS d'un échantillon de SiO_2 thermique fabriqué au LETI (échantillon de référence). (a) Spectres XPS autour des raies 2s et 2p du Si. (b) Spectres XPS autour de la raie 1s de l'O.	168
Figure 11 : Mesure de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et son ajustement (en rouge), effectués sur l'échantillon témoin-1136, constitué d'une multicouche Cr/Sc de 60 périodes revêtue d'une couche antireflet de SiO_2	170
Figure 12 : Mesures de réflectivité effectuées au centre des optiques 1136#1 (avec antireflet) et 1136#2 (sans antireflet). (a) Mesures à l'énergie d'utilisation. (b) Mesures autour de la raie d'émission $L\alpha$ du Si.	172
Figure 13 : Résultats des séries de mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation et autour de la raie d'émission $L\alpha$ du Si, sur la ligne centrale des optiques 1136#1 et 1136#2.	173

Références du chapitre 5

- [1] H. Angus MacLeod, *Thin film Optical Filters*, Third Edition (IoP, Bristol, 2001).
 - [2] E. Louis, R. W. E. van de Kruijs, A. E. Yakshin, S. Alonso van der Westen and F. Bijkerk, “Multilayer optics with spectral purity layers for the EUV wavelength range”, *Proc. SPIE in Imaging Lithographic Technologies X*, **6151**, M. J. Lercel (Eds, 2006), p. 39.
 - [3] J-E. Rubensson, D. Mueller, R. Shuker, D. L. Ederer, C. H. Zhang, J. Jia, and T. A. Callcott, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1047-1050 (1990)
 - [4] K. E. Miyano and D. L. Ederer, T. A. Callcott, W. L. O’Brien, J. J. Jia, L. Zhou, and Q.-Y. Dong, Y. Ma, J. C. Woicik and D. R. Mueller, *Phys. Rev. B* **48**, 1918-1920 (1993)
 - [5] S. Shin, A. Agui, M. Watanabe, M. Fujisawa, Y. Tezuka, and T. Ishii, *Phys. Rev. B* **53**, 15660-15666 (1996)
 - [6] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (2nd edition), (J. Chastain, 1992)
-