



**HAL**  
open science

# Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur films TiO<sub>2</sub> sol-gel par lithographie interférométrique dynamique sur de grandes surfaces

Valentin Gâté

► **To cite this version:**

Valentin Gâté. Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur films TiO<sub>2</sub> sol-gel par lithographie interférométrique dynamique sur de grandes surfaces. Optique / photonique. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013STET4025 . tel-01073314

**HAL Id: tel-01073314**

**<https://theses.hal.science/tel-01073314>**

Submitted on 9 Oct 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Jean MONNET de Saint-Etienne  
Universités de Lyon

Ecole doctorale Science, Ingénierie et Santé

# THÈSE

Pour obtenir le grade de Docteur en sciences  
Spécialité : Optique, Photonique, Hyperfréquences

## **Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur film TiO<sub>2</sub> sol-gel par Lithographie Interférométrique Dynamique sur de grandes surfaces**

Par :  
Valentin GÂTÉ

---

Soutenance présentée le 09/12/2013 devant la commission d'examen :

Anne KAMINSKI-CACHOPO	Professeur, Grenoble INP, Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique et le Laboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation	Présidente
Danièle BLANC-PELISSIER	Chargé de recherches HDR, CNRS, Institut des Nanotechnologies de Lyon	Rapporteur
Olivier SOPPERA	Chargé de recherches HDR, CNRS, Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse	Rapporteur
Yves JOURLIN	Professeur, Université Jean Monnet, Laboratoire Hubert Curien	Directeur
Michel LANGLET	Directeur de recherches CNRS, Grenoble INP, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique	Co-directeur
Francis VOCANSON	Professeur, Université Jean Monnet, Laboratoire Hubert Curien	Co-directeur
Olivier DELLEA	Docteur Ingénieur développement, CEA LITEN, Laboratoire des composants pour la conversion de l'énergie, plateforme D2M	Invité



---

Cette thèse de doctorat a été préparée au :

Laboratoire Hubert Curien  
UMR CNRS 5516  
18 rue Pr. Benoit Lauras  
42000 Saint Etienne  
France  
<http://laboratoirehubertcurien.fr>



Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique  
Grenoble INP-Minatec  
3 parvis Louis Néel  
CS 50257  
38016 Grenoble cedex 1  
France  
<http://www.lmgp.grenoble-inp.fr/>





---

# Résumé

Cette thèse présente l'écriture de motifs périodiques 1D ou 2D, sur des films sol-gel réalisés par lithographie interférométrique dynamique. Elle a pour objectif la fabrication d'éléments optiques diffractifs dont les propriétés sont utilisées dans le traitement de la lumière visible et du proche infrarouge. Les outils technologiques compatibles nécessaires à l'obtention de ces éléments optiques ont été développés durant la thèse en combinant des matériaux fonctionnels, comme le  $\text{TiO}_2$ , apportés par la voie sol-gel à une technique de lithographie permettant une microstructuration directe sur de grande surface. Ces deux technologies ont été transférées du laboratoire à un équipement semi-industriel avec succès. Cette étude a été guidée par une application des réseaux de diffraction aux modules solaires photovoltaïques. Un démonstrateur de module à déflecteurs diffractant, permettant d'augmenter le rendement global du module, a été produit et testé durant la thèse : les résultats ont été comparés aux simulations effectuées en amont.



---

# Abstract

This PhD thesis deals with the writing of 1D or 2D periodic patterns on sol-gel based substrates by dynamic interferometric lithography. The aim is the manufacturing of diffractive optical elements whose properties are used in the treatment of the visible light and near infrared wavelengths. Compatible technological tools for obtaining the optical elements have been developed during the thesis by combining functional materials, such as  $\text{TiO}_2$ , made by the sol-gel method and a lithography technique for direct microstructuring on large area. Both technologies have been successfully transferred from the laboratory scale to a semi-industrial equipment. This study was guided by the application of diffraction gratings for photovoltaic solar modules. A demonstrator module using diffracting deflectors, in order to increase the global PV module yield, was produced and tested in the thesis and compared to simulations.





---

*A human being should be able to change a diaper, plan an invasion, butcher a hog, conn  
a ship, design a building, write a sonnet, balance accounts, build a wall, set a bone, comfort the  
dying, take orders, give orders, cooperate, act alone, solve equations, analyze a new problem,  
pitch manure, program a computer, cook a tasty meal, fight efficiently, die gallantly.  
Specialization is for insects*

*-Robert A. Heinlein*



---

---

# Remerciements

Le travail de thèse présenté ci-après s'est déroulé majoritairement au sein du laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne. C'est pourquoi je voudrai remercier en premier lieu M. Florent Pigeon, directeur du Laboratoire Hubert Curien et M. Christophe Donnet, Directeur de l'école doctorale, de m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein du laboratoire. Je voudrai aussi remercier la région Rhône-Alpes pour son soutien.

J'ai donc passé trois ans entre le LabHC et le LMGP dans le but d'achever cette thèse. Durant ces trois années j'ai été entouré de personnes sur qui je pouvais compter, qu'il s'agisse de m'expliquer à faire un montage optique un minimum cohérent, de m'apprendre à utiliser l'AFM, de fabriquer des pièces sur mesure, j'en passe et des meilleurs. C'est pourquoi il m'est indispensable ici de remercier Colette Veillas et Gérard Bernaud sans qui le transfert présenté dans ce manuscrit n'aurait pas été possible. Merci à Olivier Dellea de m'avoir ouvert les portes de la salle blanche de la plateforme D2M. Merci également à Stéphanie Reynaud pour les très belles images illustrant ce texte. Un remerciement spécial à Anthony Cazier, notre hybride local entre MacGyver (version optique) et Jérémy Ferrari, qui m'a remonté le moral avec ses blagues et épaté avec ses montages. Et merci à tout le personnel du laboratoire avec qui j'ai passé 3 très bonnes années, particulièrement l'équipe du café : Patrick (aller les Verts !!), Anne Laure, Fred (Ronald !), Jean Yves, François, Yaya, Eric, Sabine, Isabelle, Sadouda, Patricia, Emilie (merci pour le R2D2) etc. Merci aux membres de l'équipe réseaux de diffraction, Olivier, Sacha, Tomas, pour leurs conseils avisés J'en oublie très certainement et j'espère qu'ils ne m'en voudront pas...

Durant ces trois ans j'ai aussi passé un certain temps (voire un temps certain) en salle de TP à l'IUT. Pour cela je remercie Anne Sophie Loir, Christophe Hubert et Alain Piot, pour m'avoir transmis les rênes en TP de matériaux. Merci d'avoir été disponible quand ça ne marchait pas et que j'essayais de ne pas avoir l'air (trop) idiot devant les étudiants. Merci à tout le personnel du département mesure physique. Et merci pour le fauteuil du directeur de département échangé contre une boîte de Ferrero.

J'en profite ici pour remercier mon prédécesseur Yannick ainsi que mon successeur Loïc et mes stagiaires Géraud et Koceila.

---

Cette aventure a commencé au LMGP, dans l'équipe CLÉS avec qui j'ai partagé de très bons moments. Merci à vous Claire, Samir, Mouna, Idrissa, Lijie, David ! Merci aussi à l'info-cuisto Arnaud pour les barbecues et les sessions rouleaux de printemps !

Une thèse n'en serait pas une sans ses directeurs. Pour celle-ci ils étaient trois : Yves, Francis et Michel. En premier lieu je voudrais les remercier de leur patience avec moi, en arrivant je ne connaissais rien à l'optique diffractive et pas grand chose au sol-gel, maintenant... C'est moins mal... Ils ont tellement marqué cette thèse que leur ~~caricatures~~ portraits étaient toujours affichés dans mon bureau. Merci à Yves pour la Poire (prononcer poère), à Francis pour les jarrets au Munster, et à Michel pour les pauses clopes couplées aux idées powerpoint (et à leur frein).

Merci à la fine équipe avec qui j'ai décompressé durant 3 ans, avec qui j'ai gagné ~~de nombreux~~ quelques quizz du Smoking Dog, passé des samedi à faire des bbq à Aurec, mes collègues et amis Florent, ~~Florian~~ Willy (Winter is coming), Gaël (elle marchent les imprimantes ?), Xavier (vive la martinique !), Jean, Saïd, Ju, Fanny, Tarik, Mel et Gérald (et Charlie !), bref tous ceux qui m'ont permis de survivre sans (trop) de séquelles neurologiques à ces trois ans.

Merci Rhum, Mika, Sebes, Néné et tous les autres caennais pour m'avoir permis d'échapper à Sainté régulièrement !

Merci mes parents : Maman, Papa et Mamie, merci de m'avoir soutenu et d'avoir fait de moi la personne que je suis !

Céline, merci de m'avoir supporté, de m'avoir aidé, de rire à mes (mauvaises) blagues... Merci d'avoir été et d'être avec moi.

Vive les loutres!!

# Sommaire

Résumé.....	5
Abstract .....	7
Remerciements.....	11
Sommaire .....	13
Introduction Générale.....	19
<b>Chapitre 1 : Contexte</b> .....	<b>23</b>
1. Energie Photovoltaïque .....	23
1.1. Absorption de photon dans un Semi-conducteur.....	25
1.2. Conversion photo-électrique dans une cellule photovoltaïque.....	25
2. Piégeage optique pour modules solaires.....	27
2.1. Couches Antireflets .....	28
2.2. Piégeage des photons.....	29
2.2.1. Texturation de la cellule en face avant .....	29
2.2.2. Structurations sur le verre du module.....	32
2.2.3. Concentrateurs passifs .....	33
2.3. Modules à concentration.....	35
3. Réseaux de diffraction.....	37
3.1. Définitions et caractéristiques .....	37
3.2. L'équation des réseaux .....	39
3.3. Incidence .....	42
3.3.1. Incidence normale .....	42
3.3.2. Incidence de Littrow.....	43
3.4. Polarisation.....	44
3.5. Applications des réseaux .....	45
4. Conclusion.....	45

Bibliographie.....	47
<b>Chapitre 2 : Fabrication des réseaux de diffraction – Etat de l’art.....</b>	<b>49</b>
1. Historique .....	49
2. Ecriture directe .....	50
2.1. Lithographie par laser.....	50
2.2. Lithographie par faisceau d’électrons.....	51
3. Technologies de réplcation.....	53
3.1. Step and repeat .....	53
3.2. Roll to roll .....	55
4. Holographie ou lithographie interférométrique.....	55
4.1. Méthode statique .....	55
4.2. Méthode Dynamique .....	58
5. Ecriture par masque de phase .....	61
5.1. Procédé de Lithographie Interférométrique Dynamique par masque de phase .....	61
5.2. Conception d’un masque de phase .....	62
5.3. Stratégies d’écriture.....	64
5.3.1. Ecriture continue .....	64
5.3.2. Ecriture par insolation modulée en intensité .....	65
5.4. Tolérances .....	65
5.4.1. Tolérance Mécanique .....	66
5.4.2. Alignement du faisceau .....	67
5.4.3. Orientation du masque.....	68
6. Conclusion.....	71
Bibliographie.....	73
<b>Chapitre 3 : Matériaux pour les réseaux : résines photosensibles.....</b>	<b>75</b>
1. Résines photosensibles organiques.....	76
1.1. Résines négatives.....	76
1.2. Résines positives .....	77
1.3. Avantages et inconvénients des résines organiques .....	81

2.	Résines sol-gel.....	82
2.1.	Principe du procédé sol-gel .....	82
2.1.1.	Le sol-gel, méthode de chimie douce .....	82
2.1.2.	De la solution au sol .....	84
2.1.3.	Du sol au solide .....	86
2.2.	Principe des résines sol-gel .....	88
3.	Intérêt de résines TiO <sub>2</sub> .....	90
4.	Conclusion.....	93
	Bibliographie.....	95
<b>Chapitre 4 : Etude du système sol-gel utilisé .....</b>		<b>97</b>
1.	Protocole sol-gel.....	98
1.1.	Formulation des solutions.....	99
1.2.	Préparation des films de TiO <sub>2</sub> .....	101
2.	Photosensibilité des films : photolyse du BzAc .....	101
3.	Propriétés des films xérogel .....	104
3.1.	Propriétés optiques .....	104
3.2.	Effets de densification .....	107
4.	Procédé de validation : insolation par masque d'amplitude .....	109
5.	Etudes préliminaires par gravure micrométrique : optimisation de la durée d'insolation .....	111
5.1.	Effets de pré-traitement .....	111
5.2.	Etude d'un sol de concentration 0,5 M en TIPT.....	114
5.3.	Etudes et discussions complémentaires.....	116
6.	Conclusion.....	121
	Bibliographie.....	97
<b>Chapitre 5 : Transfert de technologie et conception du masque de phase .....</b>		<b>123</b>
1.	Présentation des bancs.....	124
1.1.	A l'échelle du laboratoire .....	124
1.2.	A l'échelle industrielle .....	125
2.	Emission d'une ligne laser.....	129



2.1. Réseau de microlentilles.....	130
2.2. Micro optique réfractive.....	131
2.3. Lentille de Powell.....	132
3. Conception du masque de phase.....	136
4. Conclusion.....	141
Bibliographie.....	122
<b>Chapitre 6 : Lithographie submicrométrique .....</b>	<b>143</b>
1. Etude de la compatibilité LID/sol-gel .....	143
1.1. Insolation statique.....	144
1.2. Ecriture au vol continue.....	146
1.3. Ecriture modulée .....	148
2. Fabrication de réseaux par LID sur Dilase 750 .....	148
2.1. Résines sol-gel.....	149
2.1.1. Ecriture des réseaux.....	149
2.1.2. Effets d'un traitement thermique.....	154
2.1.3. Réseaux bidimensionnels .....	155
2.2. Résine organique .....	157
2.2.1. Réseaux 1D.....	157
2.2.2. Réseaux 2D.....	158
3. Conclusion.....	159
Bibliographie.....	161
<b>Chapitre 7 : Etude du module à défecteur diffractant .....</b>	<b>163</b>
1. Design du module à défecteur diffractant .....	163
1.1. Détermination de la période du réseau .....	164
1.2. Optimisation de l'efficacité .....	169
2. Résultats expérimentaux.....	170
2.1. Réseaux de diffraction.....	170
2.2. Efficacité du module.....	172
2.2.1. Tests INES.....	172

2.2.2. Tests IMEP-LAHC .....	174
3. Discussion .....	178
4. Conclusion.....	182
Bibliographie.....	184
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>185</b>



## **Introduction Générale**

Depuis une vingtaine d'année, de nombreux travaux de recherche (projets, thèses...) traitent de « microstructuration ». Ce terme est maintenant très employé et il désigne l'ensemble des outils mis en œuvre pour réaliser des motifs présentant une topographie dont les ordres de grandeurs sont microniques ou submicrométriques. Leur fabrication repose sur des technologies (planaires) issues principalement de la microélectronique (comme la lithographie), qu'on définit comme les Micro et Nanotechnologies. Les propriétés de ces microstructures sont nombreuses et ne concernent pas que l'optique, mais également des propriétés mécaniques (en tribologie par exemple), des propriétés physiques ou physico-chimiques (superhydrophobie ...) ou encore des propriétés biologiques.

Dans le cadre de cette thèse, la microstructuration est périodique dans une ou deux directions, et dans ce cas nous parlons de réseaux de diffraction 1D ou 2D (comme les cristaux photoniques) et d'optique diffractive. Les propriétés optiques deviennent intéressantes dès lors que les motifs sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. C'est pourquoi, la microstructuration à l'échelle du micron et en dessous est particulièrement intéressante pour traiter la lumière blanche, le proche IR et le proche UV.

Cette thèse combine microstructuration et matériaux/films minces fonctionnels. De façon générale, elle a pour objectif la fabrication d'éléments optiques diffractifs capables de répondre au plus grand nombre d'applications possible. Elle s'inscrit plus particulièrement dans un projet soutenu et financé par la Région Rhône-Alpes, dans le cadre des appels à projets des CLUSTER de recherche « Microélectronique, Nanosciences et Nanotechnologies » de 2009. Le projet déposé (MICROSOL-PV : MICROstructuration grande surface sur revêtement SOL-gel pour module PV) a impliqué le Laboratoire Hubert Curien (LabHC) - Université Jean-Monnet et le Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique (LMGP) - Grenoble INP. Ce projet lors de son dépôt a largement été soutenu par le consortium PV ALLIANCE et le CEA Liten pour définir les objectifs applicatifs et orienter les travaux de recherche.

L'application visée dans le projet MICROSOL-PV, et qui a guidé la thèse, concerne les modules photovoltaïques avec l'idée innovante d'utiliser moins de surface photosensible (cellules silicium) en microstructurant la face supérieure des modules afin de piéger et rediriger les photons. L'objectif du projet et de la thèse concernait plus particulièrement le développement d'un outil d'écriture de réseaux de diffraction de période sub-micrométrique sur couche mince sol-gel

photogravable. Afin de réduire les coûts de fabrication, le concept repose sur l'utilisation d'une couche sol-gel photogravable permettant la microstructuration en une seule étape lithographique, compatible grandes surfaces ( $m^2$ ), tout en apportant une fonctionnalité auto-nettoyante à la surface structurée. Le challenge ambitieux de cette thèse a été de développer toute la technologie compatible avec cette application en passant par le design de la solution (optique) proposée.

La thèse s'est donc articulée autour de trois grandes activités de recherche bien distinctes mais étroitement liées :

- L'instrumentation optique avec la technologie de fabrication des réseaux de diffraction à partir d'une technologie d'écriture au vol (ou lithographie interférentielle dynamique) mettant en œuvre un masque de phase illuminé par un faisceau UV, et reposant sur des travaux antérieurs du laboratoire Hubert Curien.
- L'optique diffractive avec le design et la modélisation des microstructures périodiques permettant le piégeage des photons incidents sur les modules photovoltaïques.
- La chimie sol-gel du  $TiO_2$  avec le développement d'une solution sol-gel optimisée utilisable pour produire une résine photogravable tout inorganique compatible avec la méthode lithographique développée.

Ce manuscrit comporte sept chapitres. La thèse étant très pluridisciplinaire, une première partie du texte s'attachera à placer le travail effectué dans son contexte scientifique et technique par le biais d'une étude de la littérature existante et des notions théoriques nécessaires à la compréhension des chapitres suivants.

Ainsi, les trois premiers chapitres sont dédiés à l'état de l'art des différentes disciplines.

Le but de cette thèse étant de fabriquer un démonstrateur de module photovoltaïque, les technologies permettant d'accroître l'efficacité des modules, principalement par l'utilisation de micro-nano structurations, sont présentées dans le Chapitre 1. Ce chapitre s'attachera également à expliquer les principes gouvernant l'emploi des réseaux de diffraction qui seront étudiés dans la suite du manuscrit.

Un autre objectif de la thèse étant de concevoir un équipement capable de produire des réseaux de diffraction de faible période sur de grandes surfaces, une revue des techniques de fabrication des réseaux est présentée dans le chapitre 2, en s'attachant tout particulièrement à la solution utilisée au cours de cette thèse : la lithographie interférométrique dynamique (LID). Cette technique sera détaillée dans ce chapitre, de sa conception jusqu'aux tolérances nécessaires à son application. .

Le Chapitre 3 présente les matériaux utilisés pour fabriquer des réseaux utilisant la lithographie UV, en commençant par les résines photosensibles organiques couramment utilisées en

microélectronique, puis les résines sol-gel et plus particulièrement la résine tout inorganique développée durant la thèse.

La deuxième partie du manuscrit s'attache à appliquer expérimentalement les techniques évoquées dans les trois premiers chapitres.

L'étude de la résine sol-gel fait ainsi l'objet du Chapitre 4. Différentes formulations sont étudiées, permettant d'obtenir les propriétés de la résine sol-gel utiles à l'efficacité des réseaux de diffraction. Ce chapitre permet aussi de démontrer la faisabilité de la gravure micrométrique et submicrométrique sur cette résine.

Le transfert de technologie de la lithographie sur une machine d'écriture laser, mis en place durant la thèse, est présenté dans le chapitre 5. Ce chapitre introduit les équipements utilisés pour la fabrication de réseaux par LID, au niveau mécanique et optique. La conception du masque de phase permettant d'obtenir des réseaux submicroniques est particulièrement détaillée. Les différentes techniques permettant d'élargir le faisceau laser sont également illustrées.

Le chapitre 6 évoque la fabrication des réseaux de diffraction de période submicrométrique par LID. Les résultats obtenus par écriture dynamique sont illustrés et caractérisés dans ce chapitre.

Le septième chapitre détaille le concept de module à déflecteur diffractant. Les simulations qui ont permis d'aboutir au choix de la période du réseau de diffraction, ainsi que les gains photovoltaïques apportés par celui-ci, sont présentés dans ce chapitre. Le concept proposé dans ce travail est ensuite évalué dans le cadre de tests réalisés sur un démonstrateur fabriqué en fin de thèse.

La conclusion permettra d'évaluer les apports scientifiques et technologiques de la technique développée ainsi que les résultats obtenus au cours de la thèse. Enfin, des perspectives à ce travail seront évoquées.



# **Chapitre 1 : Contexte**

Ce chapitre présente le contexte général du projet sur lequel la thèse est basée. L'énergie solaire a pour principal avantage de n'être à priori jamais épuisée. Transformer cette énergie en électricité met en jeu un mécanisme connu depuis longtemps : l'effet photovoltaïque (PV). Ce chapitre va donc tout d'abord présenter le principe de cette technologie. Ensuite, comme pour toute technologie, de nouvelles voies pour améliorer le rendement des cellules PV ont été étudiées et seront présentées : le piégeage des photons en utilisant la micro ou la nanostructuration, permettant d'avoir des effets d'absorption accrue, des effets antireflet ou encore l'augmentation du libre parcours moyen dans les cellules PV. Dans ce travail de thèse, le piégeage des photons a été considéré à l'échelle des modules PV, c'est-à-dire au niveau de l'encapsulation des cellules PV. Les différentes interfaces seront étudiées pour montrer la variété des systèmes possibles.

Une présentation plus générale sur les réseaux de diffraction est ensuite donnée : définition, théorie et utilisation. Un des premiers à avoir reconnu leur utilité et à les avoir utilisés fut Joseph von Fraunhofer, scientifique allemand (1787-1826), qui se servit des réseaux de diffraction pour étudier le spectre de la lumière solaire ainsi que les propriétés optiques des verres [1]. Les réseaux de diffraction sont très largement utilisés dans cette thèse, que ce soit en tant que masque de gravure, d'outil de fabrication ou de système de « concentration » solaire comme nous le verrons plus tard. Ils sont donc à l'origine et à la conclusion de ce travail.

## **1. Energie Photovoltaïque**

La pénurie annoncée des sources d'énergie fossiles, telles que le charbon, le pétrole ou le combustible nucléaire, a amené les acteurs politiques et économiques à envisager d'autres sources d'énergies renouvelables. L'énergie solaire est une des alternatives. Même si son principe est depuis longtemps connu, ce n'est que depuis les deux dernières décennies que son implantation est réellement conséquente (Figure 1). En effet les considérations environnementales (coût de l'énergie, réchauffement climatique, nocivité pour l'écosystème liées à la production d'énergie) sont devenues un enjeu sociétal et économique majeur et les énergies vertes ont été fortement promues.



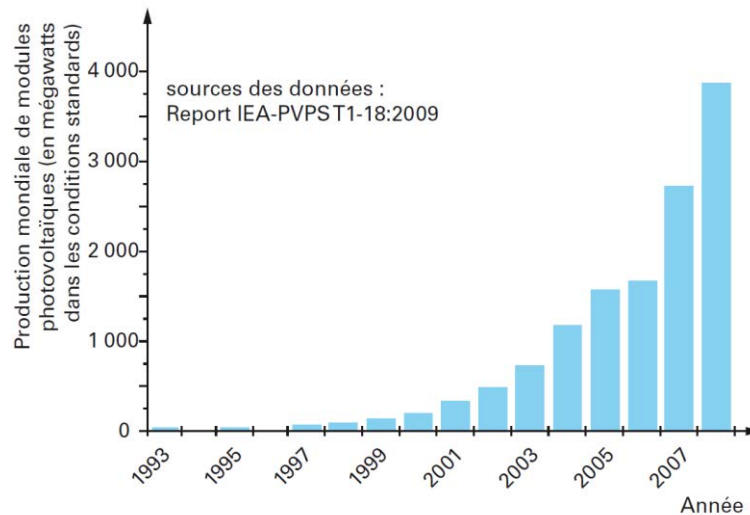


Figure 1 : Accroissement de la production de panneaux photovoltaïques entre 1993 et 2008 [2].

Dans le même temps, des recherches sur des cellules solaires ont été menées avec une certaine efficacité pour accroître le rendement. Ainsi, différentes générations de cellules solaires sont apparues, améliorant à chaque nouvelle génération le coût ou le rendement. A ce jour, la majeure partie du parc de modules solaires est réalisée à partir de silicium (Figure 2).

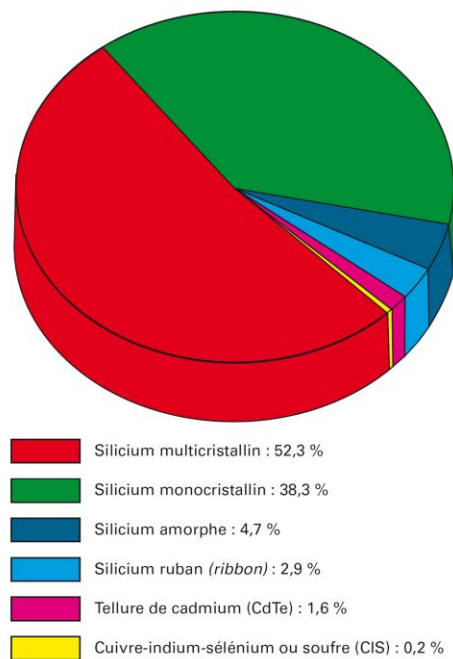


Figure 2 : Proportion des technologies présentes dans le parc photovoltaïque mondial [2].

## 1.1. Absorption de photon dans un Semi-conducteur

Une cellule PV est constituée d'un matériau semi-conducteur qui est éclairé pour produire de l'électricité (Figure 3). Lors de l'illumination, l'énergie des photons absorbés est transférée aux électrons des atomes du semi-conducteur. Cet apport d'énergie permet aux électrons de quitter leurs positions "normales" d'équilibre. En quittant son niveau d'énergie, l'électron négatif laisse à ce niveau une lacune électronique ( $h^+$ ) de charge opposée que l'on dénomme «trou». Ainsi, schématiquement, lorsqu'un photon est absorbé, il éjecte un électron d'un niveau d'énergie de la bande de valence vers un niveau d'énergie de la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou. Ce phénomène d'absorption des photons est à l'origine de l'effet photoélectrique. Si elle n'est pas rapidement séparée, cette paire électron-trou revient à l'équilibre en transformant son énergie en énergie radiative (le matériau chauffe au soleil). Ainsi, seuls les photons d'énergie supérieure à  $E_G$  (ou Electron Gap) sont absorbés et créent des paires ( $e^-/h^+$ ). La fraction spectrale effectivement utilisée par le semi-conducteur est relativement faible comparée à la radiation solaire reçue.

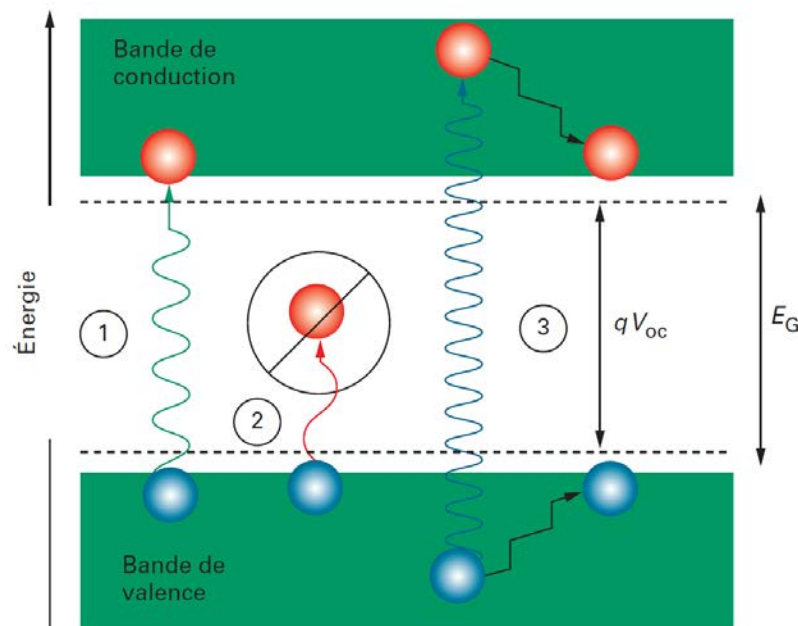


Figure 3 : Schéma de la production d'un exciton dans un semi-conducteur. Si  $E$  est égale à l'énergie du gap  $E_G$ , il se forme juste une paire électron trou (1) ; si  $E$  est inférieure à  $E_G$ , le photon n'est pas absorbé (2). Si  $E$  est supérieur à  $E_G$ , un exciton est formé et l'excédent d'énergie est transféré au réseau sous forme de chaleur (3) [2].

## 1.2. Conversion photo-électrique dans une cellule photovoltaïque

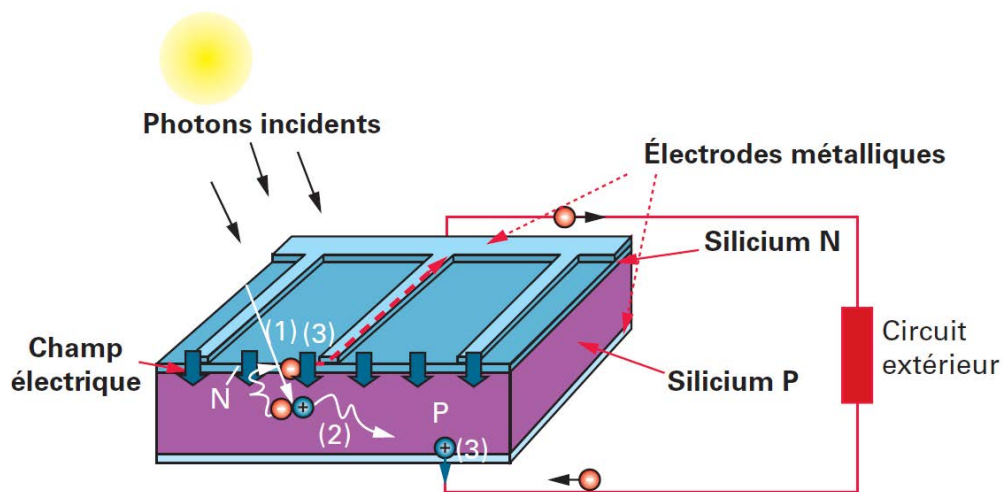
La cellule solaire "classique" est composée d'une jonction semi-conducteur dopé différemment sur chaque face (jonction p-n) de manière à produire une différence de potentiel entre les deux faces de la cellule, permettant ainsi d'obtenir un courant produit par le déplacement des porteurs de charges entre les deux faces. Une partie de la cellule est dopée négativement (dopée n) avec un

élément ayant plus d'électrons de valence que le matériau photovoltaïque, le phosphore par exemple pour le Si, et une autre partie de la cellule est dopée au moyen d'un dopant ayant moins d'électrons de valence. Il y a alors un dopage positif, ou dopage p, en utilisant par exemple le bore. Une jonction PN est alors créée induisant une différence de potentiel entre les deux zones dopées, et permettant l'extraction des porteurs de charge. Le courant est extrait par des électrodes placées en face avant et en face arrière de la cellule. Le tout est encapsulé entre deux plaques de verre ou dans un polymère. La Figure 4 illustre le schéma d'une cellule solaire.

On peut distinguer trois étapes essentielles dans le processus de production d'électricité dans une cellule à base de Si:

- L'absorption de photons d'énergie supérieure à  $E_G=1,12$  eV et la création des paires électron-trou (processus 1, Figure 4).
- La séparation des paires électron-trou grâce au champ électrique créé par le différentiel de type de dopage dans le silicium (N et P ici) et la diffusion des charges créées à travers le semi-conducteur (processus 2, Figure 4).
- La collecte des charges par les contacts métalliques en face avant et arrière (processus 3, Figure 4).

Toutes les cellules photovoltaïques fonctionnent sur le même principe. Seule la méthode de séparation des charges peut être différente d'une structure à l'autre et d'un matériau semi-conducteur utilisé à un autre.



**Figure 4 : Schéma d'une cellule solaire. (1) Absorption de photons d'énergie supérieure à  $E_G$  (1,12 eV pour le silicium) et création des paires électron-trou. (2) Séparation des paires électron-trou grâce au champ électrique créé par le différentiel de type de dopage dans le silicium (N et P ici) et diffusion des charges créé à travers le semi-conducteur. (3) Collecte des charges par le circuit extérieur via les contacts métalliques [2].**

Les cellules solaires sont encapsulées au sein d'un module et connectées en série et en parallèle, de manière à produire la tension et le courant requis. Les modules PV intègrent ainsi un

ensemble de cellules solaires, tout en assurant l'isolation électrique de ces cellules et leur protection contre l'environnement externe. Généralement, l'encapsulation des cellules PV consiste à les englober entre deux couches d'EVA (Éthylène Vinyle Acétate) qui est un polymère thermodurcissable, un verre antireflet pour la face supérieure du module et un film de Tedlar pour la face inférieure (Figure 5). Un laminage à chaud (150°C à 200°C) permet de lier l'ensemble. Le verre et son dépôt antireflet sont optimisés pour une transmission maximale dans la gamme sensible des cellules PV (380 - 1200 nm).

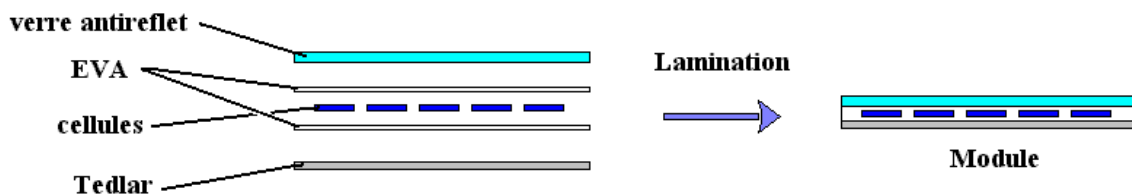


Figure 5 : Schéma de principe de l'encapsulation du module photovoltaïque.

Les principales causes de pertes de rendement de conversion au sein des cellules solaires sont :

- Les photons trop ou pas assez énergétiques : 18% de la lumière incidente sont des rayons IR qui traversent le matériau sans produire de paire électron/trou, et un photon UV étant trop énergétique ne produit qu'une seule paire électron/trou, le reste de son énergie étant transférée au réseau cristallin sous forme de chaleur (28%).
- La couverture d'une partie de la surface par les contacts avant (ombrage).
- Les pertes en tension par les contacts métalliques.
- Les réflexions et pertes optiques : 30% de la lumière est réfléchi par le Si.
- Le taux de recombinaison des porteurs de charge dans des cellules épaisses.

Il est donc nécessaire de réduire les pertes au maximum pour obtenir un rendement conséquent, capable de concurrencer les énergies fossiles. Pour réduire les pertes optiques, la lumière doit être piégée dans la cellule solaire.

## 2. Piégeage optique pour modules solaires

Les cellules solaires souffrent de nombreux inconvénients limitant leur efficacité (Figure 6). Pour y remédier, des modifications des différentes interfaces ont été étudiées. Ces structurations agissent comme un antireflet et permettent le piégeage de la lumière dans les cellules. Elles s'appliquent à tout le module et peuvent être utilisées sur le verre encapsulant, sur la face arrière de la cellule, ou sur la cellule elle-même. Ce paragraphe présentera succinctement les couches antireflets, puis s'attardera plus longuement sur les structurations du module, puisqu'il s'agit du but de cette thèse.

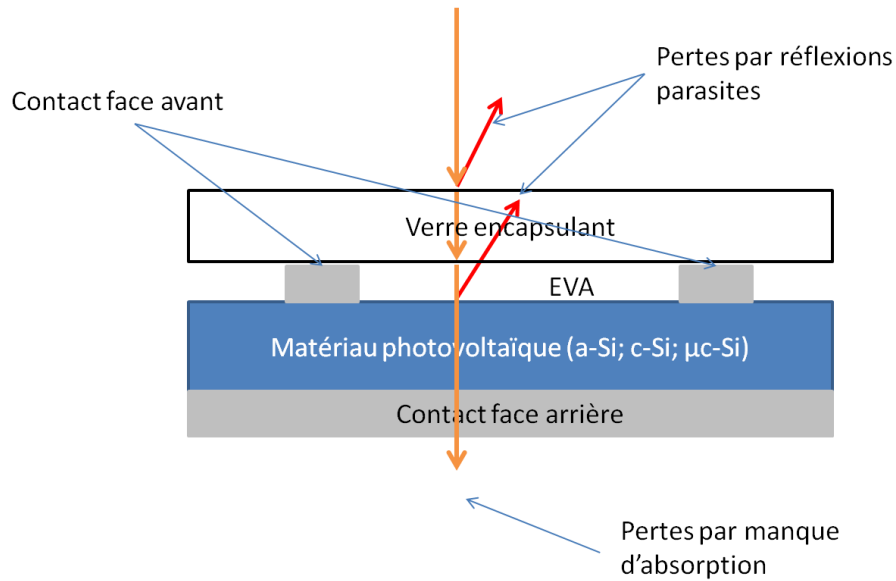


Figure 6 : Schéma des pertes par réflexion et absorption sur un module PV.

## 2.1. Couches Antireflets

Les techniques d'antireflets visent à réduire les réflexions en face avant des cellules ou des modules solaires, dans le but de maximiser l'efficacité de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ces technologies sont communes à toutes les générations de cellules solaires, puisque chaque génération est touchée par des pertes en réflexion liées à la constitution de la cellule. Les antireflets sont utilisés sur la cellule elle-même ou sur le module. Les antireflets présents sur les cellules peuvent aussi jouer le rôle de piège pour les photons en augmentant leur parcours dans la cellule, et ainsi la probabilité d'interaction avec le matériau PV.

Les premières technologies antireflets étaient des successions de couches à la surface du verre. En effet, la cellule solaire étant encapsulée par une plaque de verre pour la protéger des intempéries, des pertes par réflexion ont lieu à l'interface entre l'air et le verre (de l'ordre de 4 % à 9 % en fonction de l'incidence). Un saut d'indice trop élevé favorise la réflexion de la lumière. Pour la réduire, des matériaux tels que les oxydes de titane, d'aluminium, et de zinc [3] ou des nitrures [4] sont utilisés. Ils sont disposés en couches (AntiReflect Coating, ARC) alternant haut et bas indices de manière à réduire les réflexions initiales comme l'illustre la Figure 7. Par exemple, les cellules en Si cristallin présentent une fonctionnalité antireflet apportée par une texturation et une couche de 70 à 80 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{H}$  en face avant.

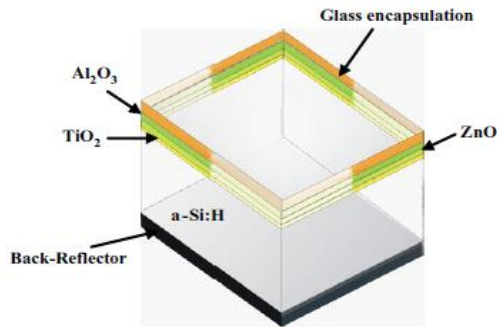


Figure 7 : Couche antireflets en face avant du module (cellule en a-Si), composée de TiO<sub>2</sub>, ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3].

En plus d'améliorer l'antireflet des différentes couches de la cellule, le piégeage des photons, notamment par structuration du module, est une voie intéressante pour augmenter le rendement d'une cellule.

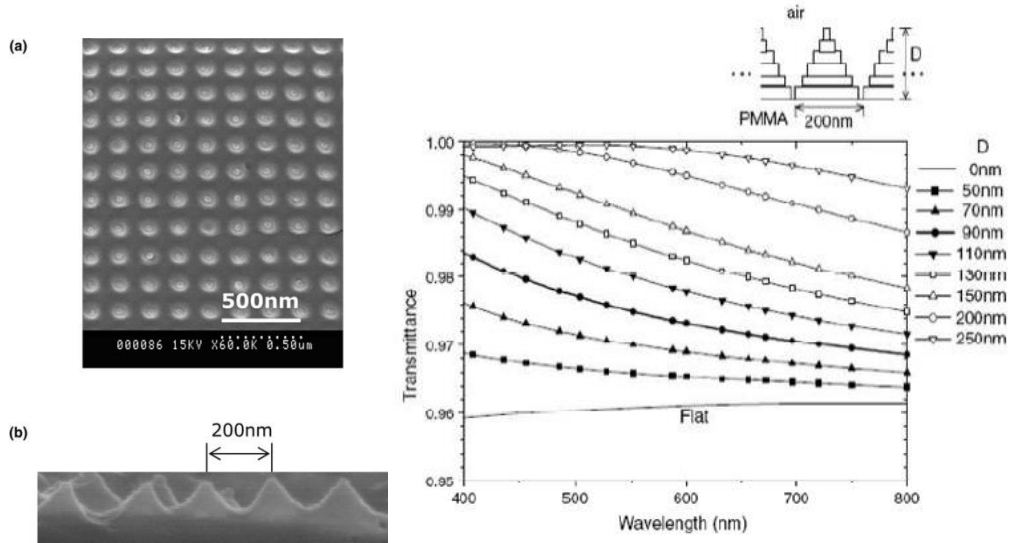
## 2.2. Piégeage des photons

Contrairement aux premières générations de cellules photovoltaïques (PV) en silicium monocristallin épais ( $>500\mu\text{m}$ ), les cellules solaires de nouvelles générations sont généralement réalisées sous forme de couches minces ( $150\text{-}200\mu\text{m}$ ) pour réduire les coûts de production. Cependant, cette réduction d'épaisseur est accompagnée d'une diminution de l'absorption des photons par le matériau photovoltaïque et donc un rendement global plus faible ; en effet, il y a moins de probabilité que les photons interagissent avec le matériau si celui-ci est très fin. Il faut donc augmenter la quantité de photons susceptibles d'interagir avec le réseau cristallin au sein des couches minces. Cet aspect est présenté dans le premier sous paragraphe. Un autre aspect concerne la structuration du module pour réduire les réflexions en face avant ou pour concentrer la lumière dans les zones d'intérêt. Le troisième paragraphe traite des concentrateurs passifs qui sont des systèmes capables de concentrer la lumière quelques dizaines de fois pour augmenter la quantité de lumière convertie.

### 2.2.1. Texturation de la cellule en face avant

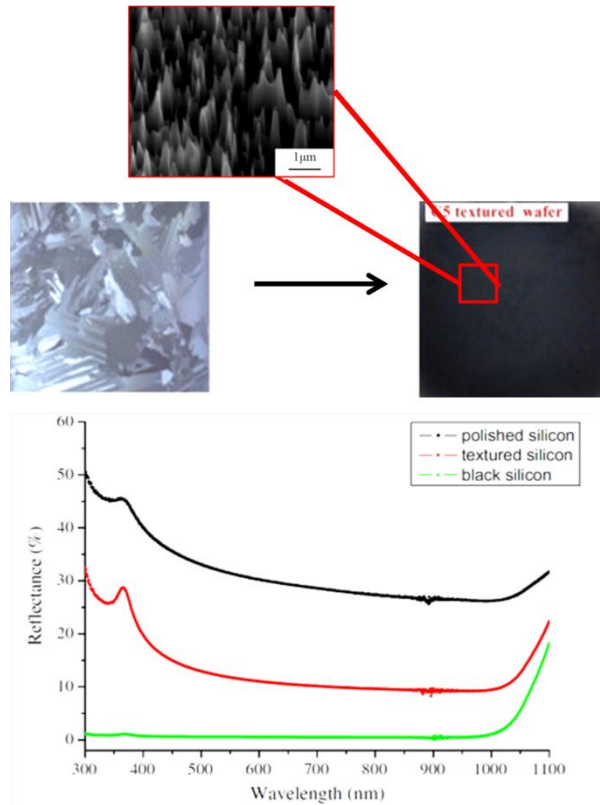
Une manière de réduire la réflexion, et d'augmenter le piégeage des photons, est d'utiliser une couche nanostructurée à l'interface visée. La nanostructuration crée en effet un gradient d'indice de réfraction produisant un effet antireflet. Les nanostructures antireflets les plus courantes dans le secteur solaire sont des structures diffractantes bidimensionnelles de forme pyramidale ou conique [5] illustrées sur la Figure 8, dont la période est inférieure aux longueurs d'onde lumineuses utilisées pour favoriser la diffusion à l'intérieur du matériau [6]. Les matériaux utilisés sont des diélectriques, le plus souvent des oxydes (ZnO, TiO<sub>2</sub> [7]) ou des résines organiques comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ces structures antireflets sont généralement réalisées par embossing ou par lithographie optique. Cependant, ces structures compliquent notablement la fabrication des verres d'encapsulation

car elles reposent sur une période faible ainsi qu'une géométrie bidimensionnelle, nécessitant des méthodes de gravure complexes.



**Figure 8 : Nanostructurations en face avant d'un verre encapsulant. Des structures pyramidales ont été gravées (à gauche, vue de dessus (a) et vue de profil (b)). De leur hauteur dépend l'effet antireflet (à droite). On notera que la transmittance augmente par rapport à une couche non structurée, quelle que soit la dimension des motifs avec un maximum pour les motifs les plus épais [6].**

Il est aussi possible de modifier directement la surface du silicium dans le but de rendre sa surface la plus absorbante possible. C'est le cas pour le silicium noir, appelé ainsi pour sa couleur [8,9]. Ce matériau, produit à la surface du silicium cristallin, présente une microstructuration en forme d'aiguille qui réduit la réflexion à cette interface jusqu'à 1,7% sur la gamme 300 nm-1700 nm comme le montre la courbe de la Figure 9. Cependant ce type de structures présentent des défauts réduisant de beaucoup leurs propriétés électriques et sont très difficile à passiver électriquement.



**Figure 9 : Black Silicon.** La structure de surface du silicium cristallin (en haut à gauche) est modifiée de manière à former des aiguilles (en haut à droite), on passe d'une cellule réfléchissante à une cellule totalement absorbante. Cette structure permet ainsi de réduire les pertes par réflexion à l'interface de la cellule (en bas) [9].

Outre une réduction des réflexions en face avant de la cellule, la structuration permet également, selon sa périodicité, d'augmenter le trajet optique des photons à l'intérieur de la couche active en les diffractant. Par ce biais, les photons traversent la cellule sous une certaine incidence, augmentant ainsi la distance parcourue dans le matériau [3,4]. La Figure 10 illustre une telle structuration, couplée avec une couche antireflets et un réflecteur arrière (couche d'argent). La périodicité des motifs sur la cellule permet d'améliorer la diffusion de la lumière dans la cellule ainsi que de diffracter la lumière incidente, ce qui tend à augmenter le trajet optique et à accroître l'action antireflet de l'ARC.



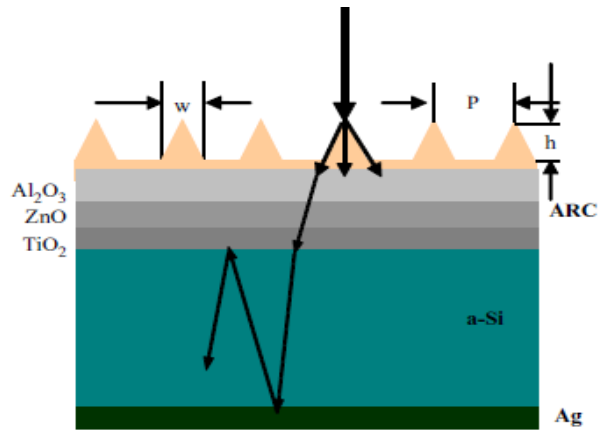


Figure 10 : Structures diffractantes en face avant d'une cellule couplées à une couche antireflets [3].

Ces structures permettent une augmentation importante du nombre de photons absorbés, plus importante encore que dans le cas de couches antireflets simples. Néanmoins il faut rajouter des étapes d'insolation et de gravures complexes de par la périodicité requise et nécessitant des matériaux adaptés.

### 2.2.2. Structurations sur le verre du module

Des structurations ont été produites en face avant du module PV, dans le but de lui associer d'autres fonctionnalités. Ainsi les verres pour modules solaire développés par la compagnie japonaise Asahi offrent des propriétés antireflet ainsi que des effets autonettoyants [10].

Des recherches ont été menées pour limiter la réflexion en face avant du verre. Par exemple, Saint-Gobain structure des plaques de verre recouvertes d'un film sol-gel par lithographie nano-imprint avec des motifs sub-longueur d'onde. Cette méthode permet d'augmenter l'absorption jusqu'à 98% [11].

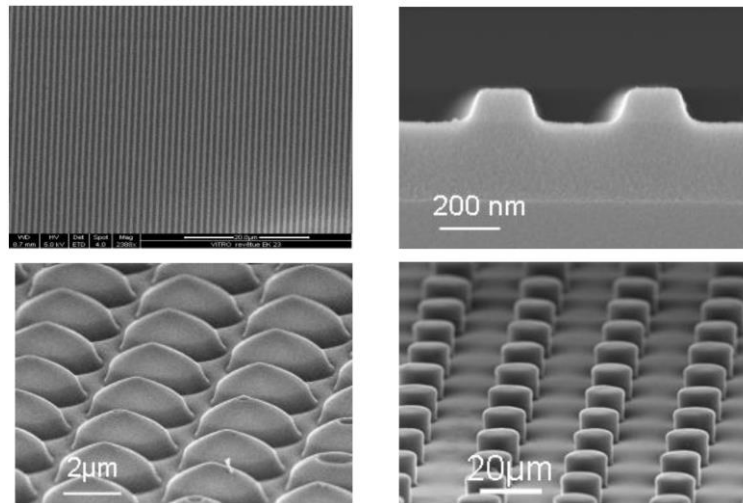


Figure 11 : Réseau mono et bi dimensionnels obtenus par nano-imprint sur des film sol-gel [11].

### 2.2.3. Concentrateurs passifs

Les concentrateurs passifs utilisent aussi des structurations pour piéger certaines longueurs d'ondes (600 nm-800 nm) [12–16]. Ce sont des structures diffractantes qui dévient la lumière arrivant en dehors de la cellule et la renvoient sur celle-ci par diffraction comme le montre la Figure 12.

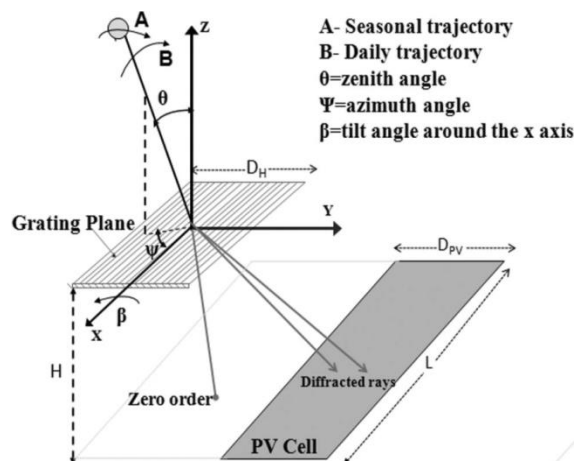
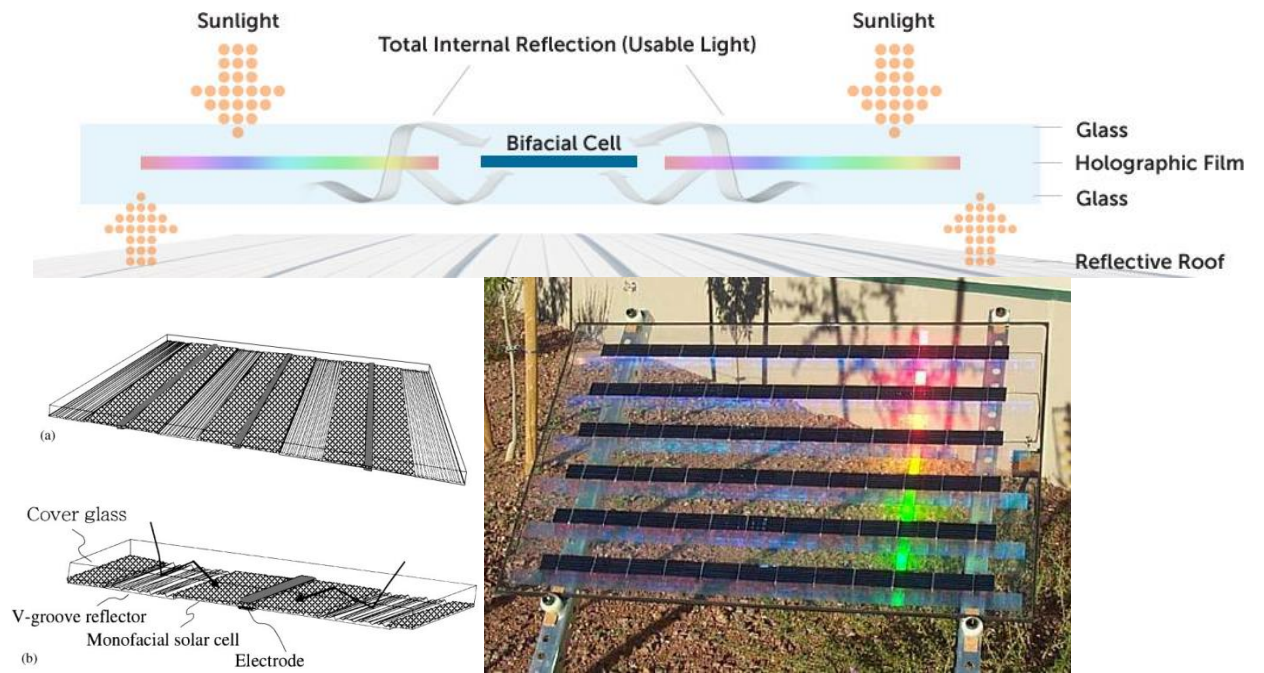


Figure 12 : Réseaux de diffraction en face avant du module. La lumière arrivant sur le réseau est diffractée et guidée vers la cellule PV [14].

Ces structures peuvent être positionnées de façon coplanaire à la cellule comme illustré sur la Figure 13 où des réseaux de diffraction sont pris entre les verres d'encapsulation au même niveau que la cellule [14].



**Figure 13 : Module solaire à réseaux de diffraction développé par Prism Solar, permettant de guider la lumière vers les cellules [13,17] .**

Elles peuvent aussi être utilisées perpendiculairement à la cellule, en décomposant la lumière et en la renvoyant sur des cellules plus efficaces à certaines longueurs d'ondes, comme l'illustre la Figure 14. L'intérêt de ces structures pour des cellules en Si est aussi d'éviter de capter les rayons infrarouges qui chauffent la cellule et font chuter les efficacités.

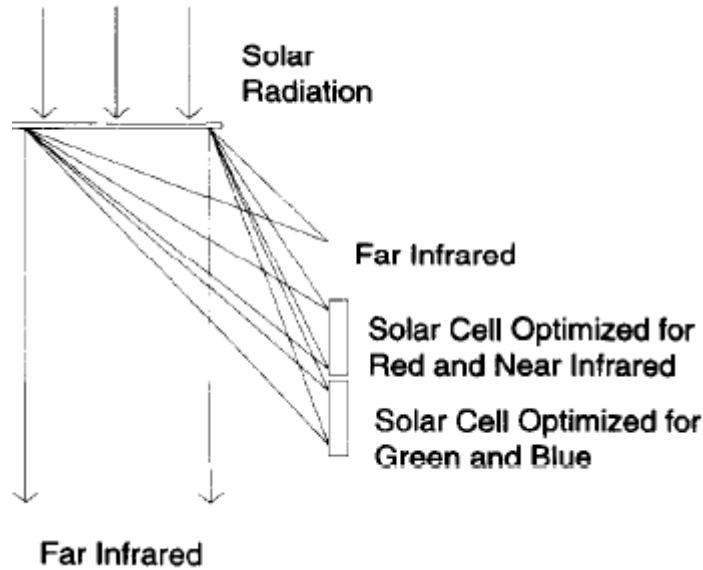


Figure 14 : Module solaire à diffraction permettant de sélectionner la lumière en longueur d'onde pour la renvoyer vers une cellule dont l'efficacité est adaptée à cette énergie [18].

De tels systèmes ont été proposés avec des matériaux organiques structurés avec un gradient d'indice, comme la gélatine, ou du PMMA déposé en film puis collé en face avant du verre. Ainsi, la compagnie Prism Solar distribue des panneaux à concentrateurs holographiques aux USA [17].

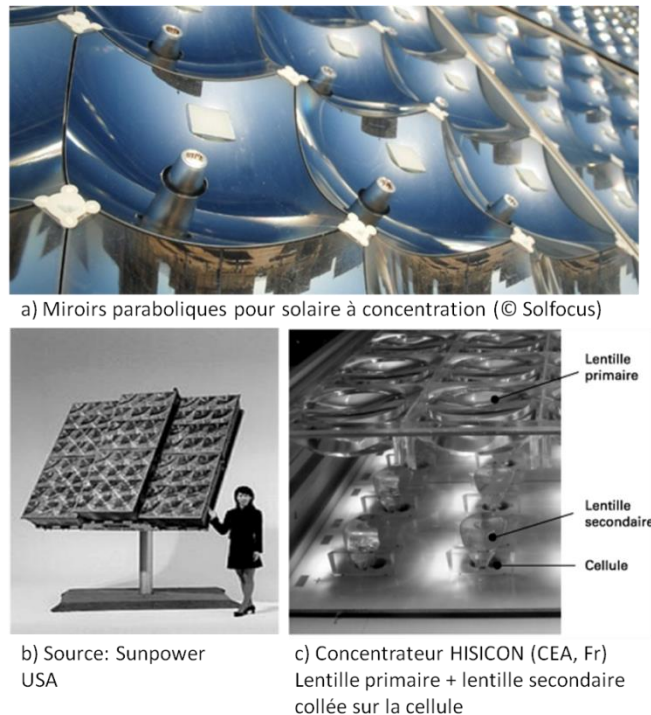
Ces solutions restent toutefois dépendantes de l'incidence de la lumière, c'est-à-dire de la saison et de l'heure de la journée. De plus, la structuration de surface à la dimension d'un panneau solaire n'est pas aisée et pose des problèmes de gravure si l'on souhaite utiliser des matériaux autres que des résines organiques. Cependant, les résines organiques généralement utilisées ont un indice faible et ne permettent pas des efficacités de diffraction élevées. Par ailleurs, leur mauvaise tenue aux UV les expose à une dégradation très rapide de leur efficacité. Ce travail de thèse se propose d'utiliser une résine inorganique photogravable de  $\text{TiO}_2$ .

Ces techniques de structuration ont pour avantage d'être peu onéreuses et d'améliorer facilement le rendement initial, mais d'autres techniques, plus onéreuses, sont bien plus efficaces : les modules à concentration.

### 2.3. Modules à concentration

Les techniques présentées dans les paragraphes précédents pour augmenter l'absorption des photons ou leur piégeage au niveau du module ou des cellules concernent principalement les technologies de cellules relativement peu coûteuses et à relativement bas rendement (entre 15% et 20 % industriellement), telles que les cellules en silicium cristallin ou amorphe. Des technologies de cellules PV plus efficaces (~40% de rendement) existent et permettent de convertir la quasi-totalité du spectre solaire (utilisation de matériaux III-V) [19,20]. Mais en revanche, ce type de cellule est particulièrement onéreux du fait du grand nombre de matériaux utilisés pour réaliser l'empilement

constituant la cellule. De ce fait, il est plus rentable d'utiliser une faible surface de cellule solaire (de l'ordre du centimètre carré). Pour pouvoir convertir une grande quantité de lumière incidente, les rayons lumineux sont concentrés (Figure 15). Des facteurs de concentration de 10 à 500, soit 10 à 500 soleils, sont atteignables et peuvent théoriquement multiplier d'autant le rendement d'une cellule solaire. Mais une telle concentration va considérablement chauffer la cellule qui doit alors être refroidie. De plus, la plupart de ces modules ne fonctionnent qu'en rayonnement direct et doivent être placés sur des « trackers » qui suivent les déplacements du soleil dans la journée.



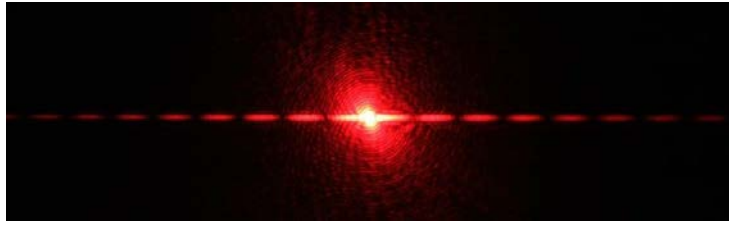
**Figure 15 : Exemple de modules solaire à concentration utilisant des miroirs (©Solfocus) (a). Module à lentille de Fresnel (b). Module à double système de lentille (c) [21].**

Différentes technologies sont en concurrence, principalement développées par des sociétés allemandes ou américaines. Les plus classiques utilisent des miroirs paraboliques (Figure 15 a) ou des lentilles de Fresnel (Figure 15b et c) [22]. Concentrix Solar (récemment racheté par Soitec) propose des modules pouvant concentrer 385 fois la lumière solaire sur des cellules de la taille d'un ongle avec 37% de rendement [23]. Plus récemment de nouvelles solutions sont apparues. Solaria propose des modules utilisant de fines bandelettes de silicium séparées par des concentrateurs coniques qui concentrent la lumière sur les bandelettes [24]. Le coût d'un module est donc réduit de 20 à 30% tout en gardant une efficacité comparable à celle d'un panneau classique. Morgan Solar produit des modules moins coûteux en utilisant un système de concentration à bas coût [25]. Une plaque d'acrylique redirige la lumière vers un verre spécial qui la concentre plus de 1000 fois.

Notre approche, qui concerne l'utilisation de structures diffractantes très efficaces, vise la moyenne ou la faible concentration ( $< 10$  soleils). Il s'agit de microstructurer la face supérieure du module, sous la forme de réseaux de diffraction (1D ou 2D) pour rediriger et concentrer les photons vers les cellules actives du module. Pour cela, ce sont les réseaux de diffraction que nous avons choisis d'utiliser.

### 3. Réseaux de diffraction

Un réseau de diffraction est un élément optique présentant la faculté de diffracter la lumière par une variation périodique de son profil et/ou de son indice de réfraction (hologramme). Les réseaux de diffraction présentent la propriété de défléchir angulairement un faisceau monochromatique ainsi que de séparer angulairement les longueurs d'onde d'un faisceau polychromatique. La Figure 16 représente une figure de diffraction d'un faisceau laser hélium-néon ( $\lambda=633$  nm) à travers un réseau de diffraction de période  $1 \mu\text{m}$ .



**Figure 16 : Figure de diffraction d'un faisceau laser hélium-néon ( $\lambda=633$  nm) à travers un réseau de diffraction de période  $1 \mu\text{m}$ . L'ordre 0 (transmission directe) apparaît au centre de l'image avec un halo. Les taches de part et d'autre de l'ordre 0 sont les différents ordres de diffraction.**

Dans ce travail de thèse, les réseaux serviront dans trois étapes clés : un masque de phase a été conçu, utilisant un réseau de diffraction pour créer un interférogramme [26–28] ; ce dernier a été utilisé pour insoler un substrat photosensible dans le but de produire un nouveau réseau ayant les paramètres désirés ; ce nouveau réseau est ensuite employé comme déflecteur dans le but de fabriquer un démonstrateur de module solaire. C'est pour cela que l'aspect théorique de ces réseaux est introduit ci-après.

#### 3.1. Définitions et caractéristiques

Un réseau de diffraction est donc une variation périodique du profil, structurée dans un matériau. Il sera ici question de réseaux de diffraction dits de phase, qui conduisent à des variations de la phase entre l'onde incidente et les ordres diffractés (transmis ou réfléchis). Les réseaux sont principalement décrits par leur période  $\Lambda$  et leur profondeur  $d$  [1,29,30]. Les réseaux de diffraction que l'on peut rencontrer peuvent présenter des profils variables : sinus, carrés, triangle (ou blazés), comme

l'illustre la Figure 17. Par abus de langage, on considère comme « carrés » (ou binaires) des réseaux aux profils allant du rectangle au trapèze ainsi qu'à l'hyperbole tronquée.

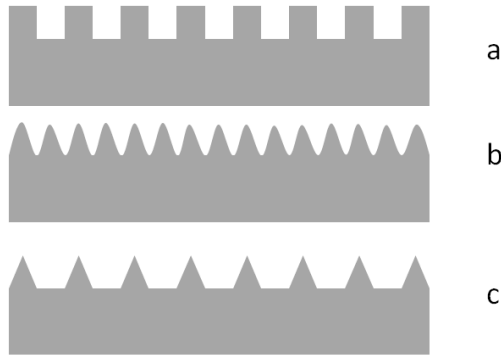


Figure 17 : Trois types de réseaux de diffraction : carré (a), sinus (b) et pyramidal (c).

En plus de la période et de la profondeur, le réseau carré est défini par la largeur des lignes,  $L$  (line), et l'espace présent entre deux lignes,  $S$  (space), comme illustré sur la Figure 18, la somme de ces deux valeurs donnant la période du réseau. On définit alors le rapport ligne/espace  $R_{ls}$  :

$$R_{ls} = L/S \quad [1.1]$$

On peut aussi définir le rapport cyclique par  $R_c$  :

$$R_c = L/\Lambda \quad [1.2]$$

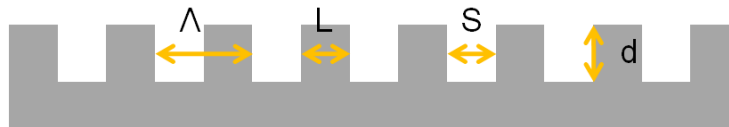
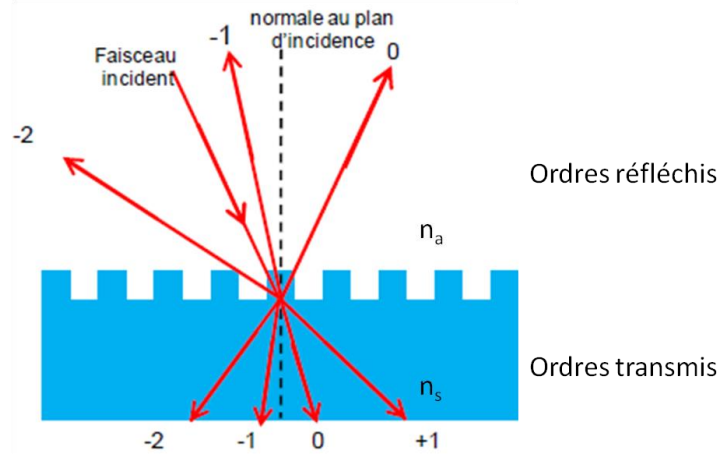


Figure 18 : Caractéristiques principales d'un réseau de diffraction :  $\Lambda$ , la période du réseau ;  $L$ , la largeur des lignes ;  $S$ , l'espace entre deux lignes ;  $d$ , la profondeur du réseau.

Les réseaux sont caractérisés par la distribution spatiale des ordres diffractés ainsi que par leur efficacité. L'angle de diffraction d'un faisceau incident dépend de la période du réseau et de la longueur d'onde du faisceau, et, peut être calculé facilement à partir de l'équation des réseaux, décrite dans le paragraphe suivant. La Figure 19 illustre la diffraction d'un faisceau à travers un réseau de diffraction.



**Figure 19 : Schéma d'un réseau de diffraction. Le faisceau incident est diffracté en réflexion (partie supérieure du schéma) et en transmission (partie inférieure du schéma). L'ordre 0 se comporte comme un faisceau traversant un matériau, en absence de réseau, d'indice de réfraction égal à celui du substrat, en étant réfracté et réfléchi.**

L'efficacité des ordres diffractés dépend d'un grand nombre de paramètres tels que l'indice de réfraction des milieux dans lesquels se propagent les faisceaux incident et diffracté, le profil du réseau, la polarisation (Electrique Transverse, TE, Magnétique Transverse, TM). L'efficacité d'un ordre de diffraction  $n$  est définie par rapport à l'intensité du faisceau initial  $I_0$  et à l'intensité de l'ordre,  $I$ .

$$\eta_n = \frac{I}{I_0} \quad [1.3]$$

Durant cette thèse, des modélisations de l'efficacité de diffraction ont été effectuées par la méthode « Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA) » à l'aide du programme CM Gratings [31].

### 3.2. L'équation des réseaux

Un élément physique de petite taille permet de faire diffracter la lumière, séparant le faisceau incident en plusieurs faisceaux discrets. C'est le cas dans l'expérience des fentes d'Young. Un réseau de diffraction peut être vu comme un assemblage périodique d'un grand nombre de ces fentes, chacune d'elles faisant office de source lumineuse. Chaque source va réémettre la lumière et ces ondes vont interférer les unes avec les autres. La lumière diffractée par ces sources interfère de manière cohérente en fronts d'ondes diffractées. En fonction de la période du réseau, l'angle de diffraction va être modifié.

Lorsque la différence de chemin optique est égale à un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$  les fronts d'ondes sont en phase et des ordres de diffraction apparaissent. C'est notamment le cas pour deux rayons distants d'une période de réseau et réfléchis par le réseau dans un ordre de diffraction. Le fait que cette réflexion existe montre que les faisceaux interfèrent constructivement. Cet exemple est illustré sur la Figure 20.



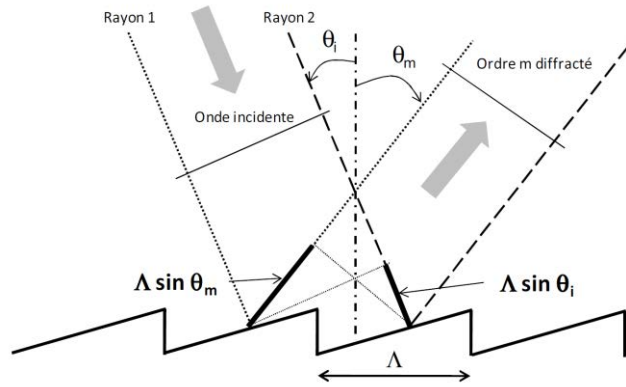


Figure 20 : Schéma représentant les conditions de création d'un ordre de diffraction à partir de deux rayons issus d'une onde plane.

On exprime la différence de chemin optique  $\delta$  entre le rayon 1 et le rayon 2 par:

$$\delta = \Lambda n_t \sin \theta_m - \Lambda n_i \sin \theta_i \quad [1.4]$$

Avec  $\theta_i$  l'angle d'incidence et  $\theta_m$  l'angle du rayon diffracté d'ordre  $m$ ,  $\Lambda$  la période du réseau,  $n_i$  l'indice du milieu dans lequel se propage le faisceau incident et  $n_t$  l'indice du milieu dans lequel se propage le faisceau diffracté. Une différence de chemin optique, multiple entier de la longueur d'onde, condition pour que deux ondes soient en phase et qu'il y ait diffraction, se traduit par l'équation :

$$\delta = m\lambda \quad [1.5]$$

Avec  $m$  un entier positif.

En regroupant les équations 1.4 et 1.5 on obtient la relation sur les angles suivante :

$$\Lambda n_t \sin \theta_m - \Lambda n_i \sin \theta_i = m\lambda \quad [1.6]$$

On peut aussi raisonner en terme de fréquence spatiale en divisant l'équation 1.6 par  $\lambda$  et  $\Lambda$  et en la multipliant par  $2\pi$ . On obtient alors l'équation 1.7, aussi appelé équation des réseaux:

$$n_t k_0 \sin \theta_i + m K_g = n_i k_0 \sin \theta_m \quad [1.7]$$

Avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde de l'onde électromagnétique dans le vide et  $K_g$  la fréquence spatiale par analogie au vecteur d'onde  $k_0$  :

$$k_0 = 2\pi/\lambda_0 \quad [1.8]$$

$K_g$  est en fait homogène à une pulsation spatiale.

$$K_g = 2\pi/\Lambda \quad [1.9]$$

L'équation des réseaux est une équation scalaire impliquant la projection de tous les vecteurs d'ondes ( $k_0$  des ondes incidentes et diffractées) et du vecteur du réseau  $K_g$  normal aux lignes du réseau. Cette relation est vraie si le plan d'incidence des vecteurs d'onde est colinéaire au vecteur de réseau. Il

est possible d'exploiter et de généraliser cette propriété en faisant une construction vectorielle sur un diagramme (appelé diagramme des  $k$ ) décrit dans le paragraphe suivant.

Dans la suite la convention suivante sera adoptée : les angles des ordres diffractés seront comptés négativement s'ils se propagent dans le demi-plan compris entre la source de l'émission et le point d'arrivée sur le réseau, délimité par la normale. S'ils se propagent dans l'autre demi-espace, dans lequel se propage l'ordre 0 réfléchi, entre la normale et l'infini, les angles seront comptés positivement. Cette convention est résumée sur la Figure 21. L'angle entre le faisceau incident et la normale sera toujours positif.

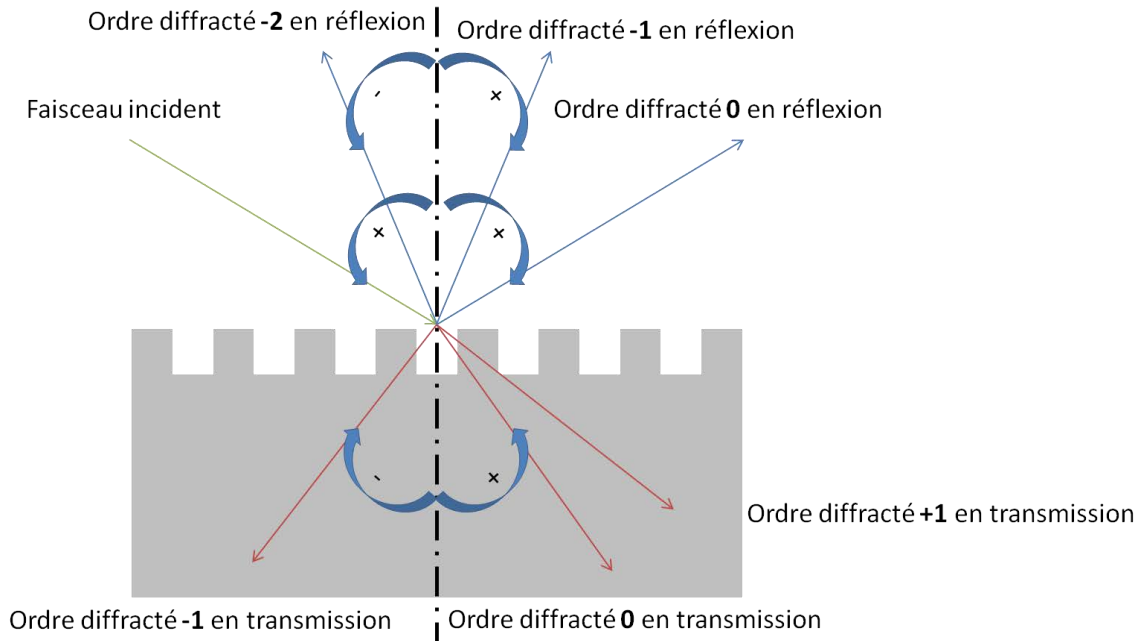


Figure 21 : Ordres transmis et diffractés sur un réseau de diffraction.

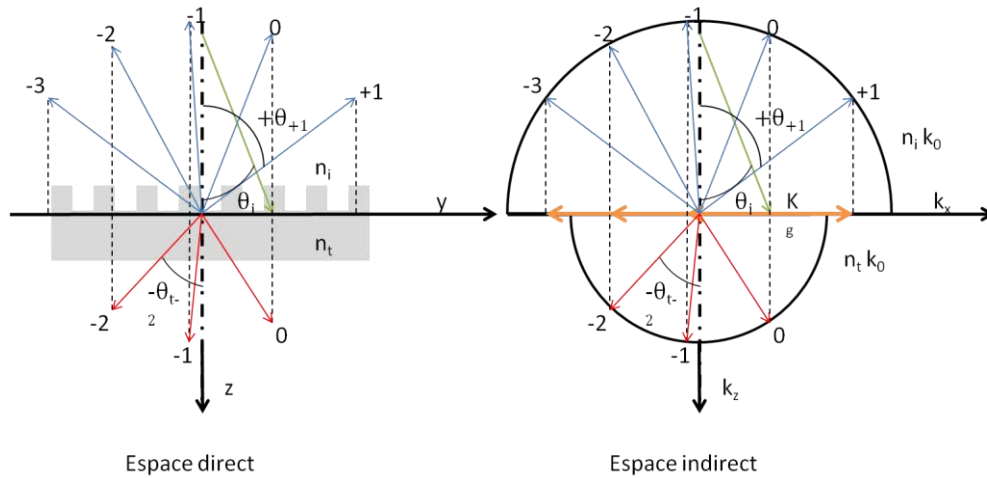
Une construction de l'esprit permet l'utilisation d'un outil visant à représenter facilement les ordres de diffraction : le diagramme d'Ewald. Pour l'utiliser, on se place dans l'espace réciproque (espace des vecteurs d'ondes  $\mathbf{k}$ ) et on représente les milieux propagatifs sous la forme de demi-cercles dont le rayon est égal au produit  $k$  de l'indice de réfraction  $n$  du milieu par le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$ , soit :

$$k = n k_0 \quad [1.10]$$

L'axe  $x$  délimite les deux cercles et l'axe  $y$  est représenté par la normale au réseau.

Tout faisceau incident est généré à partir de la normale alors que les rayons diffractés sont générés à partir du centre des cercles. On projette la fréquence spatiale du réseau  $\mathbf{K}_g$  sur l'axe  $x$ , au point d'intersection avec le faisceau incident. Cette projection est répétée le long de l'axe un nombre entier de fois  $m$ , de manière à ce que le dernier des vecteurs ne sorte pas du périmètre du plus grand des deux cercles. Ainsi, cet outil permet de représenter graphiquement les ordres diffractés (réfléchis ou transmis) propagatifs, en ne considérant que les vecteurs d'ondes inscrits à l'intérieur des demi-

cercles. On construit alors par projection les vecteurs  $\mathbf{k}$  des ordres diffractés, comme l'illustre la Figure 22.



**Figure 22 : Cercle d'Ewald entre deux matériaux d'indices  $n_i$  et  $n_t$ . Le faisceau incident est représenté en vert. Les ordres de diffraction réfléchis sont représentés en bleu et les ordres transmis en rouge. Le pas du réseau est représenté par les vecteurs  $K_g$  de couleur orange.**

Les propriétés d'un réseau sont donc très fortement influencées par la manière dont la lumière arrive sur celui-ci. Il est donc nécessaire de définir les conditions particulières d'incidence sur un réseau.

### 3.3. Incidence

Nous considérons un réseau en transmission (transparent à la longueur d'onde considérée). Dans ce cas, le réseau peut parfois être considéré comme un masque de phase. Il génère des franges d'interférence dans la zone de recouvrement des ordres diffractés transmis sous le masque de phase. Cette configuration sera celle utilisée dans le cadre de ce travail de thèse pour écrire les réseaux de diffraction sur une couche sol-gel ou une résine photosensible. L'incidence de la lumière peut alors être utilisée de deux façons : en incidence normale ou en incidence dite de Littrow.

#### 3.3.1. Incidence normale

Considérons un masque de phase d'indice  $n_i$  ( $> n_{\text{air}}$ ). L'incidence normale est caractérisée par un angle nul entre le faisceau incident et la normale au substrat, soit  $\theta_i=0^\circ$  comme le montre la Figure 23. Dans ce cas, le nombre d'ordres transmis est donné par :

$$|m| \leq k_0 / K_g = \Lambda_g / \lambda_0 \quad [1.11]$$

De plus, l'angle de diffraction des ordres transmis dans l'air est donné par :

$$\theta_m = \arcsin(m \lambda_0 / \Lambda_g) \quad [1.12]$$

Par exemple, pour les ordres +/-1 l'angle est de

$$\theta_{\pm 1} = \arcsin(\lambda_0 / \Lambda_g) \quad [1.13]$$

Ainsi en incidence normale, les ordres +1 et -1 sont diffractés avec le même angle. Si le réseau est symétrique (carré ou sinus) les ordres auront également la même intensité, donc la même efficacité. Le réseau de diffraction peut être utilisé comme séparateur de faisceau, particulièrement si l'ordre 0 est minimisé voire annulé.

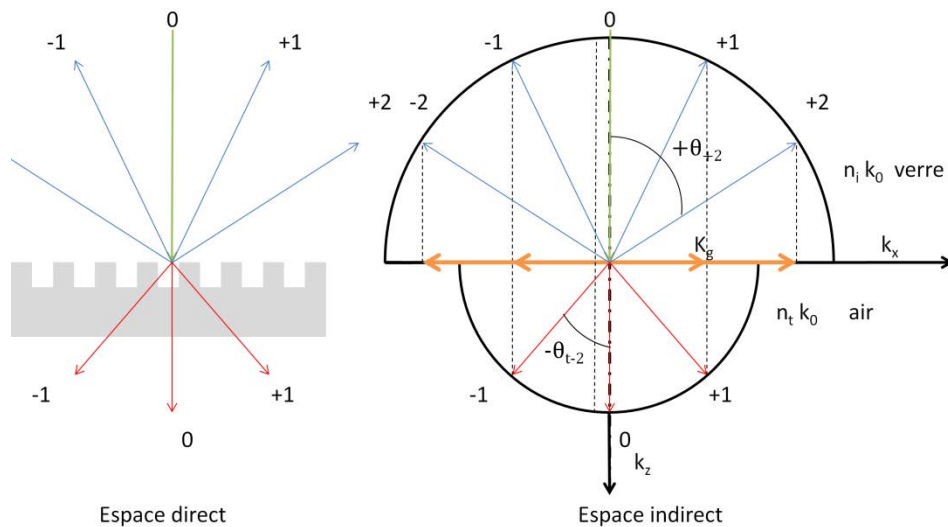


Figure 23 : Cercle d'Ewald d'un réseau de diffraction (droite) pour un faisceau en incidence normale (gauche).

### 3.3.2. Incidence de Littrow

L'incidence de Littrow pour un ordre  $m$  est caractérisée par une incidence oblique et par le fait que le faisceau diffracté réfléchi de l'ordre  $m$  se propage avec le même angle que le faisceau incident mais dans la direction opposée, comme l'illustre la Figure 24. Cette configuration est utilisée pour des réseaux en réflexion en formant des miroirs sélectifs en longueur d'onde, par exemple, mais aussi comme masque de phase pour écrire des réseaux.

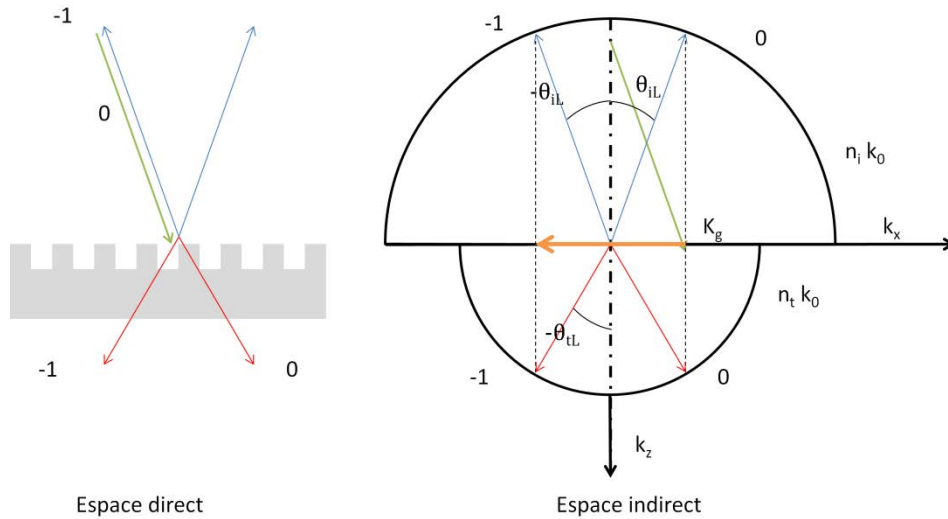


Figure 24 : Cercle d'Ewald d'un réseau de diffraction (droite) pour un faisceau en incidence de Littrow (gauche).

L'angle de Littrow  $\theta_L$  est défini par l'équation suivante :

$$2n_t k_0 \sin \theta_L = m K_g \quad [1.14]$$

Cette configuration a l'intérêt de présenter des ordres transmis -1 et 0 identiques, rendant plus facile la formation d'un motif d'interférence lié au recouvrement de ces ordres sous le masque puisque seuls deux ordres interfèrent.

Outre l'incidence, la polarisation joue également un rôle important dans l'interaction entre la lumière et un réseau dans la mesure où les ordres diffractés n'auront pas la même efficacité selon la polarisation.

### 3.4. Polarisation

Deux polarisations sont définies en fonction de l'orientation relative des lignes du réseau et du champ  $\mathbf{E}$  de l'onde incidente : une lumière incidente polarisée linéairement possède des composantes de champ électrique et de champ magnétique qui, avec le vecteur d'onde, forment un trièdre direct. On appelle polarisation transverse électrique (TE) la configuration dans laquelle la projection du vecteur champ électrique sur le plan du réseau est normale au vecteur d'onde du réseau et le vecteur champ magnétique est dans le plan de l'onde incidente. En transverse magnétique (TM) le vecteur du champ magnétique est normal au vecteur d'onde du réseau et le vecteur champ électrique est dans le plan de l'onde incidente. Ces configurations sont illustrées sur la Figure 25.

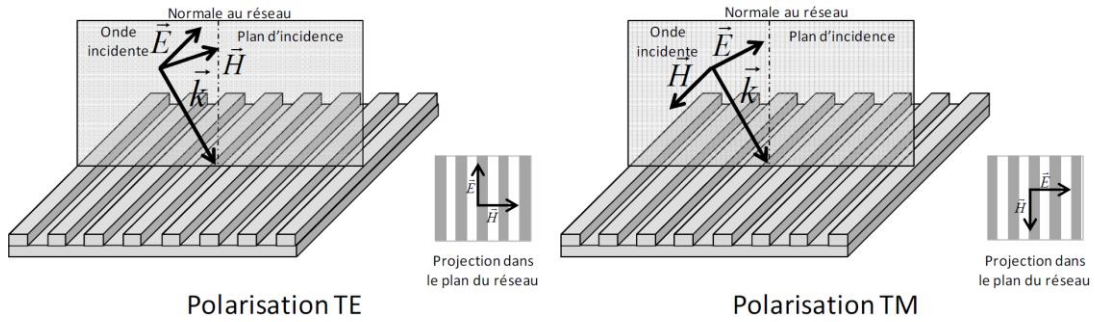


Figure 25 : Polarisation de l'onde incidente (dans un plan normal au réseau) en fonction d'un réseau de diffraction. Polarisation TE à gauche et polarisation TM à droite.

### 3.5. Applications des réseaux

De nombreux secteurs ont recours à des réseaux de diffraction. On citera en particulier des applications variées dans les capteurs de déplacement [32,33], les polariseurs [34], la sécurité [35], la spectroscopie, les lasers etc. Les réseaux de diffractions sont utilisés de manière de plus en plus prometteuse pour manipuler et traiter la lumière blanche. Ainsi, outre la possibilité d'améliorer le rendement photovoltaïque, ils peuvent servir à l'éclairage des bâtiments. Par exemple, Saint Gobain a développé un verre permettant un éclairage plus uniforme et moins direct d'une pièce en utilisant un réseau qui va diffuser la lumière et la renvoyer sur une surface permettant un éclairage par albédo [36,37].

## 4. Conclusion

Les modules PV ont beaucoup progressé dans les dernières décennies : leur coût a baissé et leur efficacité a augmenté. Les techniques mises au point dans les laboratoires sont passées dans l'industrie avec succès : les cellules fabriquées à partir des technologies issues de la microélectronique sont maintenant en concurrence avec des cellules en couches minces couplées à des procédés de piégeage de photon et des revêtements antireflets. Néanmoins, le coût de l'électricité produite par les modules PV est encore bien supérieur à celui du nucléaire ou du charbon. C'est pourquoi de nouvelles voies doivent être trouvées pour réduire encore le prix des modules et en améliorer le rendement.

Dans ce cadre, les réseaux de diffraction ont trouvé des applications prometteuses. Ces différentes structures permettent de maximiser l'efficacité des cellules solaires en réduisant les pertes

dues aux réflexions des différentes couches actives dans le matériau, ainsi qu'en réduisant le nombre de photons susceptibles de traverser la cellule (piégeage).

Les réseaux de diffraction ont des propriétés intéressantes pour qui veut « manipuler » la lumière. Il est possible de séparer un faisceau incident monochromatique en plusieurs faisceaux ou de séparer angulairement les différentes longueurs d'onde d'une source polychromatique. Il est en outre possible de jouer sur différents paramètres des réseaux tels que la période, le matériau, la profondeur pour obtenir la diffraction d'intensité souhaitée. Les réseaux présentent donc une grande modularité leur permettant d'être exploités dans de nombreuses applications. Il est possible de les utiliser pour faire de la lithographie et obtenir des périodes très faibles et des structures plus grandes qu'avec des procédés classiques.

De même, certaines structures ont été proposées pour réduire la quantité de matériau photovoltaïque. Ces structures visent à obtenir une certaine forme de concentration passive de la lumière. Les diverses possibilités envisagées précédemment présentent des inconvénients, que le travail proposé dans cette thèse vise à réduire en développant une technique d'écriture par lithographie interférométrique dynamique en i) la portant sur un équipement industriel et ii) l'associant à une résine sol-gel spécialement développée pour la lithographie.

## Bibliographie

- [1] C. Palmer and E. Loewen, *Diffraction grating Handbook*, 6th ed., Newport, New York (1995).
- [2] A. Slaoui, “Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques,” *Tech. Ingénieur Nanotechnologies dans le domaine de l’énergie de la santé et la l’agroalimentaire* (nm5200) (2013).
- [3] S.-S. Lo, C.-C. Chen, F. Garwe, and T. Pertch, “Broad-band anti-reflection coupler for a: Si thin-film solar cell,” *J. Phys. Appl. Phys.* **40**(3), 754–758 (2007) [doi:10.1088/0022-3727/40/3/010].
- [4] H.-M. Lee, K. C. Sahoo, Y. Li, J.-C. Wu, and E. Y. Chang, “Finite element analysis of antireflective silicon nitride sub-wavelength structures for solar cell applications,” *Thin Solid Films* **518**(24), 7204–7208 (2010) [doi:http://dx.doi.org/DOI: 10.1016/j.tsf.2010.04.078].
- [5] V. K. Narasimhan and Y. Cui, “Nanostructures for photon management in solar cells,” *Nanophotonics* **2** (3), 187–210 (2013).
- [6] Y. Kanamori, E. Roy, and Y. Chen, “Antireflection sub-wavelength gratings fabricated by spin-coating replication,” *Microelectron. Eng.* **78-79**, 287 –293 (2005) [doi:http://dx.doi.org/DOI: 10.1016/j.mee.2004.12.039].
- [7] J. Y. Chen and K. W. Sun, “Nanostructured thin films for anti-reflection applications,” *Thin Solid Films* **519**(15), 5194–5198 (2011) [doi:10.1016/j.tsf.2011.01.110].
- [8] Y. Xia, B. Liu, J. Liu, Z. Shen, and C. Li, “A novel method to produce black silicon for solar cells,” *Sol. Energy* **85**(7), 1574–1578 (2011) [doi:10.1016/j.solener.2011.03.012].
- [9] S. Zhong, B. Liu, Y. Xia, J. Liu, J. Liu, Z. Shen, Z. Xu, and C. Li, “Influence of the texturing structure on the properties of black silicon solar cell,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **108**, 200–204 (2013) [doi:10.1016/j.solmat.2012.10.001].
- [10] AGC Solar, “AGC Solar,” *Agc Sol.*, <http://www.agc-solar.com/home.html> (1 July 2013).
- [11] F. Sorin, “Simple and scalable fabrication approaches of Nanophotonics structures for PV” (2012). < http://fedpv.cnrs.fr/documents/docjnpv2012/Actes/sorin.pdf> 14 september 2013
- [12] K. Yoshioka, K. Koizumi, and T. Saitoh, “Simulation and fabrication of flat-plate concentrator modules,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **75**(3-4), 373 –380 (2003) [doi:http://dx.doi.org/DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00183-6].
- [13] T. Uematsu, Y. Yazawa, T. Joge, and S. Kokunai, “Fabrication and characterization of a flat-plate static-concentrator photovoltaic module,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67**(1-4), 425 –434 (2001) [doi:http://dx.doi.org/DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00311-1].
- [14] J. M. Castro, D. Zhang, B. Myer, and R. K. Kostuk, “Energy collection efficiency of holographic planar solar concentrators,” *Appl. Opt.* **49**(5), 858–870 (2010) [doi:10.1364/AO.49.000858].
- [15] T. M. de Jong, D. K. G. de Boer, and C. W. M. Bastiaansen, “Surface-relief and polarization gratings for solar concentrators,” *Opt. Express* **19**(16), 15127–15142 (2011) [doi:10.1364/OE.19.015127].
- [16] D. Chemisana, M. V. Collados, M. Quintanilla, and J. Atencia, “Holographic lenses for building integrated concentrating photovoltaics,” *Appl. Energy* **110**, 227–235 (2013) [doi:10.1016/j.apenergy.2013.04.049].
- [17] “Prism Solar technologies, Inc.,” <http://www.prismsolar.com/> (10 April 2013).
- [18] J. E. Ludman, J. Riccobono, I. V. Semenova, N. O. Reinhand, W. Tai, X. Li, G. Syphers, E. Rallis, G. Sliker, et al., “The optimization of a holographic system for solar power generation,” *Sol. Energy* **60**(1), 1–9 (1997) [doi:http://dx.doi.org/DOI: 10.1016/S0038-092X(96)00148-X].
- [19] S. Astier, “Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule,” *Tech. Ingénieur Compos. Optoélectroniques Composants optoélectroniques*(d3935) (2013).
- [20] D. Chemisana, “Building Integrated Concentrating Photovoltaics: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**(1), 603 –611 (2011) [doi:http://dx.doi.org/DOI: 10.1016/j.rser.2010.07.017].



- [21] A. Slaoui, “Électricité photovoltaïque Principes,” *Tech. Ingénieur Sources d’énergie hors nucléaire* (be8578) (2013).
- [22] “<http://solarsystems.com.au/>” (14 March 2013).
- [23] “Concentrix-Soitec,” <<http://www.soitec.com/fr/technologies/concentrix/>> (10 April 2013).
- [24] “<http://www.solaria.com/>” (14 March 2013).
- [25] “<http://www.morgansolar.com/>” (14 March 2013).
- [26] V. Gate, G. Bernaud, C. Veillas, A. Cazier, Y. Jourlin, M. Langlet, F. Vocanson, and P. Coudray, “New industrial and innovative writing machine for the fabrication of sol-gel TiO<sub>2</sub> based sub-micrometric period diffraction gratings,” presented at Photonics Europe, 2012, Bruxelles, 84281B–84281B–6 [doi:10.1117/12.921214].
- [27] V. Gâté, G. Bernaud, C. Veillas, A. Cazier, F. Vocanson, Y. Jourlin, and M. Langlet, “Fast dynamic interferometric lithography for large submicrometric period diffraction gratings production,” *Opt. Eng.* **52**(9), 091712–091712 (2013) [doi:10.1117/1.OE.52.9.091712].
- [28] V. Gâté, Y. Jourlin, F. Vocanson, O. Dellea, G. Vercasson, S. Reynaud, D. Riassetto, and M. Langlet, “Sub-micrometric patterns written using a DIL method coupled to a TiO<sub>2</sub> photo-resist,” *Opt. Mater.* (2013) [doi:10.1016/j.optmat.2013.05.010].
- [29] P. Müller, “Design, Fabrication and Testing of a Long Grating Phase Mask,” Master Thesis, University of Freiburg (2008).
- [30] Y. Bourgin, “Fabrication par masque de phase de réseaux de diffraction d’aire et de période ultimes,” Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint Etienne (2010).
- [31] N. Lyndin, “Modal and C Methods Grating Software,” <<http://www.mcgrating.com/>> (13 December 2012).
- [32] Y. Jourlin, F. Pigeon, O. Parriaux, M. Bonis, S. Topcu, and Y. Alayli, “Double read head for the measurement of differential effects on a grating scale,” in *Precis. Eng. Nanotechnol.*, Euspen, Turin (2001).
- [33] Y. Jourlin, J. Jay, and O. Parriaux, “Compact diffractive interferometric displacement sensor in reflection,” *Precis. Eng.* **26**(1), 1–6 (2002) [doi:10.1016/S0141-6359(01)00081-2].
- [34] A. F. Kurtz, S. Ramanujan, and X.-D. Mi, “Wire grid polarizer,” US PATENT 6532111 (2003).
- [35] M. T. Gale, K. Knop, and R. H. Morf, “Zero-order diffractive microstructures for security applications,” *Proc. Spie* **1210**, 83–89 (1990) [doi:10.1117/12.17917].
- [36] G. Lecamp and M. Sarrant-Foresti, “Réseau comprenant des sous-reseaux à blocs de motifs diffusant la lumière,” EP2353038 B1.
- [37] P. H. Guering, L. Menez, and J. P. Mulet, “Ensemble de sous-reseaux diffusant la lumière,” EP2142948 A1.

# Chapitre 2 : Fabrication des réseaux de diffraction – Etat de l’art

Le Chapitre 1 a mis en avant l’importance des micro/nanostructurations dans les cellules photovoltaïques. Il s’agit à présent d’étudier leur fabrication. Plus particulièrement, différentes technologies seront détaillées : les méthodes d’écriture directe par faisceau de particules, la réplique de motifs à partir d’un motif mère et les techniques de lithographie interférométrique. Chacune de ces méthodes dispose de ses avantages et inconvénients, qui seront expliqués dans les paragraphes suivants. Le but de la thèse étant la fabrication de réseaux sur des grandes surfaces, les réseaux seront réalisés par une méthode qui sera plus particulièrement détaillée en fin de chapitre : la lithographie interférométrique dynamique par masque de phase.

## 1. Historique

Les premiers réseaux de diffraction étaient produits en utilisant deux vis, parallèles l’une à l’autre et de pas très fin ( $<0,01\text{mm}$ ) comme l’illustre la Figure 26. Un fil était alors enroulé autour des vis. Une fois scellée à la cire, la partie arrière de ce bobinage était coupée de manière à obtenir une seule trame définissant le réseau de diffraction [1].

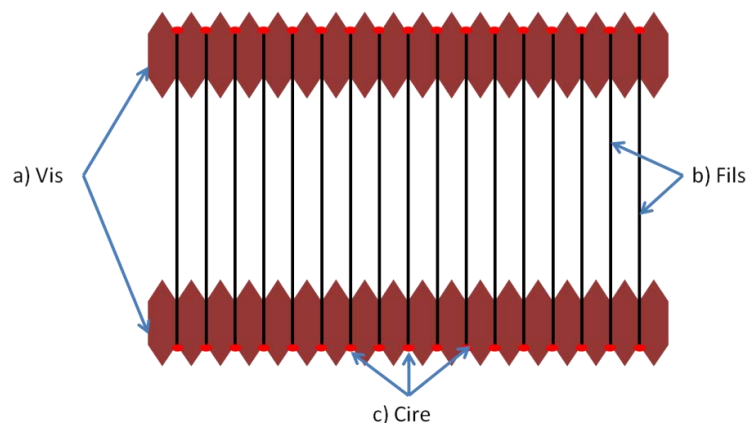


Figure 26 : Schéma d’un réseau de diffraction proche de ceux créés au XIX<sup>e</sup> siècle : deux vis (a) étaient entourées d’un fil (b) scellé à la cire (c).

Plus tard, les réseaux furent taillés dans des films métalliques déposés par évaporation sur un substrat, en utilisant des pointes diamant se déplaçant le long d’une règle comme illustré sur la Figure 27.

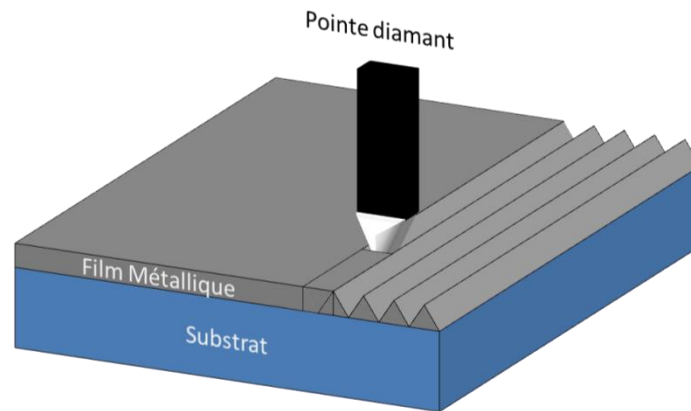


Figure 27 : Fabrication directe de réseaux de diffraction. La pointe trace des sillons dans un film métallique.

Ces réseaux furent les premiers dédiés à la commercialisation. Ces systèmes permettent toujours de fabriquer des réseaux de très grande dimension et de très haute qualité avec des périodes de l’ordre du micromètre. Cependant, cette technique reste très dépendante des conditions environnementales telles que le taux d’humidité, la pression et la température. L’écriture par pointe diamant atteint sa limite lorsque la période des réseaux produits s’approche du micromètre. Ainsi, d’autres techniques, notamment optiques, présentées ci-après, ont été développées pour pallier à ce manque de précision pour les périodes submicrométriques : l’écriture directe, les technologies de réplique, l’holographie et enfin l’écriture par masque de phase.

## 2. Ecriture directe

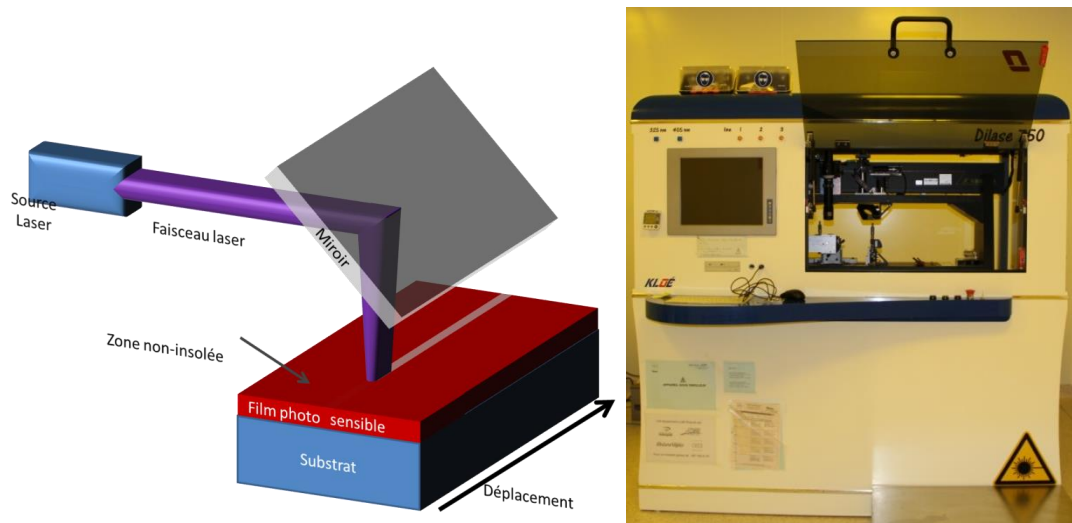
Le principe de l’écriture directe est le même que celui utilisé avec les pointes diamant : il s’agit d’écrire ligne par ligne un motif sur un substrat. Les nouvelles méthodes d’écriture directe regroupent plusieurs techniques qui sont basées sur l’interaction entre un faisceau de particules et un film sensible à ces particules. Les films utilisés peuvent être faits de résines organiques ou sol-gel.

On distingue deux grands types de technologies : l’écriture directe par faisceau laser et l’écriture par faisceau d’électrons.

### 2.1. Lithographie par laser

La lithographie par laser (laser beam lithography) est basée sur l’utilisation d’un substrat, le plus souvent du verre ou du silicium, recouvert d’une résine photosensible à une certaine longueur d’onde. On utilise un faisceau laser pour insoler et former des motifs dans cette résine (Figure 28).

Suivant les technologies utilisées, la résine subit des recuits puis est gravée dans un développeur chimique révélant le motif. Celui-ci peut être utilisé en l’état ou servir de masque pour une gravure ultérieure du motif dans le substrat.



**Figure 28 : Schéma de l’écriture laser directe (gauche). Un faisceau laser insole une résine déposée sur un substrat mobile. Photographie d’un équipement d’écriture directe (Dilase 750, Kloeé).**

L’avantage de cette technologie est de pouvoir écrire des réseaux très rapidement (1300 mm<sup>2</sup>/min) sur de grandes dimensions (~m<sup>2</sup>). En revanche les définitions qu’il est possible d’atteindre descendent difficilement en dessous de 0,6 μm car elles sont limitées par i) la taille du faisceau et ii) la diffraction associée à la longueur d’onde utilisée. De plus, il est très complexe, voire impossible, de combiner les vitesses d’écriture très rapides avec cette dimension de faisceau. On utilise le plus souvent des rayons ultraviolets (UV) pour réduire la limite de diffraction et améliorer la définition.

Cette technologie est disponible commercialement auprès de divers fabricants tels que Heidelberg [2], Micronic [3] ou Kloeé [4], dont une des machines, la Dilase 750, a été utilisée au cours de cette thèse.

## 2.2. Lithographie par faisceau d’électrons

La technologie de lithographie par faisceau d’électrons (e-beam lithography, EBL) est basée sur le même procédé que l’écriture laser, à la différence près que le faisceau utilisé est électronique et non plus constitué de photons. Cette technique utilise la longueur d’onde des électrons, plus faible encore que celle des rayons de l’extrême UV, repoussant ainsi les limites de la diffraction. Le faisceau est donc plus précisément focalisé (~2,5 nm). La Figure 29 illustre un réseau de diffraction bidimensionnel fait par e-beam.

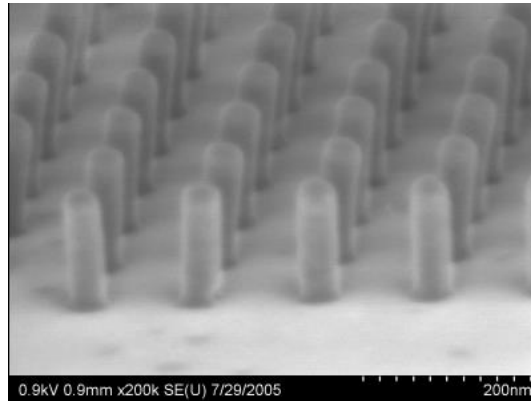


Figure 29 : Réseau de plots de 50nm lithographié par EBL dans une résine ma-N 2403 [5].

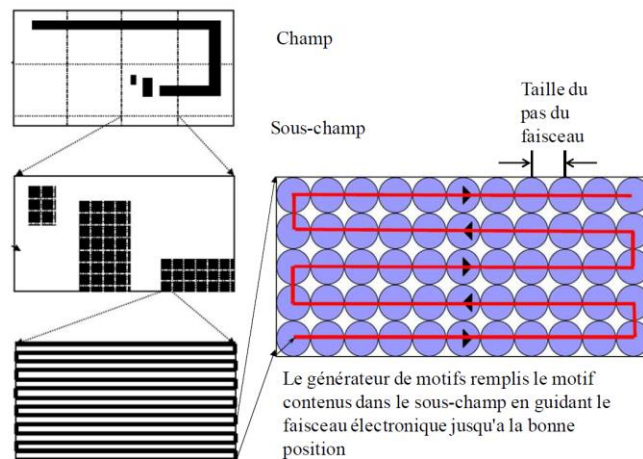
Les électrons n’agissent pas de la même manière que la lumière dans une couche électro-sensible : ils sont diffusés dans le matériau et forment une poire d’interaction qui pénètre sur quelques microns dans la couche. Ceci a pour effet de ne pas rendre l’insolation homogène mais très dépendante de l’accélération des électrons dont dépend la poire d’interaction.

Ainsi, pour fabriquer une machine de lithographie e-beam, il faut utiliser un faisceau d’électrons focalisés. C’est pourquoi des Microscopes Electroniques à Balayage (MEB) ont d’abord été modifiés pour être adaptés à un tel usage (Figure 30).



Figure 30 : Photographie d’une machine de lithographie e-beam [5].

La position de l’échantillon étant cruciale à cette échelle, les déplacements de la platine sont extrêmement précis, aussi bien dans le plan de l’échantillon que dans celui du faisceau d’électrons. Pour écrire, le faisceau électronique est amené au dessus de la zone à insoler et est focalisé sur la surface. Une lentille magnétique est utilisée pour dévier le faisceau et parcourir la surface de manière à produire le motif souhaité. L’écriture est souvent réalisée « point par point » comme le montre la Figure 31.



**Figure 31 : Schéma représentant la façon dont sont tracés les motifs dans une machine d'écriture par faisceau électronique [6].**

L'EBL dépend de nombreux paramètres tels que la forme du faisceau, l'énergie du faisceau d'électrons, la résine utilisée, etc... [6,7]. Des structures allant jusqu'à 3 nm ont pu être produites [8]. L'EBL peut aussi être utilisée pour projeter un masque sur un substrat [9]. L'inconvénient de ce type de système est d'être limité par la taille du substrat, celui-ci ne pouvant atteindre que 30x30 centimètres carrés. De plus la méthode d'insolation limite aussi la vitesse d'écriture [10]. Cela peut amener des problèmes de raccordement entre les différents champs, interdisant ainsi la production de structures très petites sur de grandes dimension, même si les avancées technologiques les ont largement limités (~100 nm). Ainsi l'environnement de tels équipements associés à des vitesses d'écriture relativement faibles conduisent à des coûts de fabrication élevés.

### 3. Technologies de réplification

Pour fabriquer des réseaux de diffraction à grandes échelles, de nombreux systèmes utilisent le principe d'un tampon : les technologies de réplification. Ces technologies sont présentes dans l'industrie depuis les débuts de la micro-électronique. Elles ont permis de faire des économies d'échelle dans la production des composants dont les procédés de fabrication et les matériaux sont onéreux, rendant accessibles à tous ces technologies. Elles sont basées sur la réplification en grande série d'un motif préalablement réalisé, souvent par lithographie optique ou e-beam. Les deux technologies les plus utilisées sont le « step and repeat » et le « roll to roll ».

#### 3.1. Step and repeat

Le « step and repeat » est un procédé industriel permettant de produire à la chaîne des motifs identiques sur de grandes surfaces. Il est utilisé, notamment en microélectronique, pour former de nombreux motifs dans des résines, qui seront ensuite gravées. Cette technique fonctionne à la manière

d’un tampon : un masque mère du motif que l’on souhaite créer est fabriqué et son image est transférée optiquement (ou par impression directe) sur un substrat recouvert de résine [7].

En mode emboutissage (Figure 32 a), le masque est pressé sur une résine molle de manière à inscrire le motif. La stabilisation de la résine molle est faite par chauffage, ce qui va accélérer la polymérisation, ou par photo-polymérisation au moyen de rayons UV. Cette méthode est aussi appelée « embossing ». La Nano Imprint Lithography (NIL), aussi appelée Hot-Embossing, est une technique très proche de l’emboutissage [11,12]. On utilise un masque mère avec des motifs à imprimer de taille nanométrique. Le motif est alors transféré une première fois sur un substrat souple en PDMS qui servira de masque fille (négatif) pour la production par NIL. Le masque de PDMS est appliqué, sous une forte pression (50-130 bar), en contact avec une résine thermoplastique qui remplit les interstices [7]. La résine est ensuite polymérisée par insolation à travers le PDMS. Cette technique est cependant difficile à mettre en œuvre sur des substrats de grande dimension, même si elle permet d’atteindre des périodes de réseau très faible (de l’ordre de quelques dizaines de nanomètre) et avec un bon rapport d’aspect. De plus, la durée de vie du masque reste très limitée.

La voie optique peut être également utilisée pour répliquer les motifs du masque. En mode proximité (Figure 32 b)), le masque (dit d’amplitude) présentant des zones opaques aux UV (généralement du Chrome) est approché de la résine sans nécessairement entrer en contact avec elle (même si cela peut être nécessaire pour prévenir des effets de diffraction). La résine est alors insolée par des rayons UV, révélant un contraste de polymérisation entre zones insolées ou non. Cette technique de lithographie optique est aussi utilisée en intercalant une lentille entre le masque et la résine (Figure 32 c). On réduit ainsi la taille des motifs du masque projetés sur la résine. On utilise également des longueurs d’onde dans l’extrême UV pour réduire les phénomènes de diffraction.

Cette technique permet d’écrire sur des grandes surfaces mais présente des difficultés dans le raccordement des différentes zones modelées les unes à la suite des autres, lorsque l’objectif est d’étendre encore plus la taille des surfaces gravées.

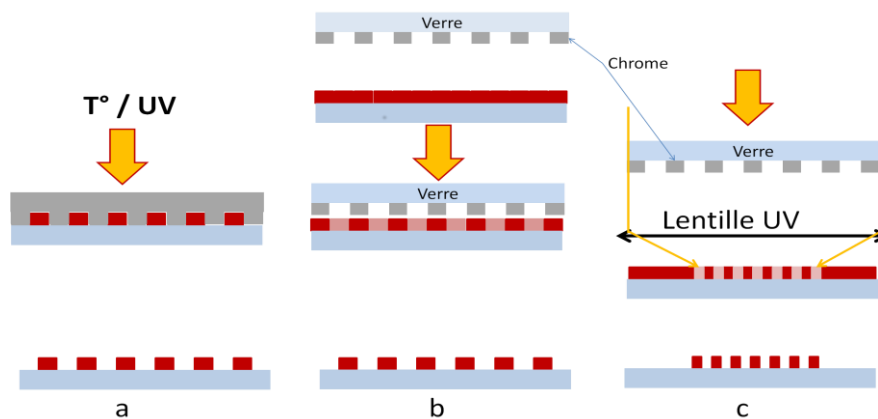


Figure 32 : Techniques de réplification en mode emboutissage (a) et en lithographie optique (b,c).

### 3.2. Roll to roll

Cette technique est l’une des plus utilisées dans l’industrie dans la mesure où elle permet de structurer rapidement de très grandes surfaces de produits. Un motif est gravé sur un film de nickel placé sur un cylindre [13] qui, une fois en rotation, va transférer le motif en l’imprimant dans une résine photo- ou thermo-polymérisable comme l’illustre la Figure 33. Les motifs peuvent ensuite être recouverts par des matériaux inorganiques (métal, oxyde, nitrures) dont les propriétés sont plus intéressantes que celles des polymères organiques.

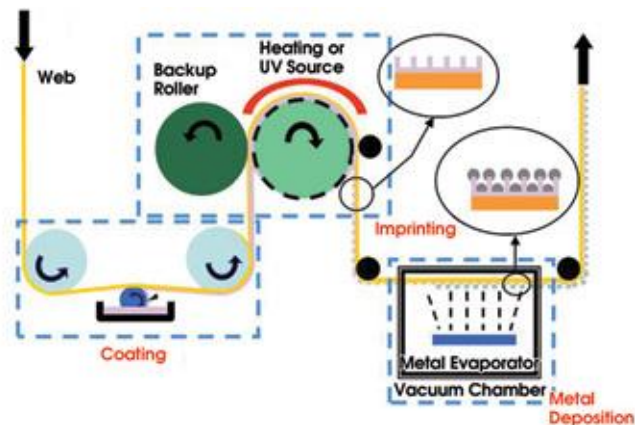


Figure 33 : Schéma d’un procédé industriel Roll to Roll. Un film souple est recouvert d’un film de résine puis embouti par le rouleau pour former les structures [14].

Ce procédé est compatible avec l’utilisation de substrats souples et très flexibles et il permet d’obtenir un grand volume de réseaux très rapidement et à moindre coût, tout en maintenant une dimension de période très faible (jusqu’à 200 nm). On retrouve en particulier cette technique dans l’industrie de fabrication des hologrammes (sécurité, décoration, etc.). Le motif initial est souvent réalisé par écriture directe ou par lithographie interférentielle.

## 4. Holographie ou lithographie interférométrique

Les technologies précédentes impliquent forcément un contact entre le masque et le substrat. A l’inverse, l’holographie, ou lithographie interférométrique (IL), permet une gravure sans contact direct. Ainsi, les procédés holographiques font intervenir des phénomènes d’interférence entre des faisceaux laser. Deux méthodes pour utiliser les interférences peuvent être utilisées et sont présentées ci-après : le mode statique et le mode dynamique.

### 4.1. Méthode statique

La méthode holographique est apparue commercialement à la fin des années 1960, même si son principe avait été testé dès 1901 par Aimé Cotton et perfectionné par Gabor et Michelson. Cependant, à cette époque ni les sources de lumière cohérente ni les surfaces photosensibles à faible



granulométrie n’étaient disponibles pour les scientifiques. Ce n’est qu’avec l’apparition des lasers et des premières résines photo-sensibles que cette technologie a pu être développée [15].

Cette technique est basée sur le principe d’interférence de deux ondes lumineuses monochromatiques, également polarisées et cohérentes. Lorsque les fronts d’ondes de ces deux ondes se recouvrent, des franges d’interférence apparaissent sous la forme d’une alternance de zones sombres et lumineuses (franges d’interférence) dont le profil d’intensité peut être parfaitement sinusoïdal dans le cas où seules deux ondes interfèrent, comme illustré sur la Figure 34.

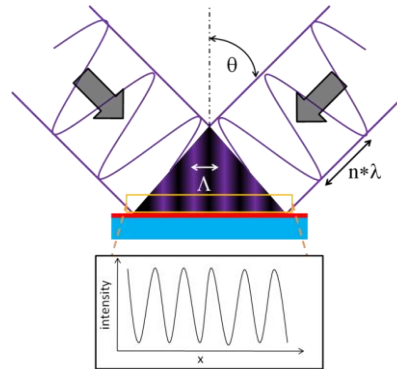


Figure 34 : Figure d’interférence produite par deux faisceaux cohérents.

Deux franges sont séparées par la distance (interfrange) :

$$p = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad [2.1]$$

Où  $\lambda$  est la longueur d’onde du laser,  $\theta$  l’angle d’incidence et  $p$  la période des franges. La taille limite sera ainsi  $\lambda/2$ . En fonction de l’angle d’incidence des faisceaux, on peut donc atteindre une multitude de périodes, sans changer le dispositif.

Lorsque les deux faisceaux interférant sont collimatés, les franges produites seront parallèles (Figure 35 a), et si ils sont divergents, les franges seront hyperboliques (Figure 35 b).

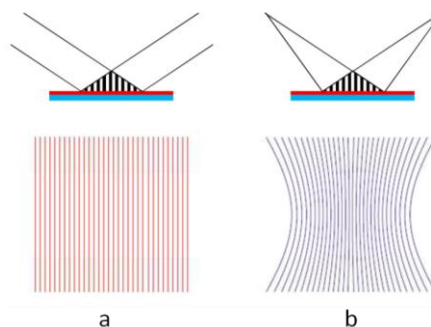


Figure 35 : Figures d’interférence pour des faisceaux collimatés (à gauche) et divergents (à droite). Les faisceaux collimatés forment des franges parallèles alors que les faisceaux divergents forment des franges hyperboliques.

De même que pour l’écriture directe, des résines photosensibles permettent d’enregistrer le motif produit par l’interférogramme. Selon que la résine est positive ou négative, seules les parties sombres ou lumineuses de l’interférogramme seront visibles sur l’échantillon après son développement. L’interférogramme étant sinusoïdal, le profil transféré sur la résine le sera aussi. Cependant en se plaçant dans une gamme de dose où la relation entre la dose et la réponse de la résine n’est pas linéaire, on peut obtenir des motifs de forme carrée.

Le contraste représente la différence entre le maximum et le minimum d’intensité de l’interférogramme. Si le contraste n’est pas de 100%, les zones sombres de l’interférogramme présenteront une intensité lumineuse non nulle qui insolera elle aussi la résine et réduira la différence de hauteur entre le sommet des lignes du réseau et le bas des creux du réseau final. On peut ainsi faire varier les contrastes définis par C :

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad [2.2]$$

Où  $I_{max}$  et  $I_{min}$  sont respectivement le maximum et le minimum d’intensité des franges.

Cette technique présente l’avantage de pouvoir produire en une seule fois un grand nombre de lignes, à l’inverse de l’écriture directe. Il est aussi possible d’écrire sur de grandes surfaces en élargissant les faisceaux incidents et, en tournant les substrats ou en utilisant plus de deux faisceaux, il est possible d’écrire des motifs bi- voire tridimensionnels [16].

L’IL nécessite néanmoins l’utilisation d’optiques adaptées pour la fabrication de réseaux de grande dimension, à savoir des optiques de grande taille et polies de façon parfaitement homogène (Figure 36). De plus, comme l’intensité lumineuse est répartie sur une grande surface, un temps d’exposition plus long de la résine sera nécessaire pour de grandes surfaces, ainsi qu’un éclairage plus homogène.

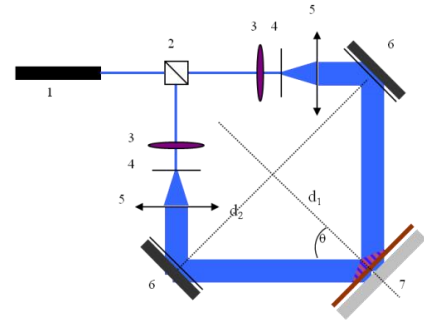
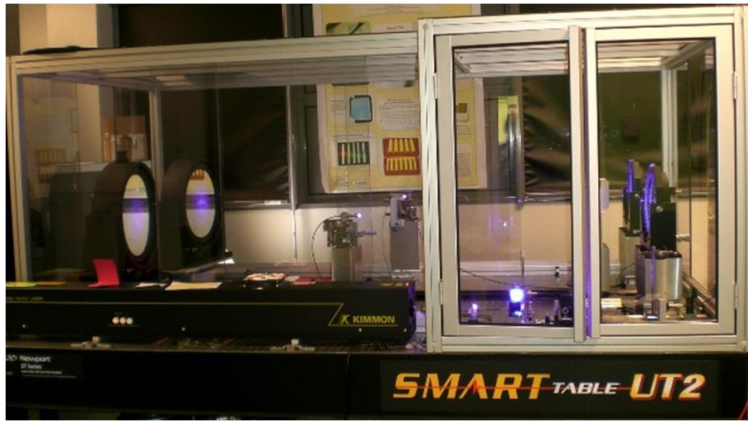


Figure 36 : Banc d’holographie au Laboratoire Hubert Curien (gauche). Le faisceau incident (1) est séparé (2) en deux faisceaux qui passent au travers d’un diaphragme (3) puis sont élargis (4) et collimatés (5) avant d’être renvoyés (6) sur une cible (7).

#### 4.2. Méthode Dynamique

Pour insoler de plus grandes surfaces, il est aussi possible d’utiliser la lithographie interférométrique de manière dynamique, comme l’ont démontré M. Schattenburg et al. avec le nano-ruler au MIT de Boston [17–20]. Nommée Scanning Beam Interference Lithography (SBIL), cette technique utilise un substrat mobile recouvert d’une résine photosensible se déplaçant sous l’interférogramme produit par deux faisceaux lasers. Ainsi l’insolation se fait par « piste » à la dimension du motif d’interférence comme le montrent la Figure 37 (Parallel Scanning) et la Figure 38a. Dans le cas du Doppler Scanning, l’insolation se fait par une succession de flash et de déplacement en insolant ainsi plusieurs fois chaque ligne du réseau.

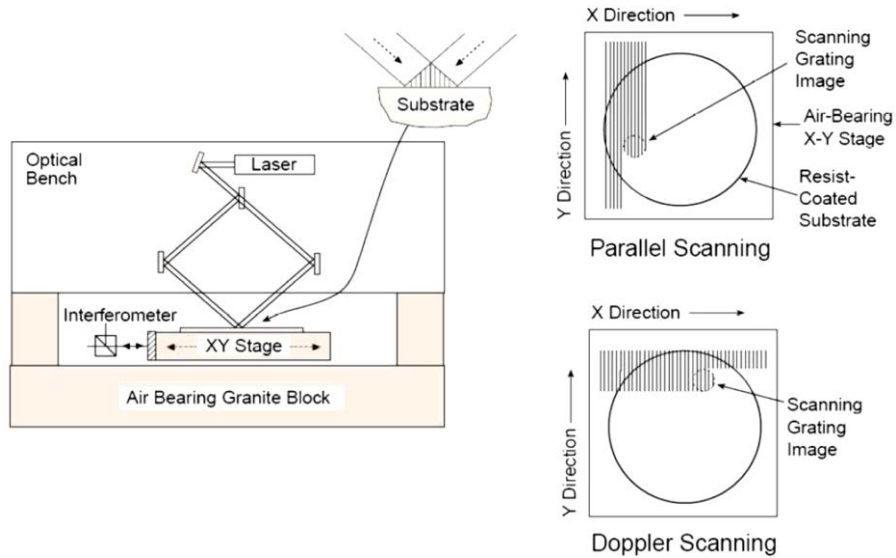
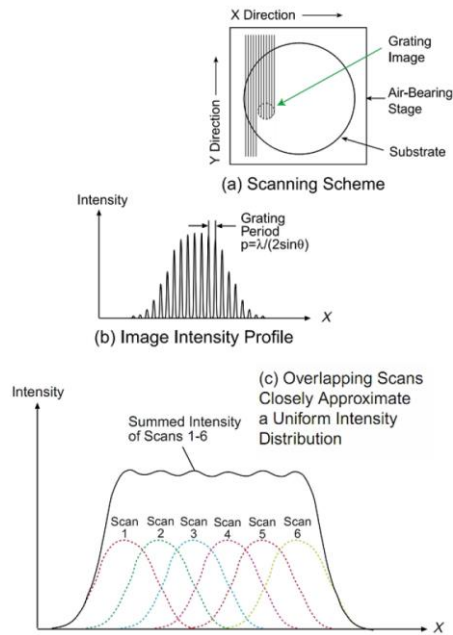


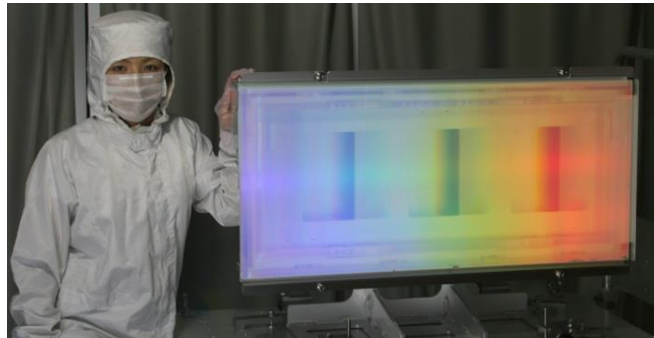
Figure 37 : Ecriture de pistes de réseaux par SBIL [19].

Le déplacement du substrat doit être maîtrisé très précisément pour permettre le recouvrement parfait de chaque piste et ainsi éviter les erreurs de raccordement. Du fait de la forme globalement gaussienne du faisceau, illustrée sur la Figure 38b, les pistes écrites une par une tendent vers un profil lui aussi gaussien. C’est pourquoi elles se recouvrent partiellement comme illustré sur la Figure 38c. Ainsi le profil global de la zone insolée présente une forme plus proche d’un carré, grâce à la superposition des gaussiennes (Figure 38c).



**Figure 38 : Stratégie d’écriture à partir d’un faisceau Gaussien. La piste est tracée en superposant partiellement les différents passages de manière à obtenir un profil d’intensité globalement carré [19].**

Comparée à une insolation statique, cette technique présente l’avantage de pouvoir écrire sur de longues distances en se passant de l’utilisation de grands miroirs nécessaires à l’insolation de grandes surfaces. Grâce à cette technique, il est possible d’écrire sur des surfaces atteignant jusqu’à 93 cm x 60 cm tout en gardant une vitesse industriellement viable et des périodes submicrométriques [21]. La Figure 39 montre un réseau de diffraction de grande dimension fabriqué par SBIL.



**Figure 39 : Réseau de diffraction de 91cm x 42cm réalisés par SBIL à l’institut pour l’ingénierie laser de l’université d’Osaka [22].**

## 5. Ecriture par masque de phase

### 5.1. Procédé de Lithographie Interférométrique Dynamique par masque de phase

Afin d’éviter d’utiliser deux faisceaux incidents et ainsi gagner en compacité d’appareillage, une autre méthode dynamique peut encore être envisagée : l’écriture par masque de phase. Cette méthode a donné naissance au concept de Lithographie Interférométrique Dynamique (LID), mis au point sur un banc mobile au Laboratoire Hubert Curien (LabHC), et qui a fait l’objet de deux thèses antérieures. Ce procédé s’inspire du principe de l’holographie à deux faisceaux, où deux faisceaux venant d’une même source cohérente sont séparés et déphasés pour qu’ils interfèrent entre eux lorsqu’ils se recombinaient. Dans le cas de la LID, un faisceau incident unique est utilisé et il est séparé en deux ou plusieurs faisceaux par l’intermédiaire d’un masque de phase (utilisation d’un réseau de diffraction en transmission). De la même manière que les faisceaux séparés en lithographie holographique, les ordres de diffraction transmis se recouvrent sous le masque et produisent un motif d’interférences (ou interférogramme) caractérisé par des franges d’intensité lumineuse, comme l’illustre la Figure 40. C’est cet interférogramme qui sera utilisé par la suite pour insoler les films photosensibles. Ainsi, contrairement au procédé holographique, la LID permet de recombinaire des faisceaux déphasés sur de très courtes distances, et donc d’utiliser un dispositif compact. La période du motif d’interférence dépend principalement de la période du masque de phase comme cela est décrit dans les paragraphes suivants. On ne peut donc atteindre qu’une période avec un masque et une source laser, contrairement à la lithographie holographique.

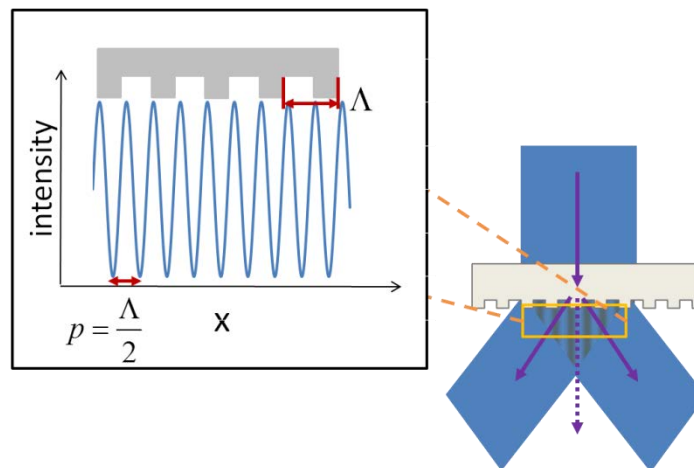


Figure 40 : Principe de la lithographie interférométrique par masque de phase.

La zone de recouvrement des ordres diffractés sous le masque est relativement faible (typiquement quelques centaines de microns), puisqu’elle dépend de la section transverse du faisceau incident et de l’angle des ordres diffractés. Ainsi en s’éloignant du masque, la dimension de

l’interférogramme sera réduite tout en augmentant la taille globale de la zone insolée. C’est pourquoi le substrat doit être rapproché au plus près du masque pour que la taille du motif d’interférence soit optimisée. Toutefois, le motif d’interférence tend à se déformer lorsque le substrat est positionné trop près du masque et le motif n’est plus exploitable. Ainsi le masque ne peut être mis directement en contact avec le substrat.

## 5.2. Conception d’un masque de phase

Le masque de phase est généralement optimisé pour maximiser l’intensité des ordres de diffraction selon une polarisation fixée, TE ou TM. Il peut aussi être optimisé indépendamment de la polarisation mais l’efficacité des ordres des ordres diffractés sera plus faible. Un masque de phase dit monolithique consiste en un réseau de diffraction gravé dans un substrat, transparent à la longueur d’onde de travail. Contrairement à un masque d’amplitude, le masque de phase va modifier la phase des ordres transmis et non l’amplitude de l’onde transmise. Dans notre cas, le masque peut être illuminé par un faisceau laser de deux façons : en incidence normale ou en incidence de Littrow (voir Chapitre 1), produisant des ordres de diffraction qui vont se recouvrir juste en dessous du masque. Ces ordres vont interférer entre eux et produire un interférogramme avec un motif de franges périodiques. Le design du masque est une étape cruciale puisqu’il conditionne la période du motif, la modulation des franges d’interférence, l’angle de diffraction, ainsi que la longueur d’onde à utiliser.

Idéalement, en incidence normale, seuls les ordres +/- 1 doivent interférer. Ainsi, pour une longueur d'onde du laser utilisé  $\lambda_0$  et pour un réseau de diffraction de période  $\Lambda_g$ , l'angle des ordres de diffraction +/- 1, pour une interférence à deux ondes, est donné par:

$$\theta_d = \sin^{-1} \frac{\lambda_0}{\Lambda_g} \quad [2.3]$$

Or, la période de l’interférogramme est contrôlée par l’angle entre les deux faisceaux interférant. Ainsi, l'angle nécessaire pour produire un interférogramme de période  $p$  est donné par:

$$\theta_I = \sin^{-1} \frac{\lambda_0}{2p} \quad [2.4]$$

Les ordres diffractés avec un angle  $\theta_d$  doivent interférer avec un angle  $\theta_I$  pour produire un interférogramme de période  $p$ . On a donc comme condition  $\theta_I = \theta_d$ . En utilisant les équations [2.3] et [2.4], il vient alors :

$$\theta_d = \sin^{-1} \frac{\lambda_0}{\Lambda_g} = \sin^{-1} \frac{\lambda_0}{2p} = \theta_I \quad [2.5]$$

$$\sin \theta_d = \frac{\lambda_0}{\Lambda_g} = \frac{\lambda_0}{2p} = \sin \theta_I \quad [2.6]$$

On obtient alors la période de l’interférogramme en incidence normale en fonction de la période du réseau de diffraction utilisé:

$$p = \frac{\Lambda_g}{2} \quad [2.7]$$

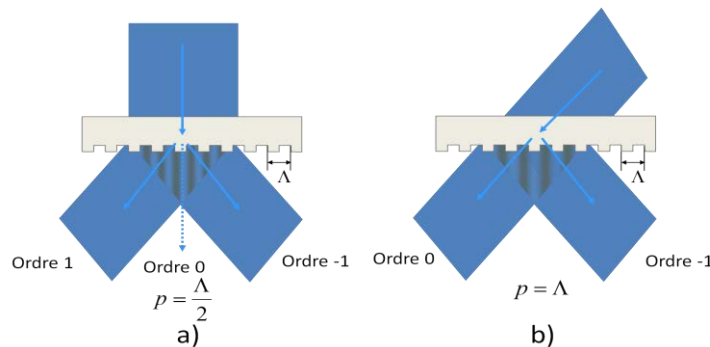
On utilise le même raisonnement pour l’incidence de Littrow. Rappelons que pour cette incidence, ce sont les ordres 0 et -1 qui interfèrent. L’ordre -1 est diffracté avec un angle donné par:

$$\theta_L = \sin^{-1} \frac{\lambda_0}{2\Lambda_g} \quad [2.8]$$

La condition d’interférence devient dans ce cas  $\theta_L = \theta_d$ . En remplaçant alors l’équation [2.3] par l’équation [2.8] dans l’équation [2.5] et en suivant le même calcul que précédemment on obtient:

$$p = \Lambda_g \quad [2.9]$$

Ainsi, un masque de phase permet de produire des motifs dont la périodicité est directement liée à la période du masque, et non pas à la longueur d’onde d’exposition, d’où une insolation achromatique. La Figure 41 illustre le principe de l’insolation interférométrique. Dans un cas idéal, le masque doit être conçu de manière à optimiser les ordres +/- 1 en incidence normale (ou 0/-1 en incidence de Littrow) et éteindre tous les autres ordres. La présence d’ordres parasites conduit à une modulation du motif d’interférence en fonction de la distance au masque. Sous incidence normale le masque de phase de période  $\Lambda$  produit un interférogramme de période  $p = \Lambda/2$ , comme l’illustre la Figure 41 (a). Sous incidence de Littrow le masque de phase de période  $\Lambda$  produit un interférogramme de période  $p = \Lambda$ , comme l’illustre la Figure 41 (b). Dans les deux cas d’incidence, le motif est utilisé pour écrire plusieurs lignes du réseau en une seule fois sur le film en étant toutefois limité par le diamètre du faisceau.



**Figure 41 : Masque de phase en incidence normale (a) et en incidence de Littrow (b). Le faisceau laser incident est diffracté par le masque de phase et les ordres de diffraction transmis interfèrent dans la zone de recouvrement.**

Certains développements utilisent même des masques de phase à 3 réseaux de diffraction, ce qui permet d’atteindre n’importe quelle période [23,24]. Comme l’illustre la Figure 42, le masque est



composé d’un réseau  $G_1$  de période  $\Lambda_1$  et de deux autres réseaux  $G_2$  de période identique  $\Lambda_2$ . Le faisceau incident va être séparé en deux ordres de diffraction par  $G_1$  qui vont être guidés par réflexion totale interne vers les réseaux  $G_2$ . Ces réseaux  $G_2$  vont ensuite diffracter les faisceaux de manière à ce qu’ils se croisent sous le masque en produisant un interférogamme dont la période  $p$  est fonction de  $\Lambda_1$  et  $\Lambda_2$  :

$$\frac{1}{p} = 2 \left( \frac{1}{\Lambda_2} - \frac{1}{\Lambda_1} \right) \quad [2.10]$$

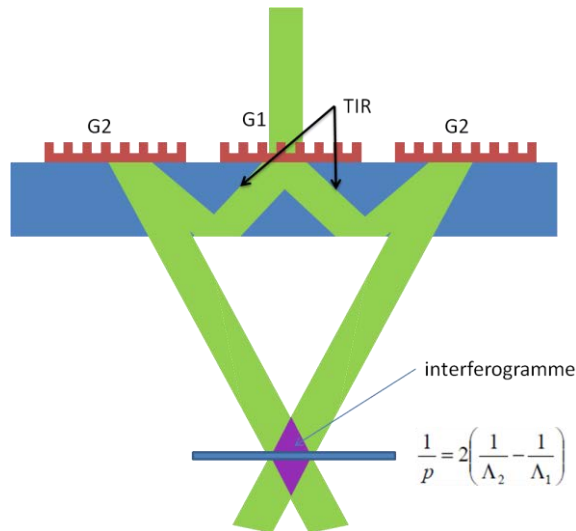


Figure 42 : Illustration d’un masque de phase à 3 réseaux.

Ces configurations permettent d’atteindre toutes les tailles de période, mais il est parfois difficile de s’affranchir de certains ordres de diffraction parasites qui produisent des modulations indésirables sur les figures d’interférences générées à travers les masques.

Dans tous les cas, il est important de noter que cette technique est achromatique, puisque la période des franges  $p$  ne dépend que de la période du masque de phase

### 5.3. Stratégies d’écriture

Avec un masque de phase, particulièrement souple d’utilisation, deux techniques d’écriture au vol peuvent être utilisées : l’une continue, l’autre modulée.

#### 5.3.1. Écriture continue

Dans ce cas, il s’agit d’utiliser les maxima de l’interférogramme comme autant de faisceaux pour une écriture directe linéaire. Le réseau de diffraction est donc éclairé de façon continue, le substrat photosensible se déplaçant en dessous. Le masque est ici positionné avec les lignes du réseau parfaitement parallèles au déplacement (Figure 43 a). Le nombre de lignes de réseau écrites est déterminé par le rapport entre la taille du faisceau d’exposition et la période de l’interférogramme. La

longueur de ces lignes ne sera limitée que par la taille du substrat ou la course des platines de déplacement.

### 5.3.2. Ecriture par insolation modulée en intensité

Le masque est positionné avec les lignes du réseau parfaitement normales au déplacement (Figure 43 b). Dans cette configuration, le banc se déplace toujours à une vitesse fixe, mais le laser est modulé temporellement à la fréquence qui correspond à un déplacement d’une période de réseau, de manière à ce que les franges de l’interférogramme n’insolent le substrat qu’une fois toutes les périodes pendant un temps très court. Chaque ligne du réseau produit est ainsi insolée un très grand nombre de fois par une dose très faible. On produit par cette méthode un très grand nombre de lignes de réseau de longueur fixée par la taille du faisceau servant à insoler.

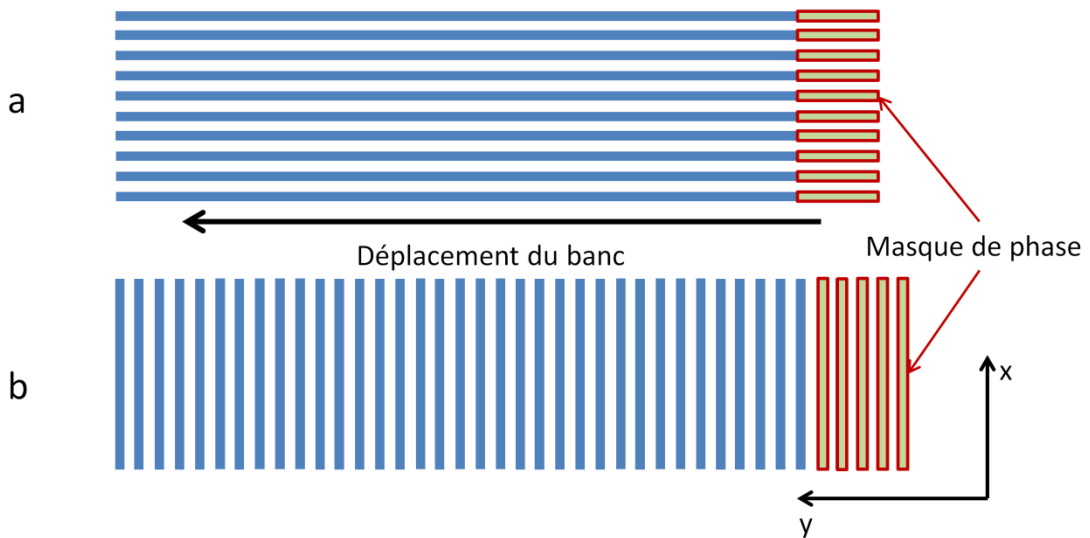


Figure 43 : Stratégies d’écriture : Ecriture continue (a) et pas-à-pas (b).

### 5.4. Tolérances

Pour les deux stratégies d’écriture décrites ci-dessus, il est nécessaire que le mouvement du substrat suive une trajectoire parfaitement rectiligne et que les erreurs de déplacement soient minimisées et toujours très inférieures à la largeur des traits de réseau inscrits. La période des réseaux de diffraction fabriqués par LID étant de quelques centaines de nanomètres, les contraintes liées aux alignements et aux interférences mécaniques sont donc nombreuses : les vibrations mécaniques lors du déplacement, le parallélisme entre le masque de phase et l’échantillon, l’alignement entre les lignes du réseau et la direction de déplacement du banc et donc les angles de lacet, de roulis et de tangage (Figure 44). Des réglages fins permettent d’améliorer le contraste de l’interférogramme, de conserver une période optimale et d’obtenir des réseaux de bonne qualité. Ces tolérances ont été établies dans les thèses d’Emilie Gamet [25] et de P. Müller [26]. Les mesures effectuées par interférométrie sur le banc du LabHC ont conduit aux spécifications résumées dans le Tableau 1.

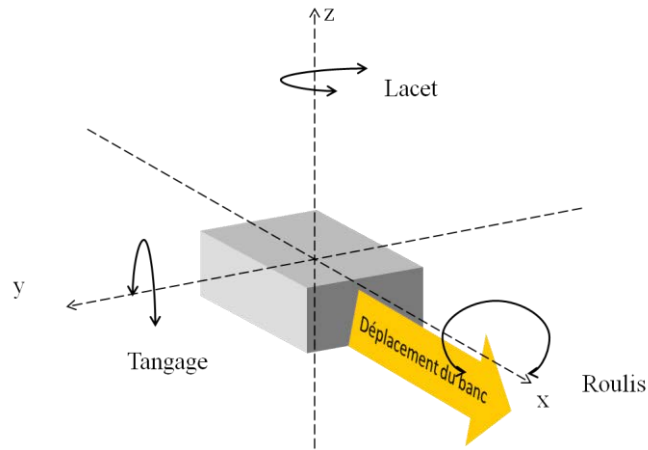


Figure 44 : Axe de rotations de l’objet.

	Tangage	Lacet	Bruit mécanique
<b>mrad</b>	0,003	0,04	25 nm+/- 5 nm
<b>arcsec</b>	6	8	Marche avant

Tableau 1 : Spécifications du Banc du LabHC quant au tangage, lacet et bruit mécanique.

#### 5.4.1. Tolérance Mécanique

Lors du déplacement, les moteurs produisent des vibrations, très dépendantes de la vitesse de translation. Selon l’équipement utilisé, ces variations sont plus ou moins présentes. Sur le banc du LabHC, utilisé en début de thèse, le moteur entraîne une vis sans fin : les frottements entre la vis et le pas de vis présent sur le chariot de déplacement sont donc importants et entraînent des vibrations au niveau du banc en mouvement. Le frottement crée des vibrations qui sont transmises à l’échantillon lors du déplacement. La vis et le pas de vis sont alors huilés pour réduire ce frottement. Si des mesures ont montrées que les vibrations étaient réduites pour des vitesses en dessous de 83  $\mu\text{m/s}$ , des essais ont montré que, pour des vitesses inférieures à 10  $\mu\text{m/s}$ , le banc avançait par saccades qui se répercutent sur le motif écrit sur le film. Sur le Dilase 750, appareillage industriel utilisé dans la suite de la thèse après avoir fait l’objet d’un transfert de technologie, l’équipement est posé sur une dalle anti vibration réduisant considérablement les défauts liés au bâtiment. De plus, le déplacement du marbre sur des barres métalliques, grâce à l’entraînement par moteur linéaire, est particulièrement fluide et ne montre aucune saccade que ce soit à très faible (7  $\mu\text{m/s}$ ) ou grande vitesse (3 mm/s).

### 5.4.2. Alignement du faisceau

Un point critique dans le montage LID est l’angle entre le masque et le film à insoler. Le masque de phase et le substrat doivent ainsi être disposés parallèlement, de manière à éviter que des franges de coin d’air n’apparaissent (Figure 45). Ces franges peuvent moduler l’intensité de la ligne laser et produire des surmodulations macroscopiques durant l’écriture.

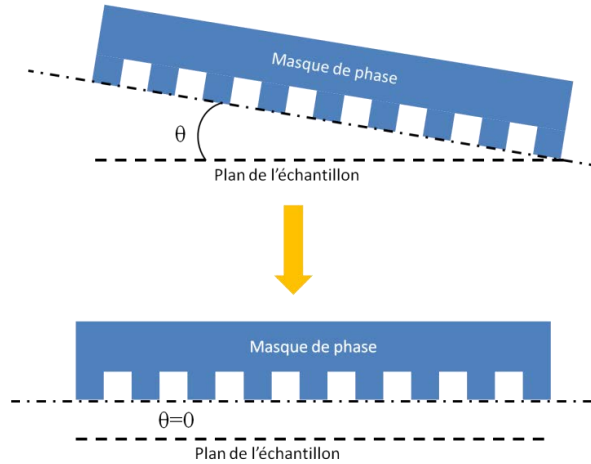


Figure 45 : Schéma d’un masque de phase présentant un angle  $\theta$  par rapport à l’horizontale de l’échantillon.

Pour éviter ce phénomène, le masque et le substrat sont alignés parallèlement grâce à un laser He-Ne émettant à 633 nm. Le faisceau laser, d’environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, est étendu sur une dimension de l’ordre du cm et envoyé sur le réseau de diffraction du masque lui-même rapproché de l’échantillon. Le faisceau traverse le masque et est réfléchi sur les différentes interfaces et par l’échantillon. Ces réflexions sont récupérées et alignées grâce aux molettes de « tilt » du porte masque de manière à voir les franges de Fresnel (Figure 46). L’intervalle entre les franges nous informe sur l’angle ; par exemple un intervalle de 6 mm est lié à un angle masque/échantillon de 50  $\mu\text{rad}$ . Le parallélisme peut être réglé en utilisant finement les molettes. Il faut atteindre la teinte plate, signe d’une période d’interfrange très grande et donc d’un angle entre masque et substrat qui tend vers 0°.

L’interfrange  $i$  est donné par :

$$i = \frac{\lambda}{2 \sin \theta \cos(\alpha + \theta)} \quad [2.11]$$

Où  $\lambda$  est la longueur d’onde du faisceau incident,  $\theta$  est l’angle par rapport à l’horizontal et  $\alpha$  son angle d’incidence. Cet interfrange doit être supérieur à la taille de la zone insolée pour que la surmodulation induite par les franges de coin d’air ne soit pas observable.

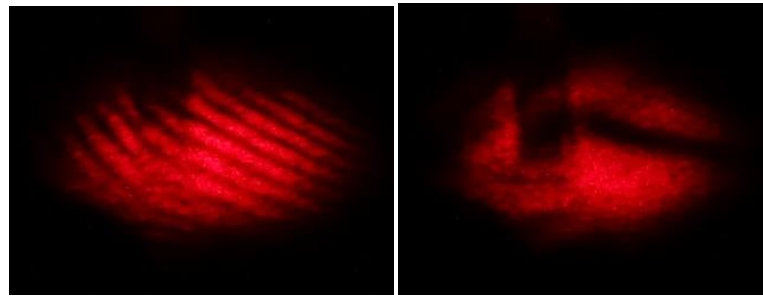


Figure 46 : Figure d’interférence entre le masque et le substrat lorsqu’ils ne sont pas parallèles (gauche) et lorsqu’ils le sont (droite).

### 5.4.3. Orientation du masque

Dans le cas de l’écriture continue, pour obtenir un interférogramme parfait, le déplacement du banc et les lignes du réseau doivent être parfaitement alignés. Le contraste de l’interférogramme est défini par la différence entre le maximum et le minimum en intensité de l’interférogramme. Ce contraste peut être réduit en orientant le masque conformément au déplacement du banc. L’angle formé par les lignes du réseau et la direction de déplacement du banc, appelé angle de lacet, doit être le plus faible possible (Figure 47).

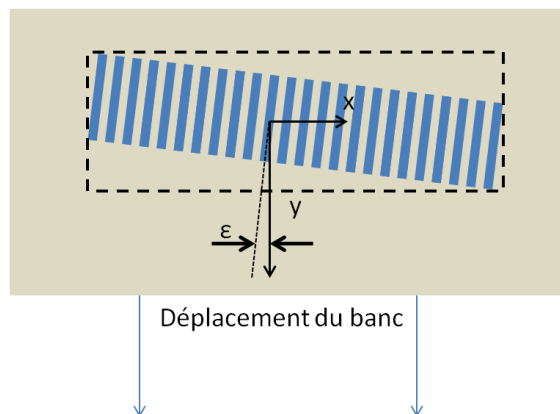


Figure 47 : Schéma d’un masque de phase présentant une rotation d’angle  $\varepsilon$  par rapport à la direction de déplacement du banc.

Une variation d’angle de quelques milliradians est suffisante pour causer une baisse du contraste de l’interférogramme [26]. Une première estimation de la limite de cet angle peut être donné par :

$$\varepsilon \ll \Lambda/l \quad [2.12]$$

Où  $\varepsilon$  est l’angle,  $\Lambda$  est la période à écrire et  $l$  la largeur de la ligne laser. Dans notre cas,  $\Lambda=600$  nm, et  $l=325$   $\mu$ m. Ainsi, il faut que :

$$\varepsilon \ll 1,8 \text{ mrad} \quad [2.13]$$

En rajoutant une fente de 200  $\mu\text{m}$  de large à travers laquelle le faisceau doit passer, on obtient un angle de 3 mrad.

Pour une approche plus fine, des simulations effectuées pour un réseau de 650 nm de période et pour un faisceau de 400  $\mu\text{m}$  de large ont montré que l’angle devait être inférieur à 0,5 mrad pour que le contraste reste optimal (Figure 48).

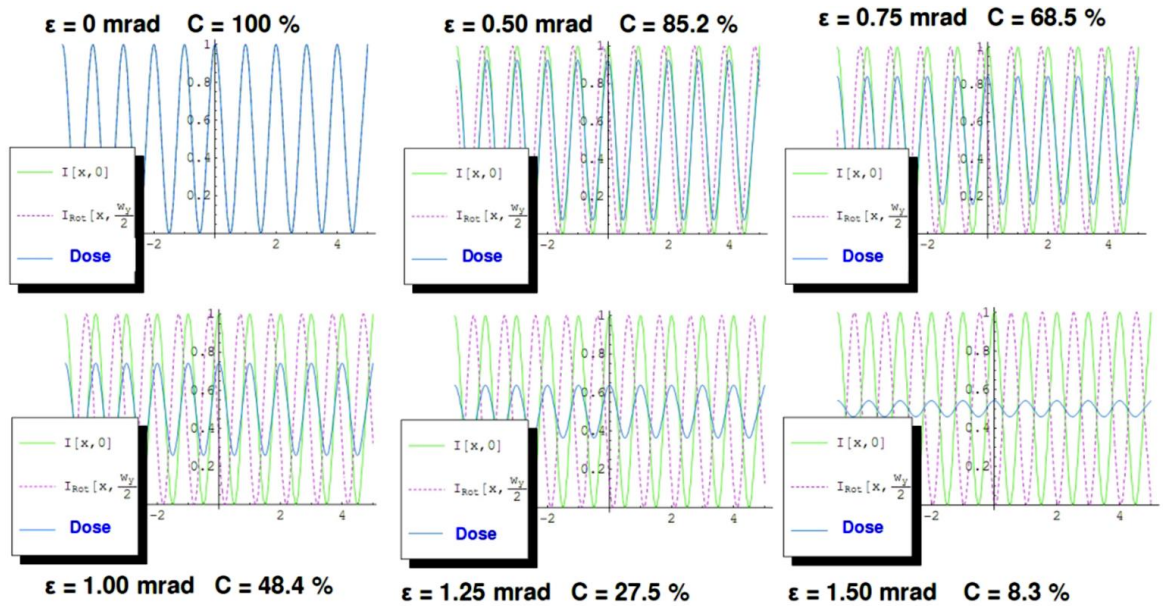


Figure 48 : Courbes de contraste de l’interférogramme en fonction de l’angle de rotation du masque [26] ( $I$  est l’intensité pour une rotation d’angle nul,  $I_{rot}$  est l’intensité pour une rotation d’angle  $\varepsilon$  et  $C$  le contraste).

La Figure 49 montre l’influence de la largeur de la ligne sur l’intensité du contraste de l’interférogramme. Plus la ligne est étroite, plus le contraste est élevé. L’angle  $\varepsilon$  doit donc être minimisé et il faut insoler avec une ligne la plus fine possible grâce à l’utilisation de fentes de quelques centaines de microns, sans toutefois perdre trop de puissance.

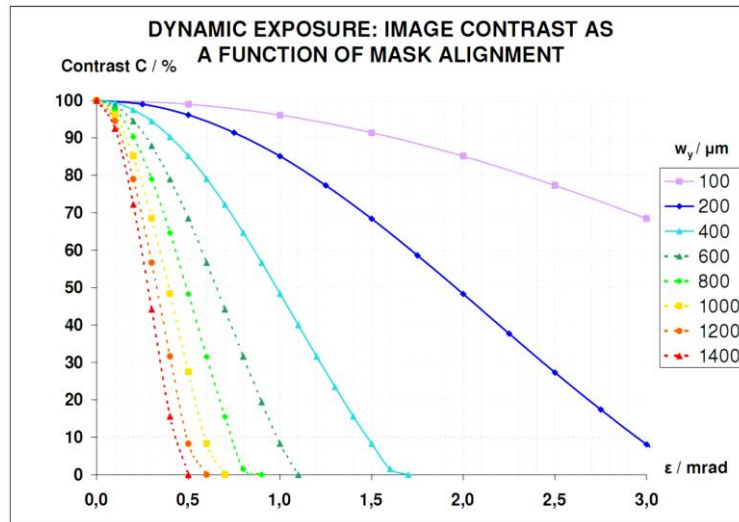


Figure 49 : Courbes de contraste de l’interférogramme en fonction de la largeur de la ligne [26].

L’angle de lacet doit donc être réduit. Pour cela, il faut aligner deux points du masque de phase séparés de plusieurs centimètres, ici des croix d’alignement situées aux angles du masque, avec un point fixe du banc, la mire. La précision dans la direction du déplacement doit être très fine pour obtenir l’angle le plus faible possible. Lorsque les trois points sont parfaitement alignés, l’angle de lacet est optimisé.

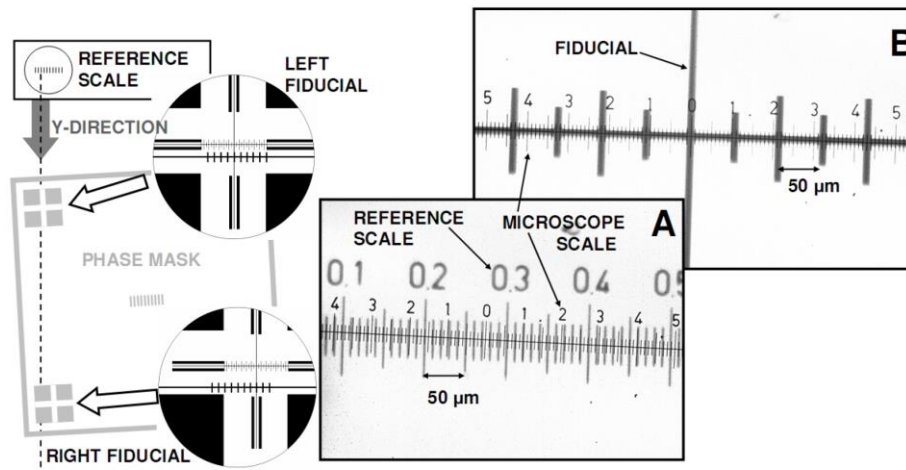


Figure 50 : Alignement du masque au moyen de croix d’alignement et d’une mire.

Un système d’alignement est donc utilisé : il est basé sur l’alignement de croix chromées, séparées de 8 cm, positionnées aux angles du masque de phase avec une mire d’un millimètre graduée tout les 10  $\mu\text{m}$ , comme illustré sur la Figure 50. Cet alignement permet d’obtenir 0,125 mrad de précision sur l’angle.

La mire est positionnée sur le marbre et maintenue en position grâce par exemple à un système d’aspiration. Elle est placée juste en dessous d’une des croix d’alignement du masque, relativement proche en hauteur. Grâce à une caméra USB munie d’un objectif de microscope avec un réglelet interne, on visualise la croix d’alignement et la mire en faisant la mise au point à différents niveaux. La mire est centrée avec la croix d’alignement (position A) en utilisant le réglelet de l’objectif et en déplaçant le banc finement. La mire est ensuite déplacée sous la deuxième croix d’alignement (translation dans une seule direction). La position de la mire avec la deuxième croix (position B) est comparée par le même moyen que précédemment. Si la position est différente, le masque est alors tourné grâce à la platine de rotation sur lequel il repose, de manière à ce que la moitié de la distance entre les positions A et B soit parcourue. L’opération est répétée autant de fois que nécessaire pour que la mire et les croix se trouvent bien superposées à la même graduation des deux côtés. La précision de la mesure va jusqu’à une graduation du réglelet du microscope, soit 10  $\mu\text{m}$ . La précision obtenue peut aller jusqu’à une graduation soit un angle de :

$$\theta = \tan^{-1} \frac{0,01}{85} = 0,125 \text{ mrad} \quad [2.14]$$

Un angle de lacet très faible peut ainsi être obtenu, conformément à ce qui est nécessaire pour avoir un contraste optimal.

## 6. Conclusion

Il apparait que la fabrication des réseaux de diffraction est soumise à un certain nombre de contraintes, rendant leur production pour le moins complexe. En effet, rares sont les méthodes permettant d’allier la rapidité, la flexibilité d’exécution et la haute définition des motifs conduisant à des réseaux de bonne qualité en terme de cohérence spatiale. Ainsi les méthodes d’écriture directe permettent d’inscrire des motifs variés en jouant sur les paramètres de faisceau, mais ne permettent pas des vitesses élevées pour une faible dimension de motifs. En ce qui concerne les méthodes de répliquations, elles permettent d’obtenir de grands volumes de réseaux de bonne qualité mais sont dépendantes de masques mères réduisant leur flexibilité, comme pour le roll to roll, ou sont limitées en taille en raison de problèmes de raccordement comme pour le NIL ou la lithographie optique. Finalement, seules les techniques holographiques semblent pouvoir rassembler les avantages cités plus haut sans les inconvénients intrinsèques à ces techniques.

La technologie LID a été choisie pour cette thèse car elle permet d’écrire de grands réseaux de diffraction simplement. Elle joint la flexibilité des masques de phase à la rapidité de l’écriture directe. En revanche les conditions de déplacement imposent des tolérances très faibles sur les différents degrés de liberté du banc et du masque de phase. Avec la conception du masque de phase, ces conditions sont les principales limitations de la LID. Cette technologie, adaptée du savoir-faire du



laboratoire Hubert Curien, a fait l’objet d’un transfert de technologie durant cette thèse qui est présenté dans le Chapitre 5.

## Bibliographie

- [1] C. Palmer and E. Loewen, *Diffraction grating Handbook*, 6th ed., Newport, New York (1995).
- [2] “Heidelberg - Startpage,” <<http://www.heidelberg.com/www/html/en/startpage>> (7 January 2013).
- [3] “Micronic Mydata - Micronic Mydata,” <<http://www.micronic.se/>> (7 January 2013).
- [4] “KLOE - Société de photonique développant des solutions optiques,” *Kloe Co.*, <<http://www.kloe.fr/index.php>> (14 March 2013).
- [5] “Laboratoire de Photonique et de Nanostructures,” *Lab. Photonique Nanostructures*, <<http://www.lpn.cnrs.fr/fr/Commun/>> (18 April 2013).
- [6] A. Jugenssur, “Nanowriter- E-beam lithography system 5000+.” <[http://www.physics.utoronto.ca/~djervis/pub/Presentations/EBLtraining\\_Setnotes2.pdf](http://www.physics.utoronto.ca/~djervis/pub/Presentations/EBLtraining_Setnotes2.pdf)> (15 september 2013)
- [7] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides, “New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques,” *Chem. Rev.* **105**(4), 1171–1196 (2005) [doi:10.1021/cr030076o].
- [8] D. R. S. Cumming, S. Thoms, S. P. Beaumont, and J. M. R. Weaver, “Fabrication of 3 nm wires using 100 keV electron beam lithography and poly(methyl methacrylate) resist,” *Appl. Phys. Lett.* **68**(3), 322–324 (1996) [doi:doi:10.1063/1.116073].
- [9] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, and F. Faupel, “Advances in Top-Down and Bottom-Up Surface Nanofabrication: Techniques, Applications & Future Prospects,” *Adv. Colloid Interface Sci.* **170**(1–2), 2–27 (2012) [doi:10.1016/j.cis.2011.11.001].
- [10] A. N. Broers, A. C. F. Hoole, and J. M. Ryan, “Electron beam lithography—Resolution limits,” *Microelectron. Eng.* **32**(1–4), 131–142 (1996) [doi:10.1016/0167-9317(95)00368-1].
- [11] A. Cattoni, E. Cambril, D. Decanini, G. Faini, and A. M. Haghiri-Gosnet, “Soft UV-NIL at 20 nm scale using flexible bi-layer stamp casted on HSQ master mold,” *Microelectron. Eng.* **87**(5–8), 1015–1018 (2010) [doi:10.1016/j.mee.2009.11.106].
- [12] J. Chen, J. Shi, A. Cattoni, D. Decanini, Z. Liu, Y. Chen, and A.-M. Haghiri-Gosnet, “A versatile pattern inversion process based on thermal and soft UV nanoimprint lithography techniques,” *Microelectron. Eng.* **87**(5–8), 899–903 (2010) [doi:10.1016/j.mee.2009.12.012].
- [13] M. T. Gale, “Replication techniques for diffractive optical elements,” *Microelectron. Eng.* **34**(3–4), 321–339 (1997) [doi:10.1016/S0167-9317(97)00189-5].
- [14] S. H. Ahn and L. J. Guo, “High-Speed Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography on Flexible Plastic Substrates,” *Adv. Mater.* **20**(11), 2044–2049 (2008) [doi:10.1002/adma.200702650].
- [15] L. Mashev and S. Tonchev, “Formation of holographic diffraction gratings in photoresist,” *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **26**(3), 143–149 (1981) [doi:10.1007/BF00614748].
- [16] A. Rodriguez, M. Echeverría, M. Ellman, N. Perez, Y. K. Verevkin, C. S. Peng, T. Berthou, Z. Wang, I. Ayerdi, et al., “Laser interference lithography for nanoscale structuring of materials: From laboratory to industry,” *Microelectron. Eng.* **86**(4-6), 937–940 (2009) [doi:10.1016/j.mee.2008.12.043].
- [17] C. G. Chen, R. K. Heilmann, C. Joo, P. T. Konkola, G. S. Pati, and M. L. Schattenburg, “Beam alignment for scanning beam interference lithography,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **20**(6), 3071 (2002) [doi:10.1116/1.1523402].
- [18] R. K. Heilmann, C. G. Chen, P. T. Konkola, and M. L. Schattenburg, “Dimensional metrology for nanometre-scale science and engineering: towards sub-nanometre accurate encoders,” *Nanotechnology* **15**(10), S504–S511 (2004) [doi:10.1088/0957-4484/15/10/002].
- [19] M. L. Schattenburg, C. H. Chang, R. K. Heilmann, Y. Zhao, P. Glenn, D. J. Smith, D. Chargin, and S. Ivanov, “Advanced interference lithography for nanomanufacturing,” presented at SPIE Conference on MOEMS-MEMS Micro & Nanofabrication 2006, Micromachining Technology for Micro-Optics and Nano-Optics IV (MF06), 23 2006, San Diego, CA, USA, SPIE.

- [20] G. S. Pati, R. K. Heilmann, P. T. Konkola, C. Joo, C. G. Chen, E. Murphy, and M. L. Schattenburg, “Generalized scanning beam interference lithography system for patterning gratings with variable period progressions,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **20**(6), 2617 (2002) [doi:10.1116/1.1520563].
- [21] Y. Bourgin, Y. Jourlin, O. Parriaux, A. Talneau, S. Tonchev, C. Veillas, P. Karvinen, N. Passilly, A. R. Md Zain, et al., “100 nm period grating by high-index phase-mask immersion lithography,” *Opt. Express* **18**(10), 10557–10566 (2010) [doi:10.1364/OE.18.010557].
- [22] T. Jitsuno, S. Motokoshi, T. Okamoto, T. Mikami, D. Smith, M. L. Schattenburg, H. Kitamura, H. Matsuo, T. Kawasaki, et al., “Development of 91 cm size gratings and mirrors for LEFX laser system,” *J. Phys. Conf. Ser.* **112**(3), 032002 (2008) [doi:10.1088/1742-6596/112/3/032002].
- [23] Y. Bourgin, S. Bakkali, Y. Jourlin, S. Tonchev, and O. Parriaux, “Monolithic double-grating phase mask for large-period highly coherent grating printing,” *Opt. Lett.* **34**(24), 3800–3802 (2009) [doi:10.1364/OL.34.003800].
- [24] Y. Bourgin, I. Vartiainen, Y. Jourlin, M. Kuittinen, F. Celle, S. Tonchev, O. Parriaux, and T. Niemi, “Three-grating monolithic phase-mask for the single-order writing of large-period gratings,” *J. Eur. Opt. Soc. Rapid Publ.* **6** (2011) [doi:10.2971/jeos.2011.11016s].
- [25] E. Gamet, “Ecriture au vol par masque de phase de grands réseaux de période submicronique,” Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint Etienne (2006).
- [26] P. Müller, “Design, Fabrication and Testing of a Long Grating Phase Mask,” Master Thesis, University of Freiburg (2008).

## **Chapitre 3 : Matériaux pour les réseaux :** **résines photosensibles**

Le chapitre 2 présentait les techniques de fabrication des réseaux et plus particulièrement celle utilisée lors de cette thèse : la lithographie interférométrique dynamique. Les techniques de lithographie doivent également être couplées à des matériaux adaptés visant à obtenir les motifs désirés. Les matériaux utilisés pour la LID sont très développés dans l'industrie de la microélectronique. Ce sont des résines photosensibles qui sont pour la plupart utilisées sous forme de films minces organiques. Mais des résines tout inorganiques ou hybrides organique/inorganique peuvent également être envisagées. La compréhension des phénomènes mis en œuvre dans l'utilisation de résines photosensibles permet l'optimisation des paramètres intervenant dans la fabrication des réseaux. Un des développements importants du travail de cette thèse a été l'optimisation d'une solution sol-gel photolysable pour la réalisation des réseaux de diffraction sur couches minces inorganiques en une seule étape de lithographie. Cette approche est incontestablement la plus appropriée pour l'application visée. En plus de réduire le nombre d'étapes technologiques pour la fabrication de structures diffractantes, les propriétés optiques d'une résine inorganique sont également intéressantes, notamment grâce à l'indice de réfraction qui peut être supérieur à 2. De plus, la tenue mécanique et chimique de couches inorganiques renforce leur intérêt pour des objectifs applicatifs.

Ce chapitre est tout d'abord dédié à l'explication des phénomènes physico-chimiques dans les résines, nécessaire à la fois à la compréhension et l'amélioration des techniques et outils utilisés au cours de la thèse pour former des réseaux de diffraction. Les films photosensibles, et surtout les résines photogravables, seront donc tout d'abord présentés en détails : les résines organiques (positives et négatives) et les résines sol-gel (hybrides et inorganiques). Ce sont des résines sol-gel inorganiques à base de  $\text{TiO}_2$  qui seront utilisées dans cette thèse. Ce composé est donc ensuite présenté rapidement sur la base des propriétés ayant justifié ce choix.

## 1. Résines photosensibles organiques

L'obtention de dispositifs microélectroniques nécessite de réaliser des motifs submicroniques dans des matériaux ou des couches minces actives par dépôts et gravures successives. Une étape intermédiaire permettant de réaliser ces motifs consiste à définir un masque, en général physique, permettant des gravures localisées. A cette fin, des polymères gravables ont été développés. Parmi ces matériaux, les résines photosensibles sont des acteurs de choix car elles sont capables de prendre la forme d'un motif auquel on les expose par un éclairage. Les étapes d'utilisation comprennent généralement le dépôt d'une résine sur la surface du substrat, des recuits, une insolation, un développement et enfin un délaquage ou « lift off » consistant à retirer la résine après gravure. Ces méthodes sont dites « top-down » c'est-à-dire qu'on obtient des objets de petite dimension en partant de matériaux massifs, par ablation successive de couches de matière. Les résines organiques sont des polymères organiques qui sont généralement réticulés ou partiellement photolysés et servent de masque ajouré devant protéger la couche inférieure d'une gravure ultérieure. Les résines organiques peuvent être de deux types : positive ou négative [1–3]. Le choix d'une résine photosensible se fait selon les dimensions caractéristiques visées (micrométriques, submicrométriques), les rapports d'aspects et les épaisseurs considérées. Elles sont généralement optimisées pour une longueur d'onde d'insolation donnée, souvent dans l'UV pour baisser la limite de diffraction et permettre des résolutions plus faibles.

### 1.1. Résines négatives

Les résines négatives sont des monomères ou des polymères photosensibles dont la réticulation est activée grâce à des radiations UV, jusqu'à ce qu'une réaction en chaîne se développe et stabilise complètement les zones insolées. Pour se faire, on peut citer par exemple un polyisoprène cyclisé en tant que monomère de base (Figure 51).

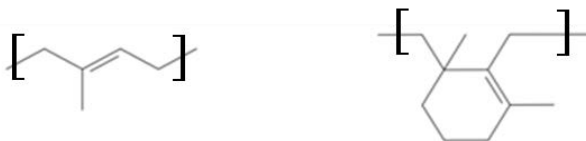


Figure 51 : Polymères servant à la formation de résines phénoliques (Poly-isoprène à gauche ( $C_5H_8$ ) et poly-cis-isoprène monocyclique ( $C_{10}H_{16}$ ) à droite) [1].

Ce monomère est ensuite mélangé avec un agent réticulant tel qu'un bis azoture, illustré sur la Figure 52, pour former un gel polymérique. La viscosité de ce gel est réduite par l'adjonction de solvants, seuls

ou en mélange, tels que le n-butyl acetate, le n-hexyl acétate et le butan-2-ol, permettant de déposer la résine plus facilement.

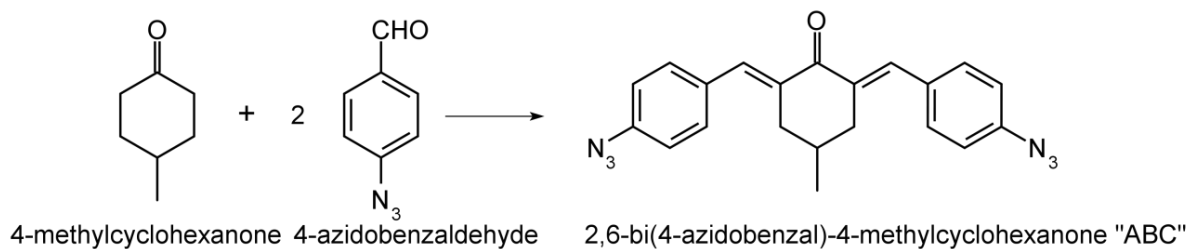


Figure 52 : Formation d'un bis azoture ABC [1].

L'agent réticulant doit être photosensible et thermiquement stable. La photosensibilité est apportée par les groupements azoture ( $N_3$ ) ou nitro ( $NO_2$ ) qui se décomposent sous action des UV ( $\lambda < 400$  nm), comme le présente la réaction de photolyse de la Figure 53.

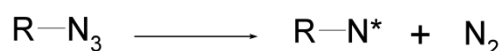


Figure 53 : Action des rayons ultraviolets sur des groupement azoture [1].

Le groupement  $R-N^*$  peut alors se lier avec des monomères ou des polymères possédant un groupement  $R-C-H$ , accélérant ainsi la réticulation. On forme ainsi un gel résistant au solvant. Les parties non insolées peuvent alors être dissoutes dans divers solvants tels que l'éthanol, l'hexane, le benzène, le toluène ou le chloroforme. Les solvants s'insinuent dans la couche, en la faisant éventuellement gonfler, et viennent dissoudre les chaînes non-réticulées. Le gonflement est préjudiciable dans la mesure où il peut, par exemple, faire se toucher et coller des structures qui auraient du rester éloignées. Il s'agit de l'inconvénient majeur des résines négatives car il limite la finesse des espaces gravables. La plupart du temps, une séquence de solvants est utilisée pour permettre la réversibilité du gonflement. Le solvant résiduel est finalement évaporé grâce à un traitement thermique.

## 1.2. Résines positives

Les résines positives sont également des résines polymériques mais, à l'inverse des résines négatives, ce sont les parties insolées qui sont ensuite dissoutes par le développeur. On peut citer par exemple les résines positives commerciales sont issues de composés phénoliques. Elles résultent de la polycondensation de formaldéhyde et de phénols substitués, réaction conduisant par exemple à la Bakélite (Figure 54).

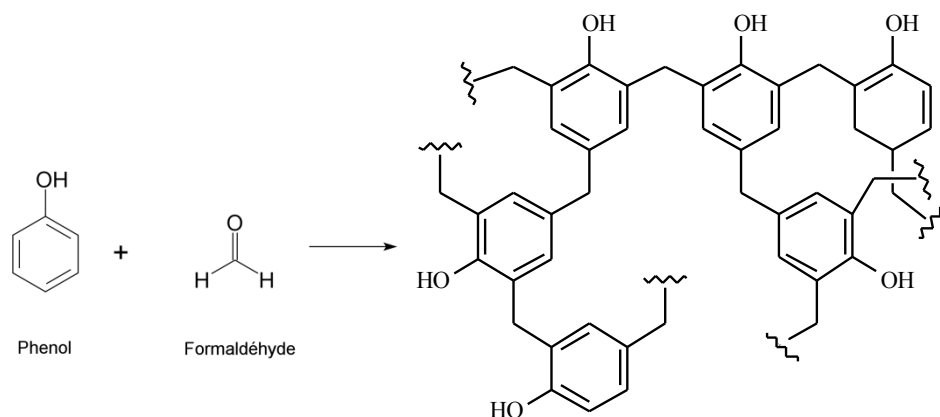


Figure 54 : Réaction de formation de la bakélite (milieu basique, solvant : xylène, à 250°C en Dean Stark) [2,3].

Les résines phénoliques photosensibles utilisées notamment dans le cadre de cette thèse, appelées Novolacs, sont obtenues en présence d'un catalyseur acide selon la réaction illustrée sur la Figure 55. Ces résines sont thermodurcissables, c'est-à-dire que la polymérisation est activée thermiquement et conduit à un objet rigide après recuit.

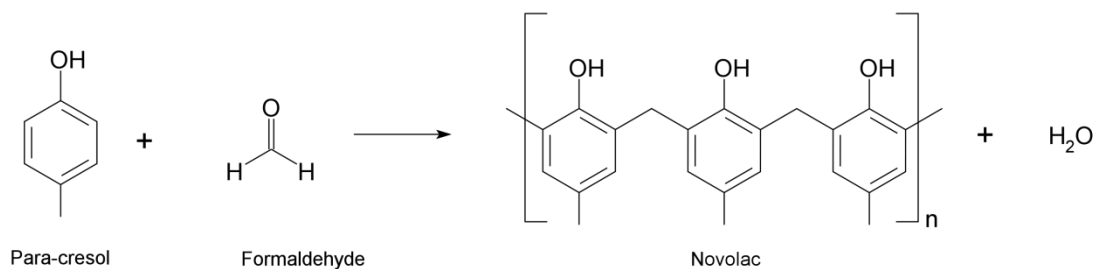


Figure 55 : Réaction de formation du Novolac (milieu basique, solvant : xylène, à 250°C) [2,3].

Grâce à leurs groupes alcools, les résines phénoliques et leur monomères sont hydrophiles et donc solubles dans des solutions aqueuses alcalines, comme la soude ou la potasse (formation de phénates). Ces résines ne sont pas intrinsèquement photosensibles mais le deviennent par ajout d'un composé photosensible comme la diazonaphtaquinone (DQ). Ce composé a toutefois pour effet de réduire très fortement la solubilité des résines dans les solutions aqueuses en réduisant leur hydrophilie. Mais cet effet est réversible car, lorsque la DQ est photolysée, elle redonne un comportement soluble à la résine. On peut ainsi obtenir un contraste de solubilité entre les zones insolées, hydrophiles et solubles, et les zones non insolées, hydrophobes et insolubles. Plus précisément, la DQ se décompose sous rayonnement UV en

acide indenique (ICA) (Figure 56), composé hydrophile qui augmente la solubilité de la résine. Un développeur alcalin adapté peut donc mouiller les parties insolées et les dissoudre. Ainsi, pour une résine Novolac à laquelle a été ajoutée de la DQ, la rendant donc insoluble dans les solutions alcalines, on crée un contraste de solubilité en photolysant la DQ par insolation sélective aux UV, formant ainsi de l'ICA et rendant les parties insolées de la couche soluble dans les solutions alcalines.

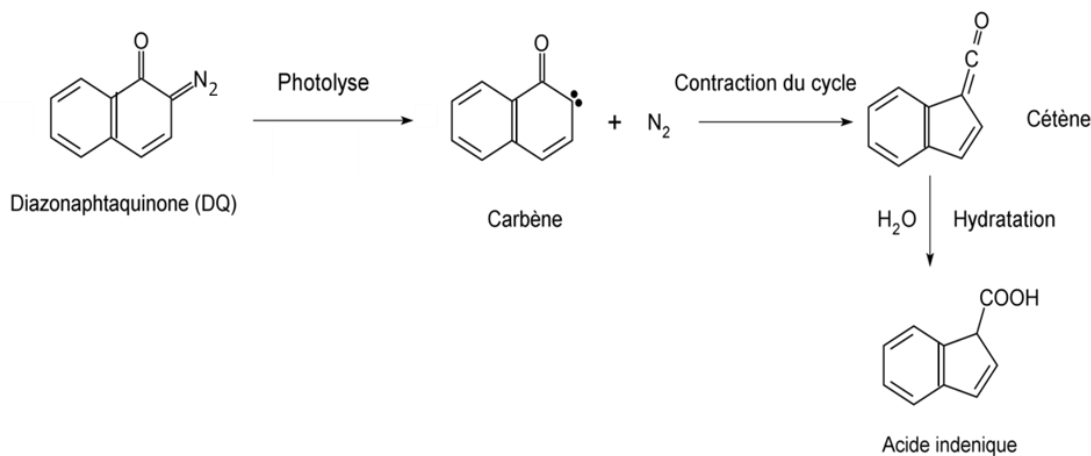
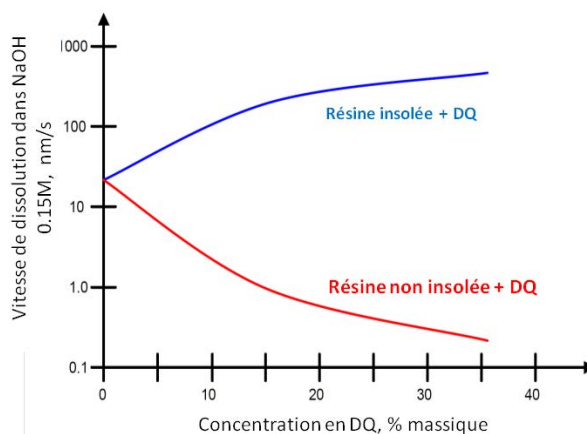


Figure 56 : Réaction de photolyse du DQ en acide indenique [2].

Ces effets sont illustrés dans la Figure 57 qui montre le taux de dissolution en fonction de la concentration en DQ dans la résine. La courbe bleue représente la résine insolée et la courbe rouge une résine non insolée. On voit que la résine insolée, donc hydrophile, se dissout très rapidement comparée à la résine non insolée, donc moins hydrophile. De plus, cette différence de comportement augmente avec la concentration en DQ. En effet, plus la concentration en DQ est importante, moins (plus) la couche non insolée (la couche insolée) est facile à dissoudre. Ainsi, la photolyse de la DQ a bien pour effet de régénérer la solubilité à la couche.





**Figure 57 : Taux de dissolution de la résine en fonction de la concentration en DQ, pour des résines insolées (bleu) et non insolées (rouge) [2].**

En outre, le composé photosensible nécessite :

- D'être (ou de devenir) transparent à la longueur d'onde de travail au fur et à mesure que l'insolation progresse afin d'insoler jusqu'au substrat ;
- Une compatibilité avec une résine « mère » ;
- Une certaine stabilité thermique de manière à ce que le composé ne soit pas détruit durant les procédés de recuit ;

Les résines de ce type ont un comportement non linéaire vis-à-vis de la dose d'insolation (l'énergie par unité de surface envoyée sous forme de photons pour insoler la résine) : il faut une dose minimum pour commencer à photolyser le composé photosensible et une faible augmentation de la dose suffit pour le photolyser entièrement. Ainsi ces résines permettent d'obtenir des profils de flancs de structure droits même lorsque le profil d'intensité de la lumière incidente ne l'est pas, i.e. on peut obtenir assez facilement des profils carrés et ce même avec un faisceau dont l'intensité est en forme de gaussienne. Ce comportement est illustré sur la Figure 58. La dose à appliquer est alors comprise entre la dose maximale pour laquelle la résine n'est plus dissoute et une dose légèrement inférieure selon l'épaisseur de résine que l'on souhaite obtenir.

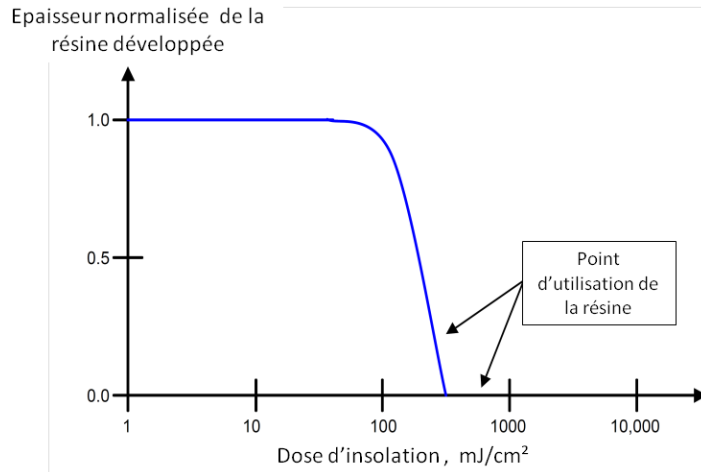


Figure 58 : Fonction de transfert d'une résine polymérique organique [2].

Des résines positives peuvent donc principalement composées de la résine phénolique de base, du composé photosensible et d'un solvant (n-butylacetate, xylène...) pour permettre une utilisation sous forme de films. De plus, peuvent rentrer dans la composition divers adjuvants, tels que des antioxydants, des exhausteurs de mouillabilité, des promoteurs d'adhésion, ou des colorants.

### 1.3. Avantages et inconvénients des résines organiques

Les résines organiques présentent l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre puisque bien connues de l'industrie des semiconducteurs. De plus, leur utilisation courante au sein de cette industrie en fait des matériaux à relativement bas prix. Elles permettent d'atteindre de grandes finesses de gravure, en particulier pour les résines positives qui sont aussi très résistantes aux gravures plasma. Les résines positives sont donc les plus utilisées. Elles permettent en effet de meilleures définitions puisque le mécanisme de développement n'induit pas de gonflement des zones insolées comme pour les résines négatives.

Néanmoins les indices de réfraction des résines organiques sont relativement faibles ( $\sim 1,6$ ), ce qui limite leur pouvoir diffractant, et leurs propriétés mécaniques et électriques (conduction) ne permettent pas leur utilisation en tant que matériaux stables pour des applications définies. Les résines organiques se dégradent également facilement dans le temps sous l'action de rayonnements UV. L'utilisation de ces résines se limite donc, la plupart du temps, à servir de masque de gravure et nécessite donc une étape de gravure supplémentaire pour reproduire le motif dans un substrat plus stable et présentant de meilleures propriétés, lequel servira de matériau final à l'objet formé. Enfin, l'utilisation de ces résines est

problématique car la plupart des composés mis en œuvre sont toxiques, voire cancérigènes (formaldéhyde, phénols).

## 2. Résines sol-gel

Les résines sol-gel sont basées sur la polymérisation de monomères inorganiques permettant d'obtenir des films partiellement ou totalement minéraux. Ces résines peuvent être fonctionnalisées pour obtenir des propriétés nouvelles et pallier ainsi aux inconvénients des résines organiques.

### 2.1. Principe du procédé sol-gel

#### 2.1.1. Le sol-gel, méthode de chimie douce

Le procédé sol gel est une méthode dite de chimie douce qui repose sur des mécanismes réactionnels contrôlés, prenant place en solution liquide et généralement à température ambiante. Ces mécanismes sont basés sur la transformation d'une solution liquide (sol) en un matériau solide (un gel sec appelé xérogel) via un processus de polymérisation inorganique. Le procédé présente un potentiel énorme car il peut conduire à des matériaux sous des formes extrêmement variées allant des nanoparticules aux verres massifs en passant par des films minces (Figure 59).

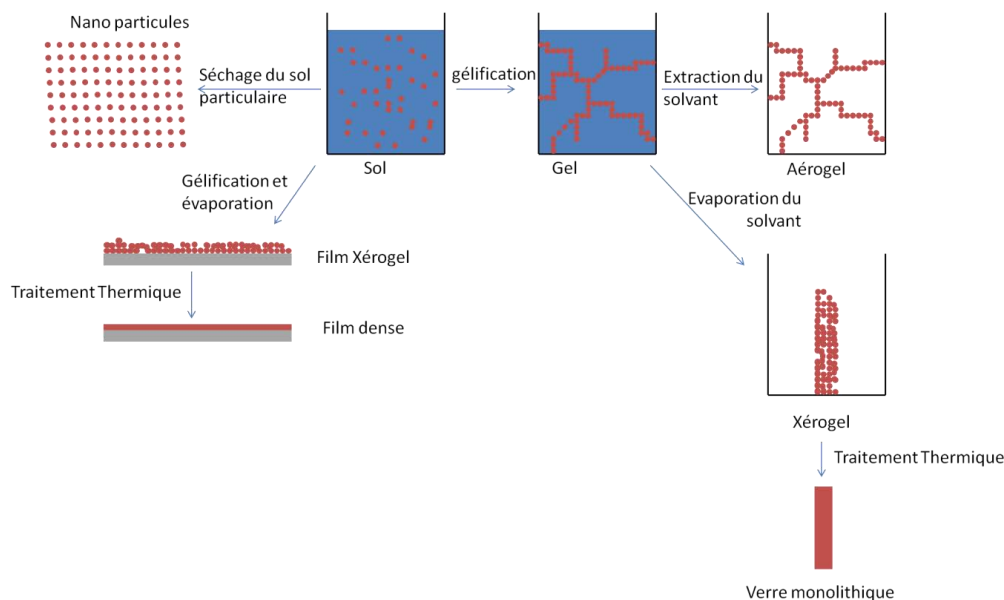


Figure 59 : Elaboration des matériaux par voie sol-gel.

La méthode sol-gel consiste à créer des polymères inorganiques à partir de précurseurs organométalliques, des alkoxydes dont les ligands seront des groupements alcool, ou plus rarement, à

partir de sels métalliques dont les ligands seront inorganiques (sulfates, chlorures, nitrates). Le TIPT (tétraisopropyl orthotitanate) de formule  $Ti(OC_3H_7)_4$  (Figure 60) a été utilisé comme précurseur alkoxyde au cours de ce travail.

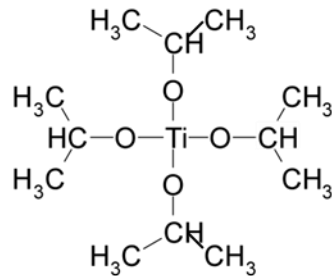


Figure 60 : Formule topologique du TIPT.

Le précurseur est mélangé à une solution composée d'un solvant organique (habituellement un alcool), d'eau, et généralement d'un catalyseur. Cette solution va se transformer en sol qui consiste en une suspension liquide d'espèces inorganiques dont la taille varie du nanomètre au micromètre. Si ces espèces sont composées de chaînes réticulées de type métal-oxygène-métal, le sol est qualifié de «sol polymérique», alors qu'un sol constitué de particules oxydes tridimensionnelle est appelé «sol particulaire».

La Figure 61 présente la transformation sol-gel d'une solution monomérique jusqu'à la formation d'un xérogel.

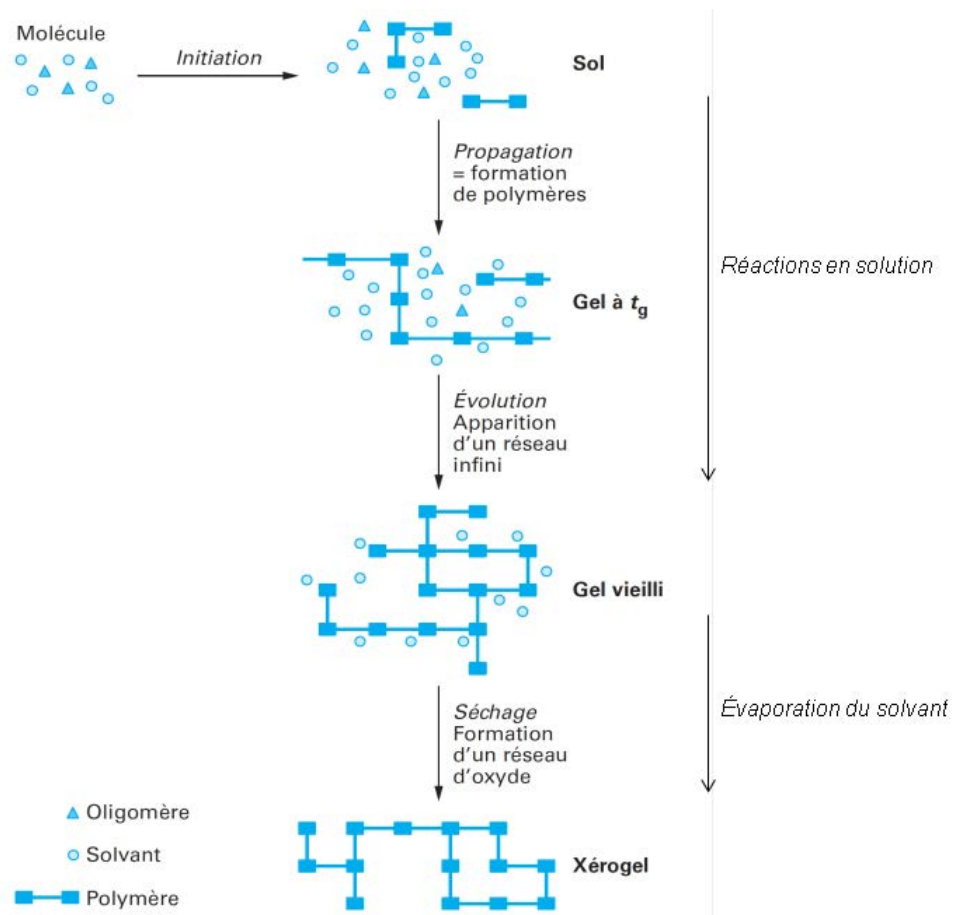
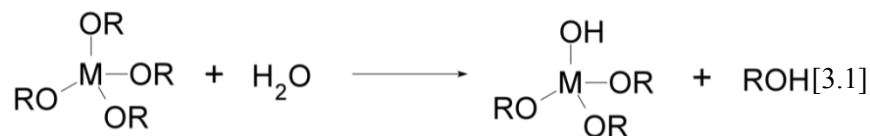


Figure 61 : Schéma de la polymérisation sol-gel [4].

### 2.1.2. De la solution au sol

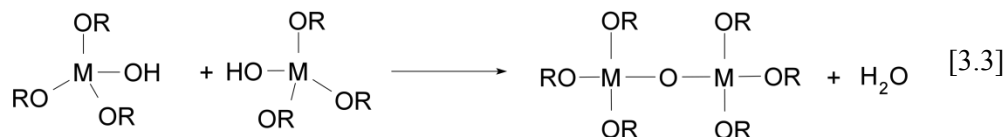
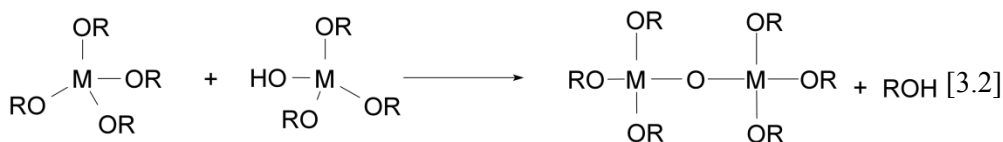
La transformation conduisant de la solution au sol se déroule via un ensemble de réactions que nous allons décrire sommairement dans le cas de sols polymériques utilisant des précurseurs de type alkoxydes métalliques [5]. La polymérisation inorganique se déroule en deux étapes d'hydrolyse (équation 3.1) et de (poly-) condensation (équations 3.2 et 3.3), schématisées ci-après, où M désigne un métal (Ti dans le cas présent) et R un radical alkyl (donc OR un groupement alkoxyde).

- Hydrolyse :



Les alkoxydes métalliques réagissent tout d'abord plus ou moins rapidement avec l'eau contenue dans la solution. Lors de cette réaction, un groupe hydroxyle va se lier à un atome métallique via une réaction d'hydrolyse. En fonction de la quantité d'eau, la totalité des groupements OR est potentiellement substituables par des groupements OH. Généralement, l'eau est introduite en quantité sous stœchiométrique afin d'éviter une hydrolyse totale. Les molécules partiellement hydrolysées peuvent ensuite réagir ensemble, par des réactions de condensation (alkoxolation selon la réaction 3.2 ou oxolation selon la réaction 3.3), formant des liaisons M-O-M. Ces réactions se produisent continûment et conduisent à des chaînes polymériques (M-O)<sub>n</sub> (polycondensation).

- Condensation (ou polycondensation) :



Ces réactions peuvent être réversibles et se déroulent à température ambiante, mais sont potentiellement activables thermiquement. Elles peuvent aussi être sélectivement activées par l'utilisation de catalyseurs acido-basiques. Classiquement, les catalyseurs acides (tels que HCl ou HNO<sub>3</sub>) augmentent le taux d'hydrolyse, alors que les catalyseurs basiques (tels que NH<sub>3</sub>OH ou NaOH) favorisent la condensation [5]. Pour simplifier, on retiendra que, généralement, les conditions acides ou basiques favorisent respectivement la formation de sols polymériques ou particuliers. Dans notre cas, nous souhaitons un sol polymérique et nous utiliserons donc un catalyseur acide (HCl).

Par ailleurs, si le catalyseur sert à activer les réactions sol-gel, il peut également, lorsqu'il est introduit en fort excès dans le sol, retarder les réactions de polycondensation par un mécanisme de peptisation. Ce mécanisme est basé sur une répulsion électrostatique entre espèces hydrolysées fortement protonées en conditions acides ou fortement déprotonées en conditions basiques, laquelle réduit la probabilité

d'interaction par condensation en solution. Le mécanisme de peptisation présente un intérêt tout particulier dans le cas d'alkoxydes de titane, dont la très forte réactivité induit une réaction en solution très rapide et donc difficile à contrôler. En effet, en condition standard, la réaction normale des alkoxydes de titane avec l'eau conduit à une précipitation, même lorsque le précurseur est fortement dilué dans un solvant. Cette précipitation limite la qualité du dépôt de films minces.

Outre la mise en œuvre de mécanisme de peptisation, une autre approche très souvent proposée, pour pallier à la réactivité excessive des précurseurs de titane, consiste à complexer le précurseur alkoxyde avec des ligands organiques non réactifs par voie sol-gel (par exemple acide acétique ou acétylacetone), comme l'illustre la Figure 62.

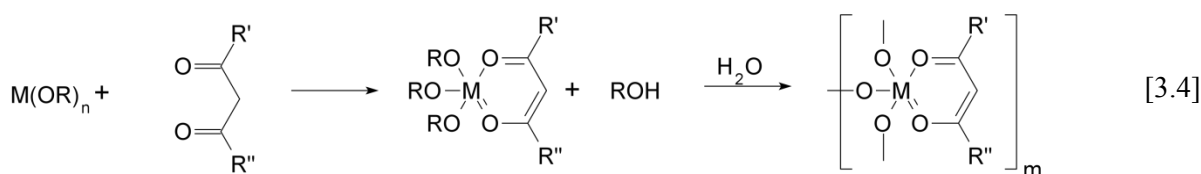


Figure 62 : Réaction de complexation entre un alkoxyde métallique et une dicétone.

Le ligand, en s'additionnant ou se substituant partiellement aux radicaux alkoxydes, va réduire la fonctionnalité du métal et donc la réactivité du précurseur. Des sols très stables sont alors obtenus. Le principal inconvénient de cette méthode provient du fait que l'élimination de ces complexants, souvent nécessaire pour optimiser les propriétés du matériau solide formé in fine, impose un traitement thermique post-réactionnel à relativement haute température. Nous utiliserons dans notre travail le Benzoyl-Acétone (BzAc) en tant que complexant, car il apporte d'une part la stabilité nécessaire à nos solutions permettant de déposer des couches minces de bonne qualité optique et d'autre part une photosensibilité aux films exposés sous UVA.

### 2.1.3. Du sol au solide

Les réactions décrites précédemment prennent initialement place durant la préparation et finissent généralement par se stabiliser dans un état chimique dépendant de leur formulation. On considère le sol stabilisé après 2 jours passés à température ambiante. Le sol peut alors être utilisé pour former un matériau, par exemple en couche mince. Durant les étapes d'hydrolyse et condensation ultérieures, les polymères inorganiques vont croître et se ramifier jusqu'à percoler et former un réseau (gel) constitué de chaînes (M-O)<sub>n</sub> avec des groupes alkoxy ou hydroxyles n'ayant pas réagi en bout de chaîne. La durée de gélification (t<sub>g</sub> dans la Figure 61) peut aller de quelques heures ou jours dans le cas d'un matériau monolithique, alors qu'elle n'est que de quelques secondes dans le cas d'une couche mince. L'évaporation

partielle du solvant permet d'amorcer cette gélification. Le gel, qui contient encore des solvants et des précurseurs qui n'ont pas réagi totalement est alors défini et caractérisé par un « squelette » oxyde en 3D incluant une phase liquide.

Une fois l'évaporation du solvant complète, on obtient un gel sec (xérogel) dont le volume est réduit d'un facteur 5 à 10 par rapport à la phase gel humide. Ce xérogel est toutefois un matériau encore très poreux. Les réactions de polymérisation conduisant au xérogel peuvent se dérouler à température ambiante mais peuvent aussi être activées en chauffant l'échantillon de manière à accélérer l'évaporation du solvant. Cette évaporation ne doit toutefois pas être trop rapide, car cela entraînerait la formation d'une couche fine et solide en surface du xérogel, alors que la partie inférieure resterait gorgée de solvant. Dans ce cas, le solvant va chercher à s'évaporer et risque donc de faire craqueler la croûte de surface et ainsi dégrader le matériau final (fissuration, délamination).

Bien que le procédé sol-gel permette d'obtenir des matériaux solides à température ambiante, il est souvent nécessaire de recourir à un traitement thermique du xérogel afin de parfaire ses propriétés (Figure 63). Suivant les fonctionnalités recherchées, ce traitement thermique aura lieu à plus ou moins haute température et provoquera de nouvelles transformations structurales du réseau oxyde.

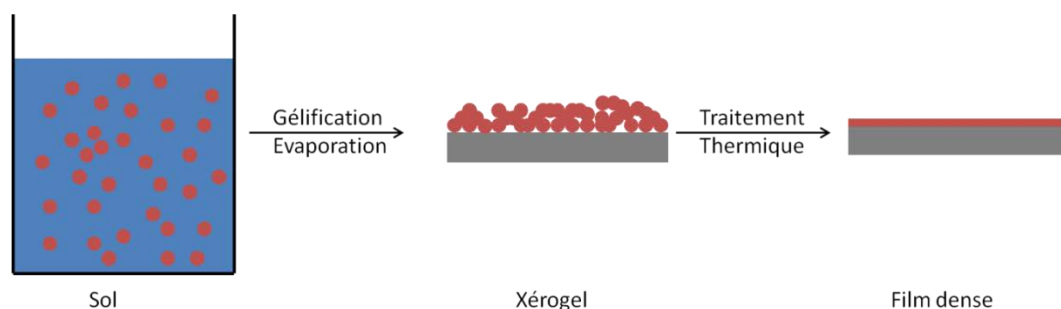


Figure 63 : les différentes étapes conduisant du sol à un film d'oxyde dense.

Dans le cas de couches minces obtenues à partir de sols polymériques, les traitements thermiques pourront avoir différentes utilités. Un traitement à température suffisamment haute induit la pyrolyse des derniers groupes alkoxy présents dans le film xérogel ainsi que la condensation des derniers groupes hydroxyles, conduisant alors à un film d'oxyde pur. Le traitement induit également une densification thermo activée du réseau d'oxyde, laquelle est généralement bien plus efficace que la densification induite lors du séchage du gel à température ambiante. L'oxydation et la densification tendent à améliorer la résistance à l'abrasion des films minces sol-gel. Par ailleurs, des films d'oxydes cristallins peuvent également être obtenus après un traitement à plus ou moins haute température (un xérogel de  $\text{TiO}_2$

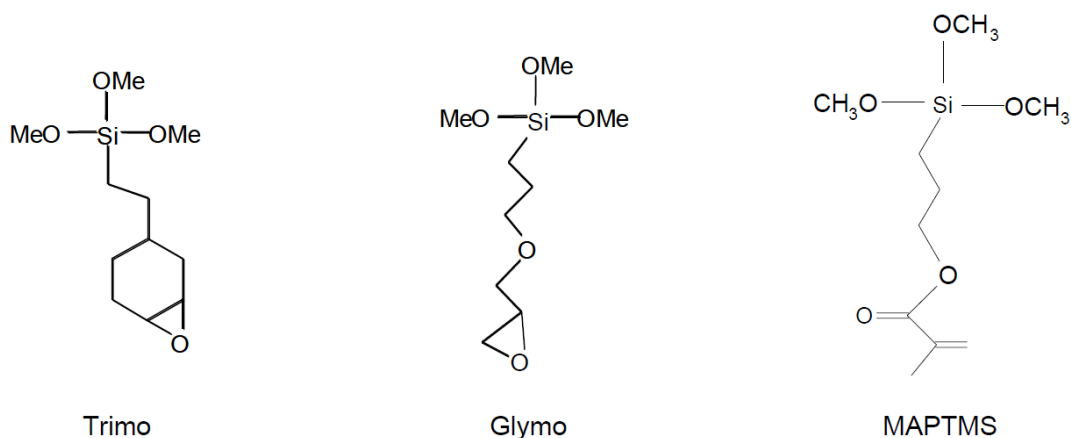


cristallise dans sa phase anatase après traitement à 450°C). La cristallisation est, par exemple, nécessaire pour tirer avantage des propriétés semi-conductrices des films d'oxydes métalliques tel que ceux de TiO<sub>2</sub>. Elle requiert une pyrolyse totale des résidus alkoxydes (ou des ligands organiques ajoutés) qui jouent le rôle d'impuretés structurales et inhibent la cristallisation à basse température. Ces résidus sont en principe très stables d'un point de vue thermique. Ainsi, des films sol-gel TiO<sub>2</sub> cristallisés, formés à partir de sols polymériques, ne sont usuellement obtenus qu'après un traitement thermique post-dépôt à relativement haute température (450°C ou plus).

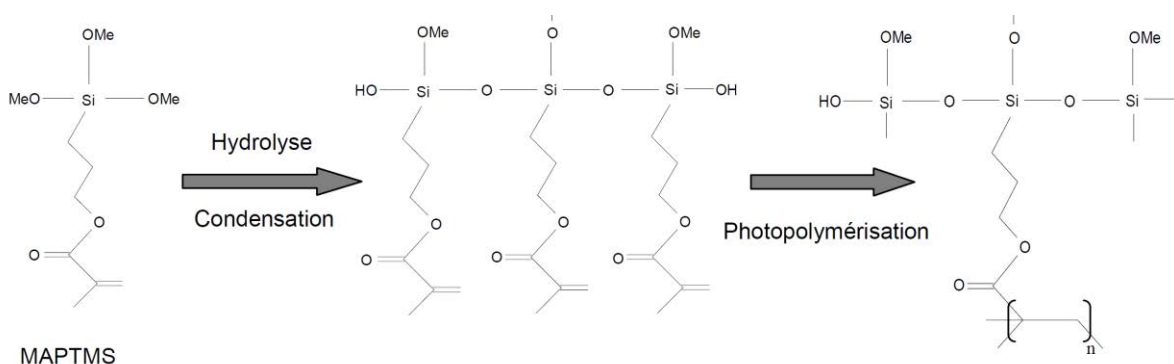
Dans ce qui suit, nous décrirons deux types de résines sol-gel: les résines hybrides organique/inorganique et les résines purement inorganiques.

## **2.2. Principe des résines sol-gel**

Les résines sol-gel sont très généralement obtenues par des approches dites hybrides permettant d'obtenir un matériau mixte qui associe un caractère inorganique, découlant d'un réseau sol-gel oxyde, et un radical organique monomérique ou polymérique, lié au réseau oxyde par liaison covalente [6,7]. On utilise le plus souvent des organo-alkoxysilanes où un ou plusieurs groupements alkoxydes Si-OR, réactifs par voie sol-gel pour former un réseau minéral de silice, sont substitués par un ou plusieurs groupements organiques non réactifs par voie sol-gel. Pour peu qu'ils ne soient pas décomposés lors d'un traitement thermique à trop haute température, ces groupements organiques seront donc stabilisés dans le réseau de silice et peuvent apporter toutes sortes de fonctionnalités additionnelles à la silice. En particulier, si le groupement est photopolymérisable (vinyl, époxy, méthacrylate) (Figure 64), la réticulation du réseau est à la fois inorganique (sol-gel) et organique, formant sous insolation des copolymères hybrides organo-minéraux (Figure 65). Tout comme dans le cas d'une résine négative, les zones non insolées restent solubles dans un solvant organique (alcool ou autre) alors que la photopolymérisation organique rend les zones insolées non solubles, ce qui donne accès à une nouvelle variété de résine photosensible.



**Figure 64 :** Exemple de précurseurs organo-alcoxysilane utilisés pour former des résines photosensibles sol-gel hybrides : Trimo: epoxycyclohexyl triméthoxysilane ; Glymo: 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane ; MAPTMS ; méthacryloxypropyltriméthoxysilane.



**Figure 65 :** Exemple de photopolymérisation à partir du MAPTMS conduisant à la formation d'un réseau organo-minéral.

Ces résines hybrides permettent d'obtenir des matériaux mécaniquement plus résistants que des résines organiques classiques avec un indice de réfraction plus important, de l'ordre de 1,7 à 633 nm. La dose d'insolation est du même ordre de grandeur que pour les résines organiques (~200mJ/cm<sup>2</sup>). De plus, ces résines hybrides peuvent conduire à des nanomatériaux « interactifs », couplant les fonctionnalités des sol-gels à celles de divers éléments nanométriques, [8] pouvant servir de vecteurs pharmacologiques, ou constituer des matériaux mésoporeux [9], des matériaux lamellaires, etc.

Néanmoins, les résines hybrides sont plus chères que les résines organiques et moins répandues du fait des précurseurs mis en œuvre. De plus, les caractéristiques d'un matériau sol-gel hybride (indice optique,

résistance mécanique...) restent inférieures à celles de matériaux sol-gel tout inorganique. C'est la raison pour laquelle, bien que beaucoup plus rares que les approches hybrides, des approches sol-gel tout inorganique ont également été proposées dans la littérature pour former des résines photosensibles.

Bien qu'une résine photosensible inorganique repose encore sur une approche de type hybride, puisque sa sensibilité à la lumière vient de l'ajout d'un composé organique jouant le rôle de stabilisant et ne faisant pas partie intégrante du réseau polymère, son mécanisme de fonctionnement est totalement différent de celui d'une résine hybride. Ainsi, si les résines organiques et hybrides présentées dans les paragraphes précédents reposent sur des processus de photo-polymérisation, celui des résines inorganiques repose sur un processus de décomposition chimique photo-induite (photolyse). Pour former une résine photosensible tout oxyde, on introduit dans la formulation des molécules organiques permettant de rendre le xérogel sensible à certaines longueurs d'ondes. Le film non insolé est soluble dans les alcools mais, durant l'insolation, ces molécules photosensibles sont photolysées et produisent des composées insolubles dans les alcools comme des carbonates et des carboxylates. On obtient donc un contraste de solubilité entre les zones insolées et non insolées permettant de révéler le motif insolé comme dans le cas d'une résine négative [10]. De nombreux matériaux ont ainsi pu être structurés comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ [11],  $\text{TiO}_2$  [12,13],  $\text{ZrO}_2$  [14,15].

Ces résines présentent l'avantage de former un réseau tout oxyde ayant un fort indice de réfraction. On peut ainsi atteindre l'indice de l'oxyde cristallin par traitement thermique. En revanche la dose d'insolation nécessaire pour rendre la couche insoluble est plus importante que pour les résines organiques ou hybrides. Ainsi, l'utilisation de résines inorganiques demeure encore très restreinte, et des recherches sont toujours menées pour les améliorer. Cette approche inorganique étant utilisée dans cette thèse, elle sera décrite plus en détail dans le Chapitre 4.

### **3. Intérêt de résines $\text{TiO}_2$**

La résine sol-gel utilisée dans cette thèse est à base de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ . Dans ce qui suit, nous présentons rapidement les propriétés de ce matériau qui ont guidé son choix. Le  $\text{TiO}_2$  est un matériau très connu de l'industrie puisqu'il est depuis longtemps utilisé comme pigment pour les peintures blanches. C'est un semi-conducteur à grand gap (2.2 eV pour la phase anatase du  $\text{TiO}_2$ ), qui absorbe donc les UV et est ainsi très utilisé, entre autre, en tant que nanoparticules dans les crèmes solaires pour écranter les rayons UV. Plus récemment, Le  $\text{TiO}_2$  a trouvé un intérêt tout particulier dans le domaine de l'optique en raison de son excellente transparence dans le visible, une fois déposé sous forme d'une couche mince,

associée à son indice de réfraction élevé (2,5 à 633 nm pour la phase anatase du  $\text{TiO}_2$ ). Ces caractéristiques en font donc en particulier un matériau idéal pour la fabrication des réseaux et de modules à défecteurs diffractant, objectifs qui ont guidé cette thèse, puisque l'indice de réfraction élevé contribue à une efficacité de diffraction accrue.

L'intérêt du  $\text{TiO}_2$  s'est encore amplifié au cours des deux dernières décennies en raison de deux propriétés découlant de ses propriétés semiconductrices, son activité photocatalytique et sa superhydrophilie photo-induite. Ces deux propriétés en font le meilleur des oxydes dans ce domaine et participent à une fonctionnalité de type « auto-nettoyant » lorsqu'une surface  $\text{TiO}_2$  est soumise à un rayonnement UV. Cette fonctionnalité va à son tour contribuer indirectement aux objectifs visés dans ce travail puisque, en maintenant la propreté des surfaces gravées, i.e. en s'opposant aux effets de la pollution extérieure, elle va participer à la longévité du pouvoir diffractant des réseaux gravés, critère de longévité qui est essentiel lorsque l'on considère des applications photovoltaïques. Une fonctionnalité auto-nettoyante peut ainsi présenter une forte valeur ajoutée pour préserver le rendement de modules photovoltaïques sur le long terme. Les propriétés photo-induites à l'origine de cette fonctionnalité ayant déjà fait l'objet d'études exhaustives au LMGP de Grenoble sur des couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$  [10,16,17], elles ne seront pas étudiées spécifiquement dans cette thèse. Dans ce qui suit, nous n'en faisons donc qu'un rappel succinct.

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'absorption par un semi conducteur de rayonnements excitateurs, le plus souvent des ultraviolets. Son principe est schématisé dans la Figure 66. Il a été démontré que l'anatase, qui est l'une des variétés allotropiques du dioxyde de titane, fournit les photocatalyseurs les plus performants. Dans un semi-conducteur, la bande de valence (BV), ou le niveau de plus haute énergie occupé, et la bande de conduction (BC), le niveau de plus basse énergie inoccupé, ont des énergies très différentes créant entre les deux niveaux une bande interdite. La différence d'énergie entre ces deux niveaux est noté  $E_G$ . Lorsqu'un semi-conducteur absorbe un photon possédant une énergie égale ou supérieure à  $E_G$  ( $\lambda \leq 380\text{nm}$  pour l'anatase), un électron de la BV est promu vers la BC, et un trou est produit, générant ainsi un système oxydo-réducteur.

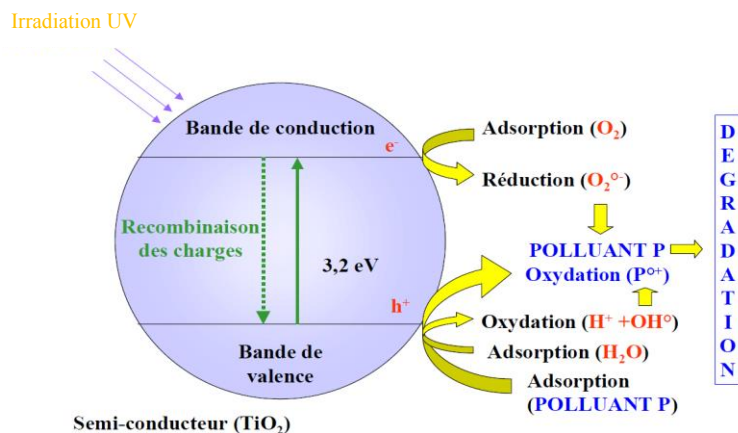


Figure 66 : Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène.

La durée de vie des charges ainsi générées est assez longue pour permettre la capture des électrons de la bande de conduction par un accepteur adéquat, via un transfert interfacial, et la capture des trous de la bande de valence par un donneur adsorbé. En présence d'eau et/ou d'oxygène naturellement adsorbés en surface du  $\text{TiO}_2$ , ces mécanismes conduisent à toutes sortes de réactions d'oxydoréduction en chaîne. Ces réactions ont donné lieu à de nombreuses études dans des domaines applicatifs extrêmement variés, incluant en particulier les surfaces auto-nettoyantes. L'effet auto-nettoyant découle en premier lieu de la décomposition oxydante (décomposition photocatalytique) de la pollution organique adsorbée sur la surface, induite par des couches minces  $\text{TiO}_2$  (anatase) exposées à un rayonnement UV (par exemple le rayonnement solaire en atmosphère extérieure).

Les mécanismes d'oxydoréduction sont également à l'origine du caractère superhydrophile photoinduit d'une surface  $\text{TiO}_2$ . La superhydrophilie est un comportement caractérisé par un étalement parfait d'une goutte d'eau à la surface d'un solide, présentant un angle de contact nul ou quasi nul. Cette propriété est due à la capacité du matériau à adsorber les molécules d'eau à sa surface par le biais de liaisons hydrogènes. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , cette propriété découle des réactions d'oxydoréduction induites sous rayonnement UV. Ces mécanismes vont dans un premier temps créer des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin  $\text{TiO}_2$ . En présence d'eau atmosphérique, les lacunes en surface du matériau vont alors se saturer en groupements OH, ce qui confère à la surface une très forte affinité pour l'eau se traduisant par la superhydrophilie. Ainsi, lorsque l'eau (par exemple les eaux pluviales en atmosphère extérieure) se dépose sur une surface  $\text{TiO}_2$  ayant été exposée aux UV, elle s'étale de façon homogène, sans former de gouttes, et tend à glisser naturellement sur une surface inclinée. Cette propriété participe à son tour à l'aspect auto-nettoyant de ces surfaces. En effet, en glissant sur la surface, l'eau va être capable d'éliminer les produits résiduels de décomposition photocatalytique de la pollution atmosphérique.

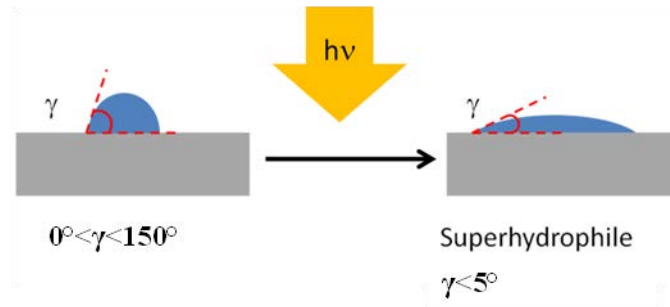


Figure 67 : Evolution d'une surface moyennement hydrophile vers un comportement superhydrophile sous UV.

Le  $\text{TiO}_2$  est ainsi un matériau très adapté à l'usage de réseaux de diffraction en applications extérieures. Ses propriétés en font un excellent candidat pour la production de réseaux très efficaces, mais permettent également d'envisager des propriétés supplémentaires comme l'auto-nettoyabilité, liée à son aspect photocatalytique et superhydrophile. De plus la stabilité chimique et aux UV ainsi que la résistance mécanique d'une surface  $\text{TiO}_2$ , en particulier obtenue par voie sol-gel, renforcent son intérêt pour un usage externe.

#### 4. Conclusion

Pour créer des réseaux, il faut la plupart du temps utiliser des films photosensibles. Ils sont alors choisis en fonction de leurs propriétés, comme la longueur d'onde à laquelle ils réagissent, la résolution spatiale qu'ils permettent d'atteindre, leur indice de réfraction, etc. Parmi eux, les résines sont des acteurs de choix. Différents types de résines permettent la création de motifs après leur insolation. Les résines organiques sont les plus utilisées, et les plus répandues dans l'industrie de la micro-électronique. Cependant, ces résines ne présentent pas de caractéristiques mécaniques ou optiques suffisamment intéressantes pour être utilisées telles-elles et elles sont le plus souvent employées en tant que masque de gravure. Les résines sol-gel pallient à ce problème en conduisant à des motifs tout ou partie inorganiques qui confèrent des propriétés mécaniques, comme la dureté ou la résistance à l'abrasion, bien plus importantes. Parmi celles-ci, les plus communes sont celles formant des réseaux organo-minéraux. Leurs propriétés sont alors la combinaison des deux types de réseaux polymères, organique et inorganique, qui les constituent. Pour tirer profit de propriétés, mécaniques, optiques, ou autres, de matériaux inorganiques (oxydes) purs, des résines tout inorganique ont également été développées. Cependant, ces développements sont beaucoup plus rares que ceux consacrés aux résines organiques ou hybrides en raison de la complexité des formulations. De plus, la dose nécessaire à la formation de motifs est souvent plus importante que pour les résines commerciales. De façon générale, les résines sol-gel sont

très intéressantes, à la fois pour des raisons de fabrication, puisqu'elles suppriment une étape technologique (gravure préalable d'un masque par exemple), et également pour leurs propriétés optiques, mécaniques, voir physico-chimiques. En particulier, l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  comme constituant d'une résine sol-gel apporte des avantages très importants liés aux caractéristiques intrinsèques de ce matériau, comme un fort indice de réfraction et des propriétés photo induites comme la photocatalyse ou la superhydrophilie

Au cours de cette thèse, une résine organique positive commerciale, SPR 505 (Shipley), a tout d'abord été utilisée. Il s'agit d'une résine positive, couramment utilisée en microélectronique, avec une large sensibilité en longueur d'onde (300 nm-440 nm). Par ailleurs, comme il en sera question au Chapitre 4, une résine sol-gel inorganique  $\text{TiO}_2$  a été formulée, optimisée et appliquée pour la fabrication de réseaux sur des surfaces de dimension importante compatible avec l'application visée, i.e. la structuration de modules photovoltaïques.

## Bibliographie

- [1] B. Darling, “EE-527: MicroFabrication Negative Photoresist” (2010).
- [2] B. Darling, “EE-527: MicroFabrication Positive Photoresist” (2010).
- [3] A. Knop and L. A. Pilato, *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performances*, Springer Verlag, Berlin (1985).
- [4] P. Audebert and F. Miomandre, “Procédé sol-gel de polymérisation,” *Techniques de l'ingénieur* **J5820** (2013).
- [5] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Gulf Professional Publishing, San Diego, CA, USA (1990).
- [6] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, and L. Nicole, “‘Chimie douce’ : A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials,” *C. R. Chimie* **13**(1-2), 3–39 (2010) [doi:10.1016/j.crci.2009.06.001].
- [7] D. Blanc, S. Pelissier, K. Saravanamuttu, S. I. Najafi, and M. P. Andrews, “Self-Processing of Surface-Relief Gratings in Photosensitive Hybrid Sol-Gel Glasses,” *Advanced Materials* **11**(18), 1508–1511 (1999) [doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199912)11:18<1508::AID-ADMA1508>3.0.CO;2-V].
- [8] R. Corriu and N. Trong Anh, *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*, Editions de l'école Polytechnique, Paris (2008).
- [9] W. Li and D. Zhao, “An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials,” *Chem. Commun.* **49**(10), 943–946 (2013) [doi:10.1039/C2CC36964H].
- [10] S. Briche, Z. Tebby, D. Riassetto, M. Messaoud, E. Gamet, E. Pernot, H. Roussel, O. Dellea, Y. Jourlin, et al., “New insights in photo-patterned sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> films,” *Journal of Materials Science* **46**(5), 1474–1486 (2011) [doi:10.1007/s10853-010-4949-7].
- [11] G. Zhao and N. Tohge, “Preparation of Photosensitive Gel Films and Fine Patterning of Amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Thin Films,” *Materials Research Bulletin* **33**(1), 21–30 (1998) [doi:10.1016/S0025-5408(97)00188-8].
- [12] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, and S. Ito, “A Patterned TiO<sub>2</sub>(Anatase)/TiO<sub>2</sub>(Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity,” *Angewandte Chemie* **114**(15), 2935–2937 (2002) [doi:10.1002/1521-3757(20020802)114:15<2935::AID-ANGE2935>3.0.CO;2-6].
- [13] P. Ayras, J. . Rantala, S. Honkanen, S. . Mendes, and N. Peyghambarian, “Diffraction gratings in sol-gel films by direct contact printing using a UV-mercury lamp,” *Optics Communications* **162**(4-6), 215–218 (1999) [doi:10.1016/S0030-4018(99)00108-X].
- [14] Z. Wang, G. Zhao, W. Zhang, Z. Feng, L. Lin, and Z. Zheng, “Low-cost micro-lens arrays fabricated by photosensitive sol-gel and multi-beam laser interference,” *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* (2010) [doi:10.1016/j.photonics.2012.06.007].
- [15] G. Della Giustina, D. Garoli, F. Romanato, and G. Brusatin, “Zirconia based functional sol-gel resist for UV and high resolution lithography,” *Microelectronic Engineering* **110**, 436–440 (2013) [doi:10.1016/j.mee.2013.03.054].
- [16] M. Fallet, S. Permpoon, J. L. Deschanvres, and M. Langlet, “Influence of physico-structural properties on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> thin films,” *J Mater Sci* **41**(10), 2915–2927 (2006) [doi:10.1007/s10853-006-5077-2].
- [17] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthomé, E. Pernot, and J. C. Joud, “Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **181**(2–3), 203–214 (2006) [doi:10.1016/j.jphotochem.2005.11.026].





## **Chapitre 4 : Etude du système sol-gel utilisé**

Dans le but de fabriquer des réseaux de diffraction pour une application industrielle (en environnement extérieur par exemple), des résines sol-gel inorganique  $\text{TiO}_2$  photo-gravables ont été mises en œuvre. Celles-ci doivent permettre de combiner la flexibilité d'une résine linéaire classique avec des pertes optiques minimales et un indice de réfraction élevé induit par le  $\text{TiO}_2$ . Ces résines présentent aussi une bonne résistance aux conditions climatiques laissant espérer une longue durée de vie en extérieur, compatible avec l'application visée.

Ainsi, durant cette thèse, un sol à base de  $\text{TiO}_2$  a été optimisé. Basée sur un composant photosensible, le benzoyl acétone (BzAc), la résine inorganique en découlant peut être modifiée par insolation UV dans le but de produire un contraste de solubilité entre zones insolées et zones non insolées. Ce contraste permet alors de créer des motifs dans le film xérogel. Le but de cette étude préliminaire est de développer une formulation sol-gel associée à un procédé d'insolation permettant d'obtenir des couches minces suffisamment épaisses, photogravables, et nécessitant une durée maximale d'insolation d'environ une minute. En effet, les considérations d'optimisation d'efficacité de diffraction des réseaux requièrent une épaisseur de quelques centaines de nanomètre. Une telle épaisseur peut à son tour nécessiter des durées d'insolation longues qui ne seraient pas compatibles avec la technique LID que nous souhaitons développer ensuite. En effet, i/ une insolation nécessitant une dose (durée d'insolation) UV trop élevée impliquerait un mouvement de translation du banc LID très lent (de l'ordre de quelques centaines de nanomètre par seconde) ce que peinent à réaliser les machines, et ii/ une gravure lente serait dans tous les cas incompatible avec un procédé d'écriture industriel adapté à des substrats de grande dimension

Les premiers essais de gravure effectués sur l'UV KUB de KLOE SA antérieurement à cette thèse mettaient en œuvre une durée d'insolation UV de 10 minutes à pleine puissance (ce qui correspond à une dose UV de  $12000 \text{ mJ/cm}^2$ ). Les études qui suivent visent à réduire la durée d'exposition UV par au moins un facteur dix (une dose UV d'au maximum  $1200 \text{ mJ/cm}^2$ ), tout en gardant les avantages intrinsèques de cette résine sol-gel.

Pour cela, nous allons étudier le protocole expérimental utilisé à travers la formulation des solutions puis la préparation des films de  $\text{TiO}_2$  dont les mécanismes les rendant photosensibles seront

détaillés. Les propriétés (optiques, effets de densification) des films obtenus seront présentées. Ensuite, un procédé d'insolation par masque d'amplitude sera utilisé pour la validation du procédé en vue du transfert à la LID, procédé principalement développé durant cette thèse.

Enfin, les différentes études préliminaires nécessaires à l'amélioration du système seront abordées. En effet, la réduction de la durée d'insolation est nécessaire à sa transposition à la LID pour permettre des vitesses d'écriture de l'ordre du mm/s.

## 1. Protocole sol-gel

Les films xérogel issus des solutions étudiées ici ont la particularité d'être photogravables à des longueurs d'ondes comprises entre 340 nm et 380 nm. Cela est dû au complexant utilisé (BzAc) qui conduit à un complexe Ti-BzAc absorbant dans ce domaine de l'ultraviolet. Le film xérogel non exposé aux UV est lavable dans divers solvants, par exemple l'éthanol. Lorsque le film xérogel est soumis à des radiations UV, des transferts de charges induisent une photolyse du complexe conduisant à la formation d'espèces insolubles. Le film xérogel devient alors résistant au développement dans l'éthanol.

Dans le cas d'une insolation sélective spatialement (à travers un masque ou par technique interférométrique par exemple), on va donc induire un contraste de solubilité qui permet au film d'être développé comme une résine négative. Toutefois, la lithographie est difficile à réaliser selon cette approche sur des films xérogel de titane [1]. Ceci provient de la forte réactivité sol-gel des alkoxydes de titane, laquelle réduit les contrastes de solubilité entre zones insolées ou non. Des expérimentations antérieures, réalisées au LMGP, ont permis de contourner cette problématique en formulant des sols mixtes basés sur le mélange : i) d'une solution incluant le tétraisopropyl orthotitanate (TIPT) complexé avec le BzAc, et ii) d'une solution de TIPT stabilisée par un mécanisme de peptisation acide (répulsion électrostatique entre espèces protonées s'opposant à une réaction de condensation en solution liquide) [1]. Il en résulte des films xérogel compatibles avec un contraste de solubilité accru et donc une dissolution, ou développement, dans l'éthanol plus efficace. La formulation des différents sols mixtes étudiés dans le présent travail sera présentée dans les paragraphes qui suivent, puis l'obtention et l'étude des films de  $\text{TiO}_2$  seront abordées.

Le protocole de traitement post dépôt présenté sur la Figure 68 peut être divisé en trois étapes technologiques majeures : le dépôt et le séchage à 110°C du film xérogel (1), l'insolation (2) et le développement (3) dans l'éthanol du film insolé. A l'issue du développement, le film est considéré développé lorsque les parties non insolées sont dissoutes, ce qui prend une dizaine à une trentaine de secondes en fonction de la durée de séchage de l'échantillon.

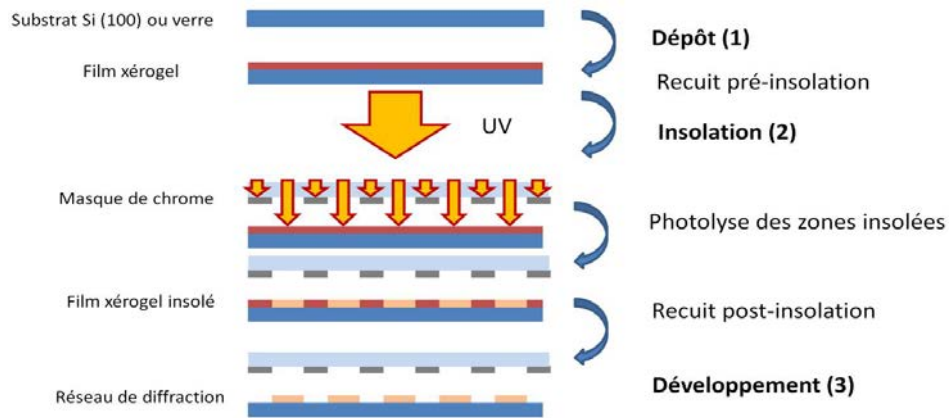


Figure 68 : Procédé d'insolation par masque d'amplitude sur un film xérogel.

### 1.1. Formulation des solutions

Dans la logique des travaux antérieurs, nous avons tout d'abord continué à étudier des films issus de sols à base de BzAc.

La Figure 69 décrit le protocole utilisé pour la préparation des films photogravables de  $\text{TiO}_2$ . Comme indiqué précédemment, ces films découlent d'un mélange de deux sols aux réactivités différentes.

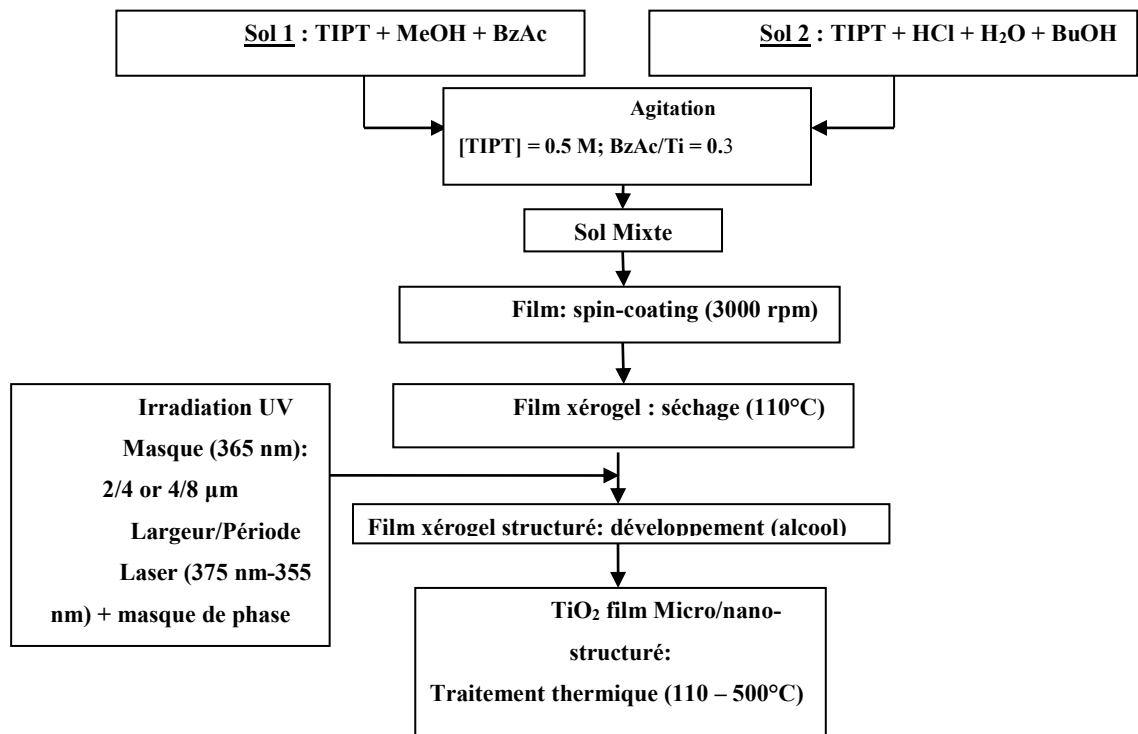


Figure 69: Protocole expérimental [2].

Le premier sol (sol 1) présente une très faible réactivité chimique à cause de la chélation de l'alkoxyde par le BzAc (Figure 70). Ainsi, de tels films démouillent complètement le substrat durant la transition liquide solide (transformation sol-gel) en raison du développement insuffisant d'un réseau inorganique assez fort pour contrecarrer la tension de surface qui se développe durant cette transition. Le deuxième sol (sol 2) a été adapté d'un protocole précédemment optimisé au LMGP. Comme expliqué précédemment, ce sol présente une très grande stabilité en flacon. Toutefois, il est très réactif lors de la transformation liquide-solide post-dépôt, lorsque les espèces réactives se reconcentrent au cours de l'évaporation du solvant, et il est donc compatible avec le dépôt de films chimiquement stables. Même en l'absence de post traitement, le film gélifié déposé à partir d'une telle solution est difficile à dissoudre avec de l'éthanol.

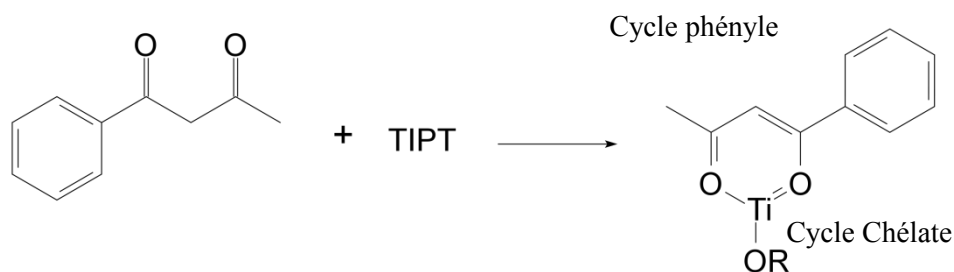


Figure 70 : Complexation du BzAc.

Le sol 1 est préparé en faisant réagir du TIPT (99,99%, Fluka) avec du BzAc (99,999% Aldrich) dans du méthanol (99,98%, Aldrich). La composition molaire en TIPT/BzAc/MeOH est de 0,054/0,049/1,1. Le sol 2 est obtenu en mélangeant du TIPT avec de l'eau distillée et de l'acide chlorhydrique (37%) dans du butanol. La concentration en TIPT est de 0,4 M et le rapport molaire des composants TIPT/H<sub>2</sub>O/HCl est 1/0,82/0,13. Ce sol est vieilli deux jours à température ambiante, après quoi il peut être utilisé durant plusieurs mois sans souci de reproductibilité. Enfin, la solution photosensible est préparée en mélangeant les sols 1 et 2. On obtient alors une solution de concentration en TIPT de 0,6 M et de ratio molaire BzAc/TIPT de 0,6. Ces conditions ont été fixées à partir d'études antérieures qui ont permis d'optimiser la qualité du film (homogénéité, qualité optique) [2]. Dans le travail préliminaire décrit ci-après, visant à photograver des motifs microniques, nous avons cherché à réduire le temps d'insolation. Pour cela, nous avons redilué cette solution dans du butan-1-ol et étudié successivement des solutions dont la concentration en TIPT était de 0,3 M puis de 0,5 M de manière à obtenir un meilleur contraste de solubilité. Cette étude sera présentée dans la suite de ce chapitre (§5.2.). Ces différentes formulations mènent directement à la préparation des films de TiO<sub>2</sub>.

## 1.2. Préparation des films de TiO<sub>2</sub>

Deux types de substrats ont été utilisés : du verre Crystal Glass de Saint Gobain qui est utilisé comme encapsulant pour les modules PV et des wafers de Silicium (100) polis une ou deux faces. La taille standard des échantillons pour les essais était de 3 cm x 3 cm. Ces substrats sont recuits 2h à 500°C avant clivage afin de former une couche d'oxyde natif à leur surface. Ils sont ensuite stockés dans l'eau déionisée, puis lavés à l'éthanol et séchés de préférence à l'azote juste avant dépôt. Le recuit et le stockage dans l'eau ont pour effet de fonctionnaliser la surface avec des groupements OH permettant ainsi une bonne adhérence entre le film et le substrat ainsi qu'à la formation de liaisons oxygène via une réaction de condensation film-substrat.

Pour chaque dépôt, on injecte 300 µL du sol sur le substrat placé sur le spin coater avant de centrifuger à 3000 tours par minute durant 5'' à 15''. Après le dépôt du film, le solvant s'évapore lentement et on forme ainsi un film mince de xérogel de précurseur de dioxyde de titane amorphe. Le film ainsi déposé peut alors être photogravé en utilisant le protocole en trois étapes comme décrit précédemment. Des traitements thermiques, étudiés sur une gamme allant de 110°C à 500°C dans ce travail, peuvent ensuite être réalisés après photogravure.

Le choix du BzAc comme complexant photosensible s'explique par le mécanisme photolytique qu'il met en jeu. C'est ce mécanisme que nous allons aborder ici.

## 2. Photosensibilité des films : photolyse du BzAc

La Figure 71 illustre un spectre infrarouge de référence du BzAc [3]. La Figure 72 présente les spectres FTIR (Fourier Transformed Infra Red) acquis en transmission sur un échantillon monocouche avant (Figure 72, spectre a) et après les trois étapes de lithographie (Figure 72, spectre b). Le film a été déposé sur un substrat de silicium poli double faces transparent dans l'infrarouge. Ici, aucun masque n'a été utilisé, mais les trois étapes de lithographie (selon un protocole dont la mise au point sera détaillée dans la suite du chapitre) ont été simulées en traitant le film à 110°C pendant 90 minutes, en l'insolant globalement 1 minute par des diodes UV (375 nm), en le post traitant 8 minutes à 110°C, puis en le trempant dans l'éthanol. Puisque l'échantillon a été insolé de façon homogène (sans masque) sur toute sa surface, aucun motif n'est révélé par le lavage à l'éthanol. Les spectres de la Figure 72 sont enregistrés dans une gamme spectrale allant de 4000 cm<sup>-1</sup> à 250 cm<sup>-1</sup> en utilisant un spectromètre Bio-Rad FTS-165. On réalise 300 scans, sous atmosphère ambiante et purge d'air sec, avec un pas de 4 cm<sup>-1</sup>.

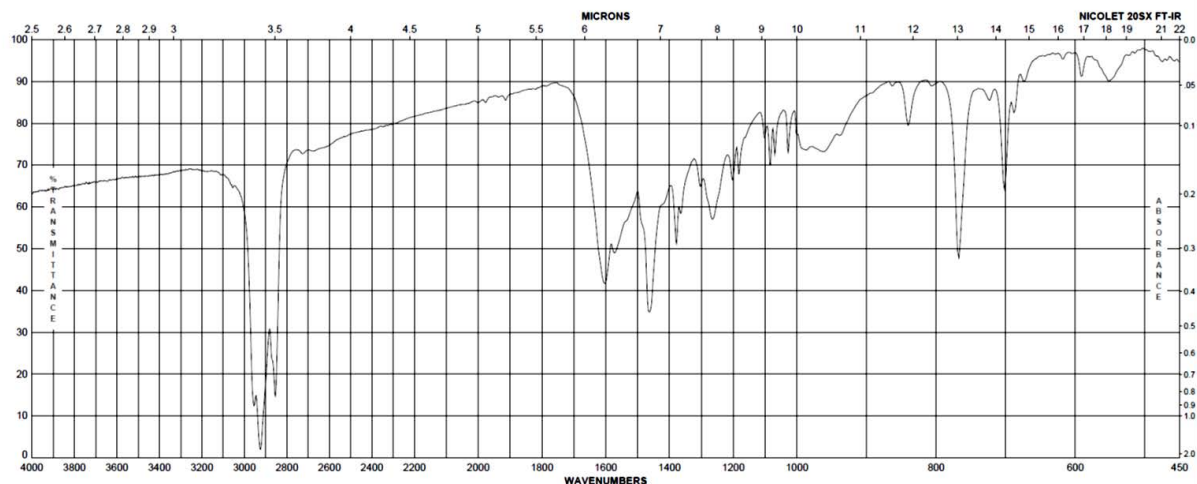


Figure 71 : Spectre infrarouge du BzAc [3].

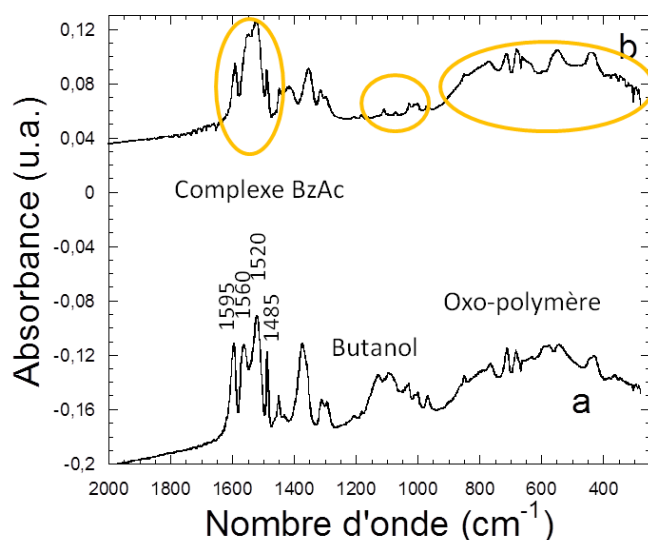


Figure 72 : Spectres FTIR d'un film monocouche déposé à partir de BzAc (a) puis soumis aux trois étapes du protocole de gravure (b). Les trois régions spectrales d'intérêt sont indiquées.

BzAc est une  $\beta$ -dicétone présentant deux liaisons C=O et un cycle phényl comme l'illustre la Figure 70. La réaction de complexation entre BzAc et le TIPT met en jeu l'ouverture de ces doubles liaisons et leur substitution aux groupements isopropyl du TIPT, comme l'illustre également la Figure 70.

Les spectres FTIR de la Figure 72 montrent que la majorité des bandes mesurées sur les films apparaissent entre  $2000 \text{ cm}^{-1}$  et  $275 \text{ cm}^{-1}$ . D'autres bandes localisées entre  $3100 \text{ cm}^{-1}$  et  $2800 \text{ cm}^{-1}$  ont également été observées (non illustré). Elles sont attribuables aux vibrations des liaisons CH, CH<sub>2</sub>,

CH<sub>3</sub> provenant du BzAc (aromatique et alkyl), comme illustré sur la Figure 71, ainsi que du solvant ou du précurseur alkoxyde (groupements -OR).

Trois régions spectrales sont particulièrement intéressantes pour notre sujet et sont résumées dans le tableau 1. Dans la gamme des faibles nombres d'ondes, de 900 à 275 cm<sup>-1</sup>, les bandes décrivent le développement de l'oxopolymère de titane par voie sol-gel [4]. Puisque, contrairement au sol 2, le sol 1 est très peu réactif, ces pics proviennent sans doute uniquement du sol 2. On remarque également qu'entre les spectres a) et b) de la Figure 72, les bandes entre 900 et 275 cm<sup>-1</sup> restent quasi inchangées, montrant ainsi que le procédé d'insolation n'a pas d'incidence sur l'oxopolymère de titane. Ainsi, il semble que la réactivité du sol 2 permette aux réactions sol-gel d'atteindre un degré de complétion tel que le traitement lithographique en trois étapes (traitements thermiques à 110°C et insolation) n'a pas d'influence notable, et que seul un traitement à plus haute température permettrait de l'intensifier. La stabilisation du film xerogel après insolation, i.e. sa résistance au lavage à l'éthanol, ne peut donc pas s'expliquer par des réactions sol-gel photo- ou thermo-induites.

La seconde région digne d'intérêt est celle comprise entre 1150 cm<sup>-1</sup> et 1050 cm<sup>-1</sup>, essentiellement attribuable au butanol utilisé dans le sol 2 [5]. A cause de sa faible volatilité (son point d'ébullition est de 117°C), une partie du butanol reste prisonnier dans le film après dépôt à température ambiante en l'absence de traitement thermique à suffisamment haute température. En comparant les spectres a) et b) de la Figure 72, on remarque toutefois une réduction drastique des bandes du butanol, ce qui indique une évaporation quasi-totale du solvant durant les étapes du procédé d'insolation.

La troisième région intéressante est comprise entre 1600 cm<sup>-1</sup> et 1480 cm<sup>-1</sup> et dépeint les principales bandes du complexe Ti-BzAc [6]. Les bandes d'absorption des doubles liaisons C=O et C=C du cycle chélate sortent à 1595 et 1520 cm<sup>-1</sup>, alors que les bandes liées au groupement phényle sortent vers 1560 et 1485 cm<sup>-1</sup> [1,6,7]. Le solvant résiduel et les groupements alkoxy qui n'ont pas réagi participent aussi aux bandes d'absorption de cette région. Toute autre bande non indexée ici est attribuable au solvant, aux groupes alkoxy qui n'ont pas réagi, ou à des liaisons du complexe Ti-BzAc. Après le processus d'insolation, la diminution des bandes à 1595 et 1520 cm<sup>-1</sup> montre une décomposition partielle du complexe Ti-BzAc induite par l'irradiation UV. Après le procédé d'insolation on peut observer également une intensification du pic à 1420 cm<sup>-1</sup> attribué aux produits de la photolyse, en l'occurrence des groupements carboxylates ou carbonates [8].



Nombre d'onde $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Groupement
900-275	Oxopolymère de titane
1150-1050	$\nu_{C-O}$ Butan-1-ol
1600-1420 (1595, 1520, 1560, 1485, 1420)	$\nu_{C=C}$ , $\nu_{C=O}$ , $\delta_{CH_2}$ , $\delta_{CH_3}$ Complexe Ti-BzAc et complexe photolysé
2850-2980	$\nu_{C-H}$ , pour C-H <sub>2</sub> , C-H <sub>3</sub> (alkyl) (solvant, précurseur)
3000-3100	$\nu_{C-H}$ (aromatique) BzAc, Complexe Chelate

**Tableau 1 : Nombre d'onde des pics présent sur le spectre FTIR et groupements correspondants.**

Les films ayant subi le processus de lithographie sont donc constitués d'un réseau d'oxyde inorganique (un oxopolymère dérivé du sol 2) incorporant des espèces organiques, notamment celles issues de la photolyse du groupement chélate. Ces dernières, espèces carboxylates ou carbonates, sont particulièrement insolubles dans les alcools, et leur présence est donc à l'origine de la stabilisation chimique du film après insolation. Ces observations indiquent également que, puisque les spectres FTIR démontrent une photolyse seulement partielle du complexe Ti-BzAc, une photolyse totale n'est pas nécessaire pour stabiliser le film. Par ailleurs, le film non insolé étant encore partiellement imprégné de butanol, cela doit favoriser sa dilution dans l'éthanol, alors que l'évaporation de butanol mise en évidence par FTIR au cours du protocole lithographique en trois étapes doit au contraire participer à la stabilisation chimique du film.

Après avoir choisi les formulations à tester et étudié l'obtention des films et le mécanisme photolytique mis en jeu durant l'insolation, les films eux-mêmes peuvent maintenant être étudiés, et leurs propriétés sont détaillées ci-dessous.

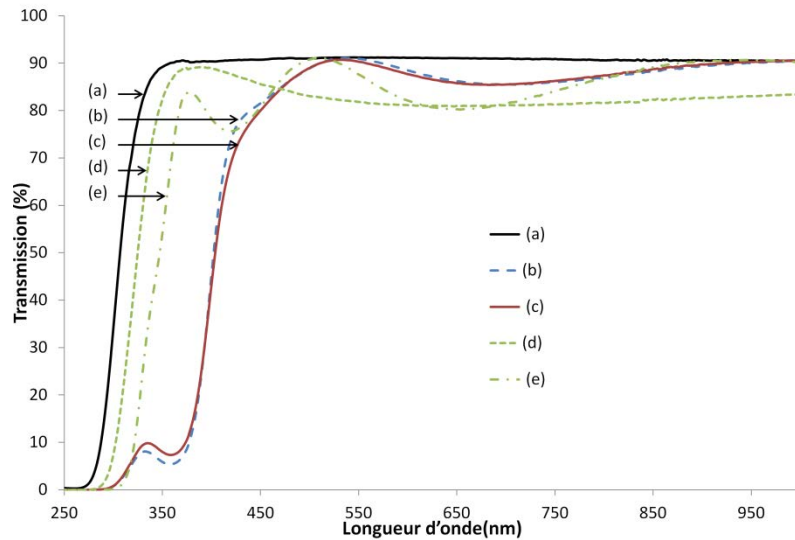
### 3. Propriétés des films xérogel

Les films xérogels obtenus présentent, après traitement, des caractéristiques optiques très intéressantes permettant leur mise en œuvre dans le cadre de dispositifs optiques (ils sont incolores et parfaitement transparents aux longueurs d'ondes visible et proche IR). De plus, des effets de densification apportent au film la possibilité de combiner différents couples indice de réfraction / épaisseur dans le but d'obtenir la meilleure efficacité de diffraction.

#### 3.1. Propriétés optiques

Un critère essentiel à prendre en considération pour des applications en optique diffractive repose sur la minimisation des pertes optiques dans la gamme de longueurs d'onde de travail prévue, donc ici, que les films insolés puis traités thermiquement soient transparents dans le domaine du visible. La courbe a) de la Figure 73 illustre les spectres de transmission UV / visible d'un film xérogel

à base de  $\text{TiO}_2/\text{BzAc}$  déposé sur du verre, après un traitement thermique à  $110^\circ\text{C}$ , puis traités dans différentes conditions (spectres obtenus avec une Lambda 900 UV/Vis/NIR de Perkin Elmer).



**Figure 73 : Spectres de transmission UV / visible : substrat de verre nu (a) ; substrat de verre recouvert d'un film xérogel BzAc-TiO<sub>2</sub> traité à 110°C pendant 2 heures (b) ; film précédent exposé à la lumière UV (c) ; film précédent après traitement de 15 minutes à 500°C (d) ; film constitué de trois couches post-traité 15 minutes à 500°C pour chaque couche (e).**

Pour un film xérogel, obtenu à partir d'un sol de concentration en TIPT de 0,6 M et traité thermiquement à  $110^\circ\text{C}$ , des pertes en transmission importantes sont observées au-dessous de 400 nm (Figure 73 courbe b). Ces pertes sont dues à l'absorption par : i) le xérogel de dioxyde de titane, qui absorbe intrinsèquement la lumière dans la gamme spectrale UVA, et ii) le complexe BzAc-TIPT, qui absorbe essentiellement la lumière autour de 360 nm. Dans le domaine visible du spectre, les variations de l'intensité en transmission sont dues à des phénomènes d'interférences résultant des réflexions multiples aux interfaces air-film et film-substrat (équivalent d'un système de miroirs Fabry-Perot). Les maxima et les minima de transmission observés découlent ainsi d'interférences respectivement constructives et destructives. Si ce n'est les effets de ces interférences, le film de résine photosensible ne présente aucune perte et est donc d'une excellente qualité optique découlant directement de la qualité intrinsèque des films minces déposés par voie sol-gel. Ce constat découle du fait que, lorsque les interférences sont constructives (maxima de transmission), le niveau de transmission tangente parfaitement celui du substrat de verre.

La courbe c) de la Figure 73 montre le spectre de transmission d'un film de xérogel traité thermiquement à  $110^\circ\text{C}$  puis exposé à la lumière UVA. Dans le domaine du visible, le spectre de

transmission montre que les modifications induites par photolyse ne dégradent pas la qualité optique du film de xérogel. Dans le domaine spectral UVA, une légère augmentation de la transmission pour les longueurs d'onde proches de 360 nm illustre la décomposition photolytique du complexe BzAc-TIPT. Cependant, le complexe est encore partiellement présent après insolation puisqu'un minimum de transmission autour de 360 nm est encore visible. Cette observation est en accord avec les spectres FTIR précédents montrant que l'insolation UVA n'est pas suffisante pour induire une décomposition photolytique totale du complexe mais qu'une décomposition seulement partielle de ce complexe est suffisante pour nos travaux.

La courbe d) de la Figure 73 montre le spectre obtenu après un traitement thermique de 15 minutes à 500°C conduisant à une augmentation de l'indice de réfraction et une diminution de l'épaisseur. Dans la gamme des UVA, le front d'absorption semble être décalé vers le bleu et on n'observe plus le minimum de transmission autour de 360 nm. Cela décrit le comportement d'un film de TiO<sub>2</sub> pur absorbant la lumière UVA et la décomposition de l'ensemble du complexe BzAc-TIPT par pyrolyse. Dans le domaine visible, le niveau de transmission apparaît significativement inférieur à celui du verre nu. Toutefois, ce constat ne signifie pas la perte de la qualité optique du film, mais illustre seulement la réflexion caractéristique de la lumière induite par l'indice de réfraction élevé (2,25) d'un film pur TiO<sub>2</sub>. En effet, en raison de la faible épaisseur du film (70 nm), les phénomènes d'interférences destructives se traduisent par un large minimum de transmission dans le domaine du visible. Par ailleurs, en raison de l'indice de réfraction plus élevé provoqué par le traitement à 500°C et qui provoque une réflexion accrue de la lumière sur l'échantillon, le minimum de transmission découlant du traitement à 500°C est plus bas que les minima de transmission observés pour un film xérogel insolé ou non (Figure 73, courbes b et c).

Afin de prouver définitivement la qualité optique des films avec traitement thermique à 500°C, nous avons également étudié un film plus épais, constitué de trois couches (dans ce cas, chaque couche est recuite pendant 15 min à 500°C avant dépôt de la couche suivante).

Le spectre du film à trois couches ainsi obtenu est illustré par la courbe e) de la Figure 73. Le film à trois couches étant plus épais (environ 200 nm d'épaisseur) qu'un film monocouche traité à 500°C, l'absorption des UVA est plus importante. Le front d'absorption est donc décalé vers le rouge. Dans le domaine visible, le spectre de transmission du film tri-couches présente des maxima et des minima de transmission. D'une part, les minima correspondent à ceux du film monocouche, montrant que la procédure de dépôt multicouche ne modifie pas l'indice de réfraction du film et les phénomènes de réflexion qui en découlent. D'autre part, les maxima d'interférences tangentent le spectre de transmission du verre nu, montrant l'absence de pertes optiques, même après un post-traitement à haute température.

Des traitements thermiques sont donc nécessaires pour obtenir un indice plus élevé, ce qui représente une propriété optique très intéressante, inhérente à une résine tout inorganique, pour les efficacités de diffraction d'un réseau. Cette augmentation d'indice découle d'effets de densification thermique qui se traduisent également par la diminution de l'épaisseur du film. Ces effets sont décrits ci-après. Des études antérieures à cette thèse, menées au LMGP, ont également montré qu'un traitement à suffisamment haute température (au dessus de 450°C) des couches à base de BzAc induit la cristallisation du TiO<sub>2</sub> anatase qui devient donc photocatalytique [2].

### 3.2. Effets de densification

On étudie ici les effets d'un traitement cumulatif. On effectue des mesures par ellipsométrie monochromatique (à 633 nm) de l'épaisseur et de l'indice sur un échantillon juste après dépôt, puis après prétraitement, insolation, et post traitement, et enfin après des traitements thermiques à température croissante entre 110°C et 500°C. Pour ces derniers, l'échantillon est recuit durant 2 heures à chaque température. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2 et la Figure 7.

Film	Indice (633 nm)	Epaisseur (nm)
Gel brut de dépôt	1,68	324
Xérogel traité à 110°C	1,63	289
Xérogel insolé (sans masque)	1,62	288
Xérogel insolé post traité 8 minutes à 110°C	1,71	258
TTC 2 heures à 110°C	1,65	265
TTC 2 heures à 200°C	1,80	147
TTC 2 heures à 300°C	1,90	103
TTC 2 heures à 400°C	2,01	80
TTC 2 heures à 500°C	2,25	70

Tableau 2 : Epaisseur et indice des couches au cours de la procédure d'insolation multi-étape et de différents traitements thermiques cumulatifs (TTC).

L'indice de réfraction est théoriquement sensible à la densité de la couche. Plus la couche est dense, plus l'indice sera élevé. On peut alors, en principe, corrélérer l'épaisseur du film, liée aux traitements subits, à son indice. Le tableau 2 montre que l'épaisseur diminue fortement après le prétraitement, ce qui indique une première densification. Toutefois, cette densification n'entraîne pas d'augmentation d'indice mais produit même une légère diminution. En effet, le prétraitement provoque l'évaporation du solvant résiduel comblant les pores de la couche initiale et augmentant son indice. Le prétraitement entraîne donc un mécanisme compétitif complexe entre évaporation du

solvant des pores (diminution de l'indice) et densification (augmentation de l'indice). Ensuite, l'indice ne change quasiment pas après l'insolation ( $\sim 1,6$ ), mais il augmente légèrement après le post traitement. Ce dernier induit l'évacuation des espèces photolysées volatiles et densifie encore la couche. Malgré tout, l'indice est encore relativement faible ( $\sim 1,7$ ). Ces effets de densification se traduisent aussi par une réduction d'épaisseur au cours du traitement d'insolation multi-étape, d'environ 325 nm pour le gel initial à environ 260 nm pour le xérogel insolé et post traité. On peut donc en conclure que des motifs photogravés selon cette procédure multi-étape auraient une épaisseur autour de 260 nm.

On confirme ensuite que les traitements thermiques à plus haute température induisent une densification marquée des films. Par rapport au gel initial ( $e \sim 325$  nm), on divise l'épaisseur par environ cinq après le traitement à 500°C ( $e \sim 70$  nm) à la fin du processus cumulatif (Figure 74).

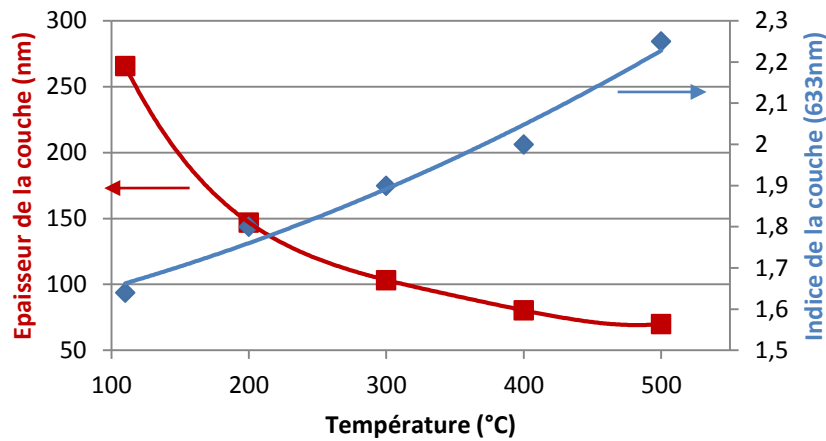


Figure 74 : Evolution de l'épaisseur et de l'indice de la couche en fonction de la température de post-traitement cumulatif.

Cette densification conduit à son tour à une augmentation continue de l'indice avec la température de traitement thermique cumulatif. Ceci présente un intérêt particulier car on souhaite un indice élevé pour les réseaux de diffraction. Ainsi, la Figure 74 montre qu'un traitement cumulatif jusqu'à 500°C conduit à un indice de réfraction élevé, aux environs de 2,25, dans le cas d'un film dense et cristallisé, alors qu'il n'est que de l'ordre de 1,7 pour le xérogel insolé et post traité. De façon générale, la Figure 74 illustre qu'il est possible d'adapter la température du traitement thermique final en vue d'ajuster le couple épaisseur/indice à un pouvoir diffractant optimal.

Les films étant réalisés et caractérisés, il faut ensuite les insoler sélectivement afin de tester leur compatibilité avec une méthode de photogravure. Le premier procédé d'insolation utilisé dans cette étude afin de tester cette compatibilité a mis en œuvre un masque d'amplitude dans l'UV KUB,

ceci dans le but de valider le système sol-gel utilisé avant d'utiliser la LID. Cette technique est présentée ci-après, ainsi que les améliorations qui lui ont été apportées.

#### 4. Procédé de validation : insolation par masque d'amplitude

Les tests d'insolation pour des motifs micrométriques, préliminaires à l'utilisation de la LID, ont été réalisés au moyen d'un masqueur UV KUB de Kloé [9], présenté sur la Figure 75. Il s'agit d'un équipement d'insolation par LED UV émettant à 375 nm, permettant un éclairage homogène de 25 mW/cm<sup>2</sup> sur substrat 3" au niveau du masque d'amplitude (ou masque de chrome), ce qui autorise une insolation homogène en mode soft ou hard contact sur des substrats de taille similaire.



Figure 75 : Photographie de l'UV KUB.

L'UV KUB met en œuvre une technique classique de photomasquage où le motif inscrit sur le masque de chrome est transféré dans une résine photosensible déposée sur un substrat lui-même placé sous le masque (Figure 76). Cet équipement ne permet toutefois pas de transférer des motifs de dimension submicrométrique, ceci étant lié à des phénomènes de diffraction. Mais cette machine est très souple d'utilisation et parfaitement adaptée à des tests routiniers de mise au point. Elle permet ainsi de faire varier la distance entre le masque et l'échantillon à insoler, de contrôler la puissance émise par les LED ainsi que le temps d'insolation. L'emploi de LED permet d'avoir une source monochromatique froide et ainsi de ne pas détériorer le procédé d'insolation par l'apport de chaleur due au rayonnement de la source.

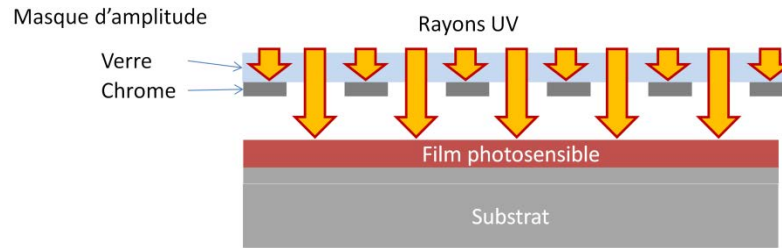


Figure 76 : Procédé d'insolation par masque d'amplitude.

Dans ce qui suit, la machine est placée en mode masquage (soft contact) et la distance entre le masque et l'échantillon est fixée à environ 400  $\mu\text{m}$  en tenant compte d'une épaisseur de substrat de silicium de 500  $\mu\text{m}$ . Cette distance est toutefois tributaire de la tolérance sur l'épaisseur du substrat ( $\pm 50 \mu\text{m}$ ). Comme nous le verrons plus tard, une incertitude sur l'épaisseur du substrat peut jouer un rôle dans la reproductibilité de réseaux de bonne qualité. L'appareil est compact et sécurisé par une enceinte d'insolation hermétique, ne nécessitant pas obligatoirement une installation en salle blanche (Figure 77). Ces études préliminaires ont été menées en utilisant un masque constitué de motifs linéaires de période/espace 8/4  $\mu\text{m}$ .

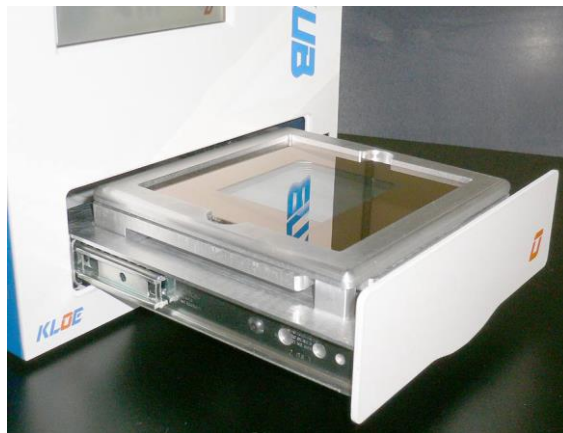


Figure 77 : Photographie du chariot porte masque et porte échantillon de l'UV KUB.

Comme déjà expliqué, la procédure de photogravure utilisée se déroule en trois étapes selon les études antérieures menées au LMGP. Les films déposés par spin-coating subissent i) un prétraitement thermique, ii) une insolation UV à travers le masque d'amplitude, et iii) un post traitement thermique (voir Figure 68). Les motifs sont ensuite révélés par développement à l'éthanol et présentent un comportement négatif, les parties insolées n'étant pas dissoutes par l'éthanol. Pour cela, les échantillons sont agités avec une pince durant différentes durées dans un bécher contenant de l'éthanol. Les différentes étapes de ce protocole ont été étudiées au cours de cette thèse en liaison avec l'optimisation des conditions d'insolation en utilisant l'UV KUB.

Ces études préliminaires ont été menées afin d'évaluer les effets des traitements thermiques sur les films, de la concentration en TIPT et également les phénomènes de diffraction durant l'insolation. Le but de ces études est de minimiser la dose d'insolation et ainsi la durée du procédé. C'est à cette seule condition que les films pourront être insolés par LID. A cet effet, les conditions expérimentales ont été étudiées en fixant une durée d'insolation de 1 minute (par rapport à 10 minutes dans les conditions utilisées antérieurement au LMGP), durée jugée raisonnable pour une extrapolation ultérieure à la méthode LID.

## **5. Etudes préliminaires par gravure micrométrique : optimisation de la durée d'insolation**

Des premiers essais utilisant la formulation précédemment mise en œuvre (concentration en TIPT de 0,6 M) ont montré que le système était très critique, des fissures apparaissant sur le réseau photogravé après développement à l'éthanol (l'EtOH sera systématiquement utilisé comme développeur des résines tout inorganique dans la suite de ce texte). Ces fissures sont probablement liées à une épaisseur de film xerogel excessive. Dans ce cas il est possible, qu'au cours des différentes étapes du procédé de photogravure, il se forme une croûte solide en surface du xerogel insolé, liée à une densification de surface qui nuit à l'évaporation du solvant issu des couches profondes. En dessous de cette croûte, le film renferme donc toujours du solvant et autres particules organiques qui vont chercher à s'évaporer en provoquant des fissures. Par la suite, nous avons donc cherché à éliminer cet effet de fissuration en réduisant l'épaisseur des films via une réduction de la concentration des sols (0,3 et 0,5 M au lieu de 0,6 M), ceci tout en gardant à l'esprit qu'une épaisseur élevée demeure un critère important pour favoriser un meilleur pouvoir diffractif. De plus, diverses approches peuvent être utilisées afin de minimiser la dose UV et améliorer la résolution des motifs. Un pré-traitement thermique permet de réduire la dose en évaporant le solvant encore présent dans le film et en densifiant ce dernier, ce qui permet de le stabiliser, le rendant alors moins sensible au développement à l'éthanol. La concentration en complexant peut aussi être ajustée de manière à ce qu'une dose plus faible suffise à photolyser l'ensemble des groupements complexés. Il est ainsi possible de réduire cette concentration pour réduire la dose. Enfin, nous verrons que des phénomènes de diffraction observés lors de l'insolation par masque d'amplitude induisent l'apparition de motifs submicrométriques venant s'ajouter aux motifs micrométriques directement créés par le masque. L'étude de tous ces effets est détaillée dans ce qui suit.

### **5.1. Effets de pré-traitement**

Des essais sont tout d'abord effectués à partir de sols de concentration 0,3 M. Les films xerogel déposés avec un tel sol ont une épaisseur d'environ 180 nm. Les traitements thermiques impliqués dans la procédure de photogravure en trois étapes ont pour effet de stabiliser la couche



xerogel afin qu'elle ne soit pas totalement décapée durant la procédure de développement. Cependant, ce traitement a des limites car il faut prendre garde à ne pas trop stabiliser la couche, au risque de ne plus pouvoir révéler les motifs par développement. Une étude portant sur les traitements post-insolation a tout d'abord montré que si ce post-traitement est essentiel pour consolider le film insolé avant développement, il n'a pas d'influence critique sur les motifs photogravés. Les conditions de post-traitement fixées antérieurement à cette thèse [2] ont donc été conservées (8 minutes à 110°C). Pour optimiser la température et le temps de prétraitement, une étude systématique a ensuite été menée. Logiquement, une température élevée demande un temps de prétraitement plus faible pour obtenir les mêmes caractéristiques de développement qu'un temps long pour une température plus faible. On cherche ainsi à trouver une température et un temps permettant d'obtenir un réseau « débouchant » (révélant des zones nues du substrat via une gravure à travers toute l'épaisseur de la couche) après insolation de courte durée.

La Figure 78 illustre différents échantillons en fonction du temps et de la température de prétraitement après une insolation sous masque de 1 minute. Notons tout d'abord qu'aucune fissuration n'a été observée sur les échantillons photogravés. Pour un temps de prétraitement inférieur à une heure à 110°C on débouche les motifs. Cependant, lorsque le film n'est pas prétraité assez longtemps (durée de prétraitement inférieure à 5 minutes), il peut se dissoudre ou se délaminer au moins partiellement lors du développement. A l'inverse, pour un temps supérieur à une heure, les motifs ne débouchent pas (la gravure ne se fait pas sur toute l'épaisseur de la couche en raison d'une stabilisation excessive). A température supérieure (140°C), un prétraitement d'un quart d'heure suffit à déboucher le réseau, mais les conditions apparaissent plus critiques, ce qui nous a finalement amenés à fixer définitivement une température de 110°C.

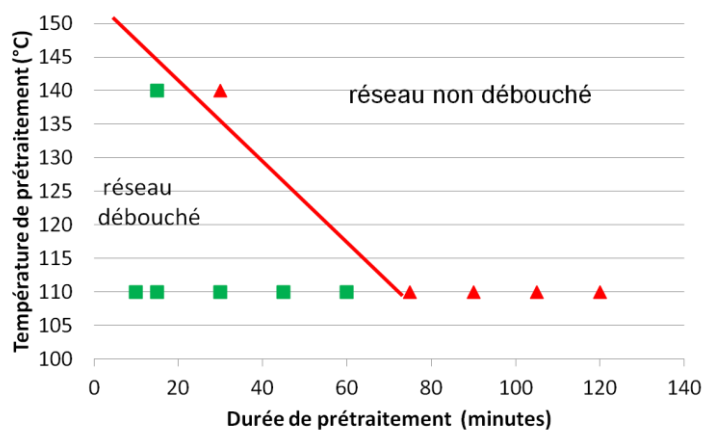


Figure 78 : Cartographie de gravure du système 0.3M pour une insolation de 1 minute (la ligne est tracée pour guider l'œil).

Le but recherché est d'obtenir un réseau non seulement débouchant mais respectant aussi la largeur des motifs du masque ( $4 \mu\text{m}$ ) et leur périodicité ( $8 \mu\text{m}$ ). La Figure 79 montre que l'épaisseur et la largeur à mi-hauteur des bandes gravées, mesurées par AFM (Agilent 5500 LS a en mode tapping), suivent une croissance progressive jusqu'à atteindre la limite fixée par l'épaisseur maximale du film.

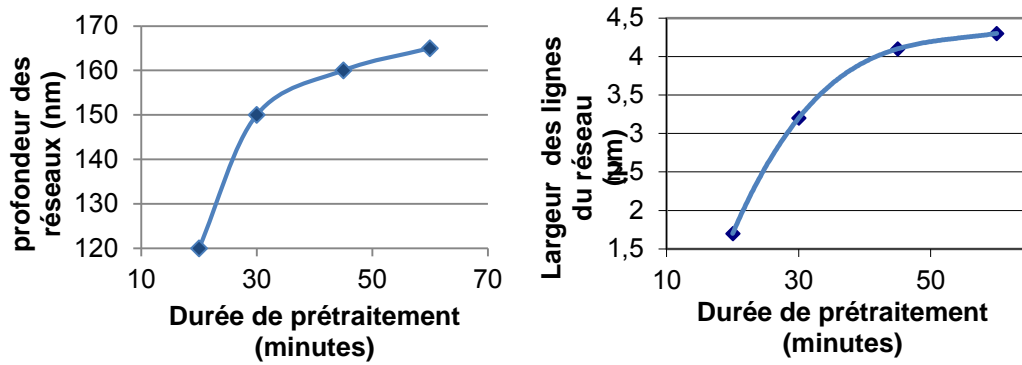


Figure 79 : Profondeur et largeur des lignes du réseau de diffraction en fonction du temps de prétraitement à  $110^\circ\text{C}$ .

On semble atteindre un compromis optimal entre un réseau débouchant et un respect de la largeur des motifs du masque pour une température de  $110^\circ\text{C}$  et un temps d'environ 45 minutes. Pour une durée d'insolation plus longue, la largeur des motifs augmente et ne respecte plus le rapport ligne / espace requis. Les réseaux sont toujours réguliers, qu'ils aient ou non la largeur adéquate, comme l'attestent les micrographies optiques de la Figure 80. Rappelons que ces images représentent des réseaux "gravés" à partir d'une solution de concentration  $0,3 \text{ M}$  en TIPT, pour des films insolés pendant une minute et post traités pendant 8 minutes à  $110^\circ\text{C}$ . Ces conditions permettent ainsi de réduire considérablement la dose UV par rapport aux conditions fixées antérieurement à ce travail (dix minutes d'insolation).

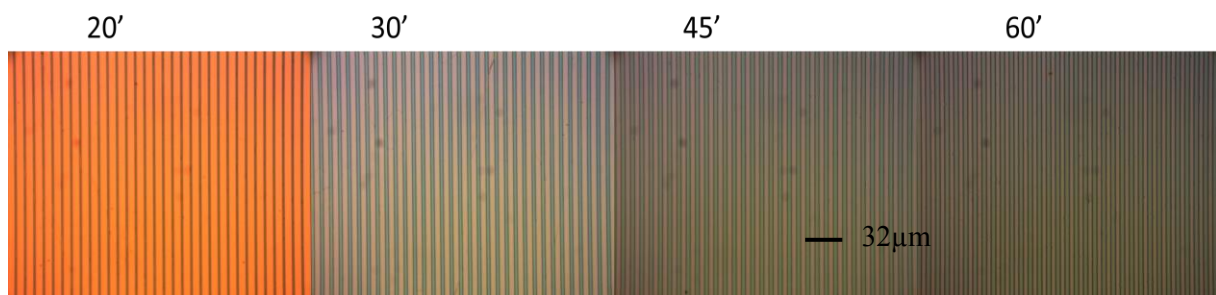
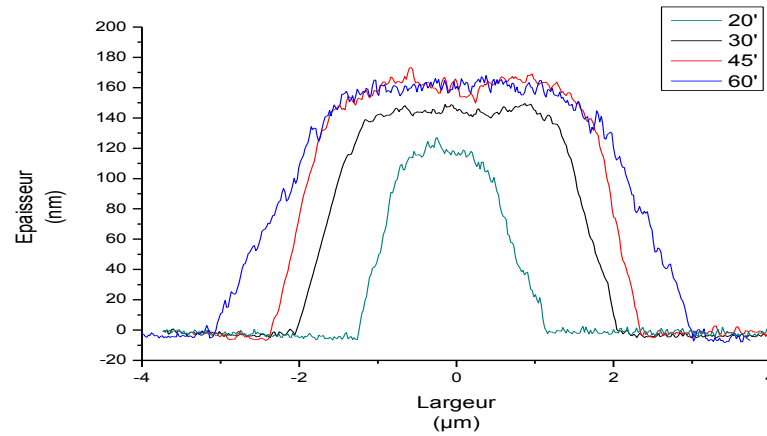


Figure 80 : Photographie optique des échantillons photogravés (1 minute d'insolation) après un prétraitement à  $110^\circ\text{C}$  de durée variable (la barre d'échelle est la même pour tout les échantillons)

Une observation plus poussée des profils AFM permet d'affiner ces résultats (Figure 81). Si les largeurs mesurées au microscope optique (Leica objectifs x100) (Figure 80) correspondent bien

aux largeurs à mi-hauteur des profils AFM, ces derniers ont une forme très trapézoïdale, très loin d'un profil carré optimal.



**Figure 81 : Profils AFM des motifs photogravés (1 minute d'insolation) après un prétraitement à 110°C de durée variable.**

Par ailleurs, l'épaisseur des motifs photogravés issus de sols de concentration 0,3 M est relativement faible (~160 nm) par rapport à celle des motifs issus de sols de concentration 0,6 M (le tableau 2 suggère que cette épaisseur serait de l'ordre de 260 nm), ce qui peut être préjudiciable pour l'obtention de réseaux de diffraction efficaces. Afin d'obtenir des motifs photogravés plus épais, nous avons donc étudié la possibilité de transposer les résultats précédents à des sols de concentration intermédiaire en TIPT (0,5 M).

## 5.2. Etude d'un sol de concentration 0,5 M en TIPT

Ici encore, les motifs photogravés à partir d'un sol de concentration 0,5 M ne présentent aucune fissuration, ce qui semble indiquer que l'intervalle de concentration 0,5-0,6 M est un intervalle critique conditionnant l'apparition ou non de fissures. La Figure 82 indique que, par rapport à une concentration de 0,3 M, des motifs photogravés de bonne qualité, obtenus après une insolation d'une minute, nécessitent des temps de prétraitement à 110°C plus longs lorsqu'on utilise une concentration de 0,5 M. Ceci est probablement lié à l'augmentation de l'épaisseur du film insolé. Pour le reste, les résultats sont conformes aux observations réalisées pour le sol 0,3 M : un traitement court entraîne une réduction de la largeur des motifs, voir un décapage total, et un traitement trop long entraîne un non débouchage des réseaux.

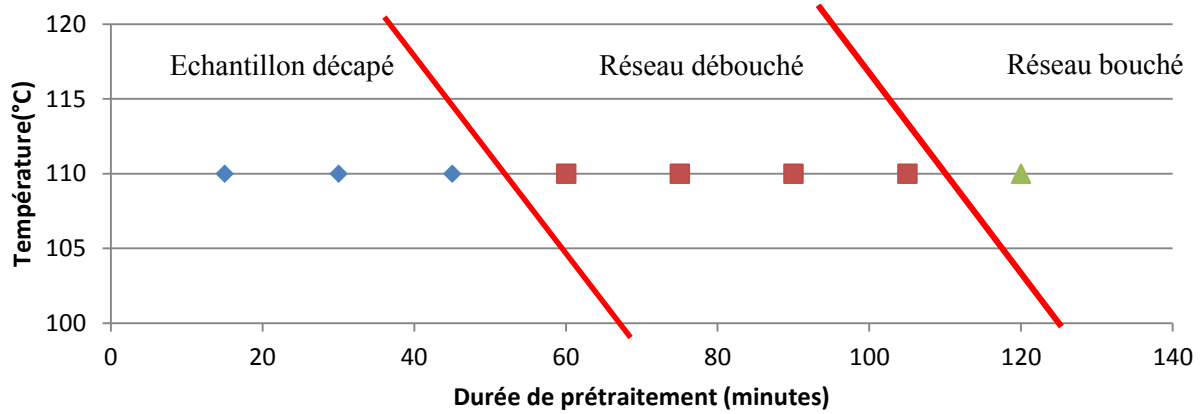


Figure 82 : Cartographie de gravure du système 0,5 M (110°C) pour une insolation de 1 minute (les lignes sont tracées pour aider la représentation graphique).

Les meilleurs résultats sont obtenus pour des temps compris entre 75 minutes et 105 minutes. La Figure 83 montre également que, dans ces conditions, une augmentation de la durée de prétraitement conduit à un élargissement des motifs photogravés. De ce point de vue, les conditions respectant au mieux la largeur des motifs du masque correspondent à un prétraitement de 90 minutes.

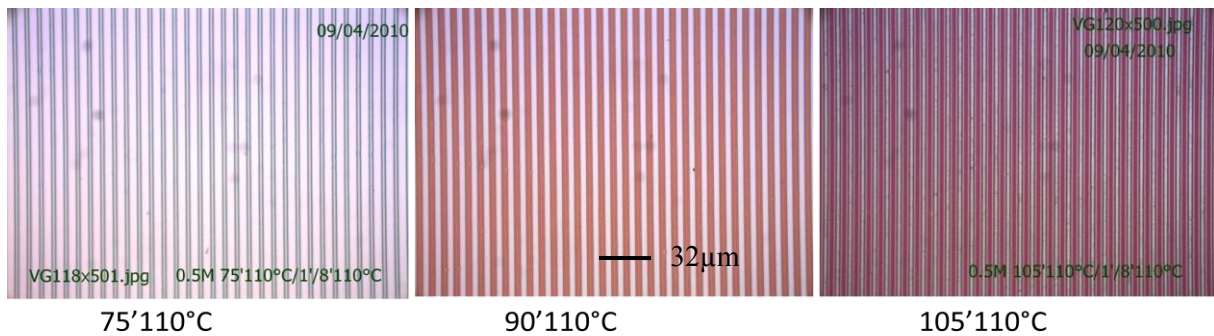
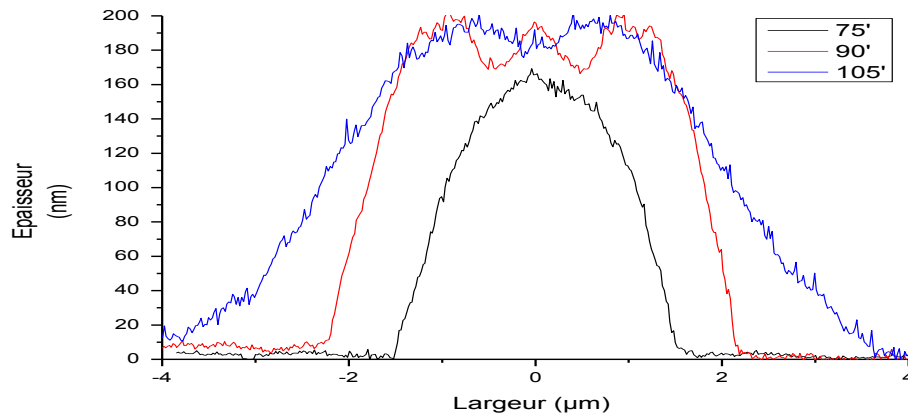


Figure 83 : Photographie optique des échantillons issus d'une solution 0,5M et photogravés (1 minute d'insolation) après un prétraitement à 110°C de durée variable (la barre d'échelle est la même pour tous les échantillons).

Les profils AFM correspondants présentés sur la Figure 84 confirment cette tendance. On note que, par rapport aux échantillons obtenus à partir d'une solution concentrée à 0,3 M (Figure 81), l'épaisseur des motifs est plus élevée (~200 nm), ce qui s'accompagne par des profils un peu moins trapézoïdaux mais toujours loin d'une forme carrée (les angles par rapport à l'horizontale sont au mieux de l'ordre de 30°). Il est également intéressant de noter que la Figure 81 et la Figure 84 confirment des tendances communes pour les deux concentrations. La réduction des largeurs de motif

induite par une réduction de la durée de prétraitement conduit également à une diminution de la hauteur des motifs et à une évolution du profil trapézoïdal vers un profil parabolique. On peut également noter sur la Figure 84 que la surface des motifs photogravés n'est pas parfaitement plane. Ainsi, des motifs submicrométriques sont observés en surmodulation à la surface des motifs micrométriques directement induits par le masque d'amplitude. Comme cela est discuté par la suite, ces surmodulations peuvent être causées par la diffraction de la lumière de l'UV KUB sur le masque d'amplitude.



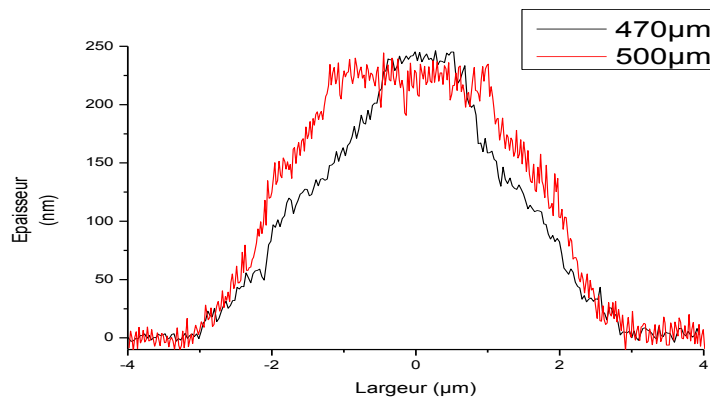
**Figure 84 : Profil AFM des motifs photogravés (1 minute d'insolation) après un prétraitement à 110°C de durée variable.**

### 5.3. Etudes et discussions complémentaires

Les études précédentes montrent la possibilité de former des réseaux respectant raisonnablement la largeur des motifs du masque selon un protocole impliquant une faible dose UV (1 minute d'insolation). Des essais ponctuels ont même montré la faisabilité d'une insolation à dose plus faible (20 ou 30 secondes d'insolation), mais ces résultats restent à valider, et 1 minute d'insolation apparaît au demeurant une durée tout à fait raisonnable pour la suite du travail. Cette réduction de dose passe avant tout par l'optimisation d'un prétraitement thermique. Les motifs photogravés en découlant présentent toutefois, au mieux, des profils trapézoïdaux avec des pentes marquées sur les flancs de gravure. La reproductibilité sur les profils photogravés (forme, épaisseur) dans nos conditions expérimentales sous masque d'amplitude peut aussi être sujette à caution. Cet aspect repose en particulier sur des variations d'épaisseur des substrats utilisés dans ce travail. Rappelons que les substrats de silicium utilisés ont une épaisseur de 500 μm avec une tolérance de +/-50 μm. Or, les conditions de masquage sont tributaires de cette tolérance d'épaisseur. Cet effet a été vérifié par des mesures systématiques, illustrées par deux exemples sur la Figure 85, pour des films déposés sur des substrats de 470 et 500 μm d'épaisseur (mesures au pied à coulisse micrométrique). Pour des substrats

de 500  $\mu\text{m}$ , on retrouve le profil trapézoïdal. Pour des substrats plus fins, donc pour une distance entre masque et couche photogravable plus importante, le motif trapézoïdal donne lieu à un motif triangulaire. Cette influence de l'épaisseur du substrat découle des effets de diffraction induits par les motifs du masque. En effet, à la longueur d'onde d'insolation (375nm), plusieurs ordres de diffraction sont présents sous le masque. Même si ils sont faibles en efficacité (et que le maximum d'intensité concerne l'ordre 0), ils ne sont pas négligeables et insolent une partie du film en dehors des ouvertures du masque.

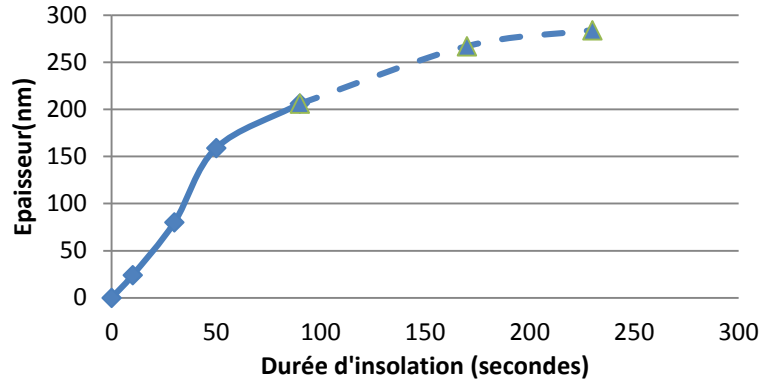
La lumière diffractée conduit alors à une insolation (photolyse) partielle de la couche dans les zones non directement exposées aux UV. Cet effet sera d'autant plus marqué que la distance entre le masque et la couche photogravable est importante. Etant donné l'épaisseur très fine de nos couches (300 nm ou moins pour les gels après dépôt) cette faible diffraction est suffisante pour influencer les motifs photogravés (profils et reproductibilité). De tels effets peuvent à leur tour expliquer les différents motifs de gravure illustrés jusqu'à présent. Nous proposons ici une discussion sur ces effets de diffraction.



**Figure 85 : Profil AFM des motifs photogravés (1 minute d'insolation) sur des substrats d'épaisseurs différentes. Les couches minces ont été déposées à partir d'un sol étuvé 45 minutes.**

Comme on l'a vu, le principe de développement sélectif requiert qu'une certaine quantité seuil  $q_0$  de complexant soit photolysée. En dessous de  $q_0$ , le dépôt insolé peut être partiellement, voire totalement, décapé par développement car il reste trop de complexant dans la couche. Il en résulte une réduction d'épaisseur fonction d'une dose UV décroissante. Cette relation entre l'épaisseur et la dose UV est illustrée sur la Figure 86. Cette figure représente les variations d'épaisseurs des motifs photogravés en fonction de la durée d'insolation. Elle montre clairement une sorte de « linéarité » de notre résine  $\text{TiO}_2$ . Cette linéarité peut, à son tour, être extrapolée à la forme de nos motifs photogravés, en liaison avec des effets de diffraction. Nous supposons pour cela que, contrairement à un profil idéal rectangulaire du flux lumineux, la diffraction induit un profil de type « parabolique » illustré dans la

Figure 87. Ce profil suppose alors que, plus la diffraction augmente, plus la dose UV diminue dans la zone insolée et augmente dans la zone non insolée.



**Figure 86 : Fonction de transfert de la résine BzAc : épaisseur en fonction de la dose UV pour un échantillon prétraité pendant 90 minutes à 110°C, insolé sous masque pendant une durée variable, puis post-traité pendant 8 minutes à 110°C. Dans la partie en pointillé, le réseau ne débouche pas.**

Trois régimes de gravure peuvent alors être mis en évidence en fonction de la dose UV découlant d'un profil lumineux de type parabolique. Ces régimes sont discutés ci-dessous en liaison avec la dose  $D_0$  nécessaire à la photolyse d'une quantité seuil  $q_0$  de complexant:

- La dose  $D_{\max}$  est très importante ( $D_{\max} \gg D_0$ ) Figure 87(a) :

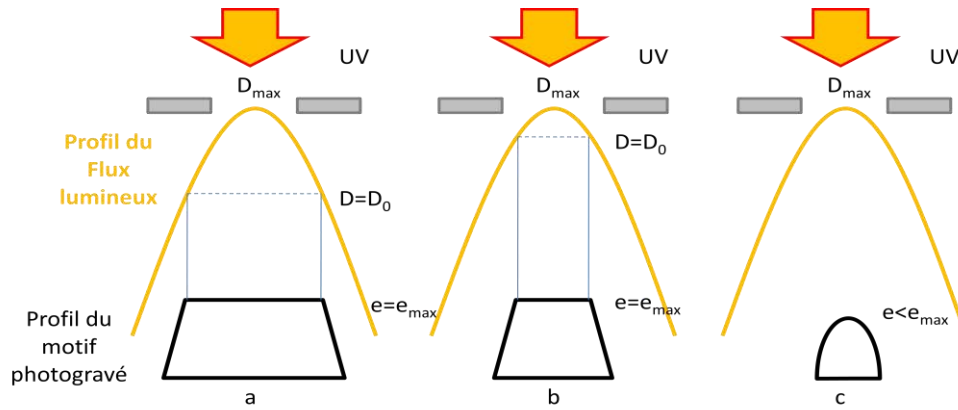
La parabole UV due à la diffraction touche une zone plus large que la distance inter-motif du masque de sorte que la dose  $D_0$  est atteinte même en dehors des zones de gravures. Il en résulte des « trapèzes » dont le sommet est plus large que la distance inter-motif et dont l'épaisseur ( $e$ ) approche celle du xérogel avant développement ( $e_{\max}$ ).

- La dose  $D_{\max}$  est plus faible ( $D_{\max} \geq D_0$ ) Figure 87 (b) :

La dose  $D_0$  n'est atteinte que dans une zone plus étroite que la distance inter-motif du masque. Des « trapèzes » plus étroits au sommet que le motif original mais dont l'épaisseur approche toujours celle du xérogel sont alors observés. Dans un cas extrême ( $D_{\max} = D_0$ ), la réduction de la largeur au sommet des trapèzes conduit à des profils de type triangulaire (largeur nulle au sommet du trapèze).

- La dose  $D_{\max}$  est faible ( $D_{\max} < D_0$ ) Figure 87 (c) :

La dose nécessaire pour stabiliser le film n'est donc plus atteinte et les motifs sont partiellement décapés au cours du développement. Des profils paraboliques étroits et présentant une épaisseur inférieure à celle des motifs précédemment décrits sont alors obtenus.

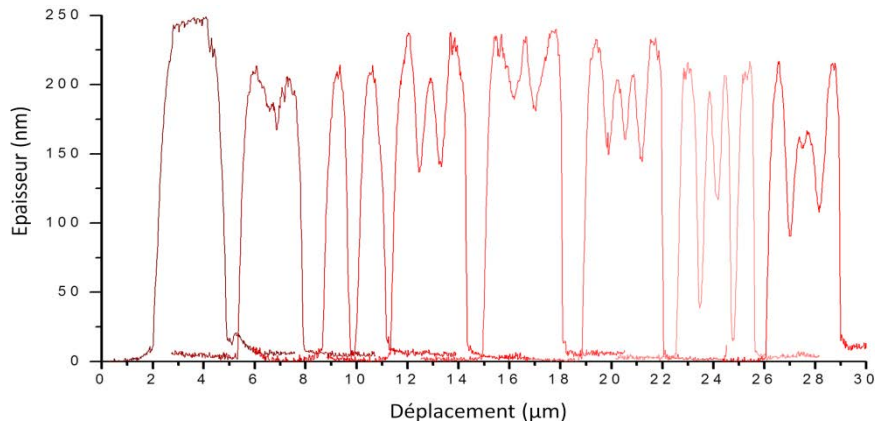


**Figure 87 : Description de différents régimes de photogravure en mode masquage en fonction de la dose UV: dose forte ( $D_{max} \gg D_0$ ) (a), dose moyenne ( $D_{max} \geq D_0$ ) (b), dose faible ( $D_{max} < D_0$ ) (c).**

Les effets décrits par ce modèle peuvent à leur tour être modulés par des paramètres influençant la quantité  $q_0$  de complexant dans le xérogel insolé, et donc la dose UV  $D_0$  correspondante, tels que la durée de prétraitement. Ce modèle permet également d'expliquer les différents types de profils obtenus avec des substrats d'épaisseur variable puisque cette épaisseur influence l'importance des effets de diffraction.

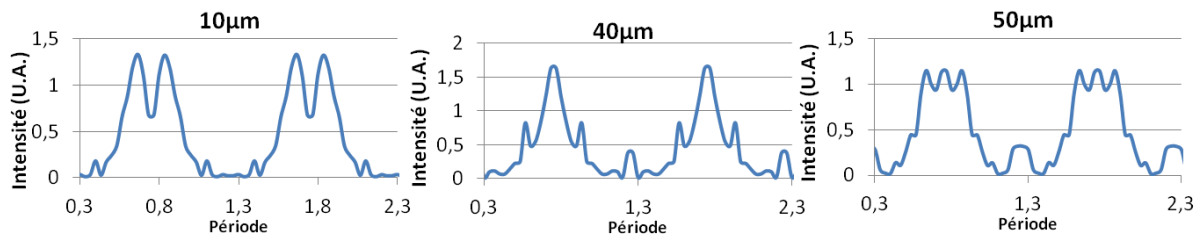
Par ailleurs, si les essais détaillés jusqu'à présent ont été réalisés en mode soft contact (en fixant une distance d'environ  $400 \mu\text{m}$  entre le masque et le substrat), quelques essais supplémentaires réalisés en mode hard contact (contact direct masque-substrat) ont permis de progresser dans la compréhension des motifs et des surmodulations obtenus. En mode hard contact, il est extrêmement délicat d'imposer un contact parfait avec un substrat strictement parallèle au masque et un coin d'air entre le masque et l'échantillon est souvent présent (à cause d'une bulle ou d'une poussière par exemple). Ce coin d'air induit une distance variable entre le masque et l'échantillon. Ainsi, des mesures de profils du réseau par AFM, effectuées selon l'axe du coin d'air, montrent une évolution en fonction de la distance par rapport au centre du coin d'air, donc lorsque la distance entre le masque et l'échantillon augmente, ce qui traduit l'inhomogénéité des motifs au niveau de toute la surface insolée. Cet effet est illustré sur la Figure 88. Le profil plat représente le centre du coin d'air et, plus on s'éloigne du centre et moins le masque et l'échantillon sont proches, plus des surstructures apparaissent en nombre croissant et dimension décroissante, à tel point que des surstructures submicroniques peuvent même être observées.





**Figure 88 : Profils AFM le long d'un échantillon. Les modulations évoluent le long du déplacement. Ces motifs sont en accord avec les motifs obtenus par modélisation (Figure 89).**

Une modélisation a été effectuée pour comprendre le fonctionnement de l'apparition de ces modulations. Le modèle utilisé prend en compte la période (4  $\mu\text{m}$ ) et les matériaux utilisés (chrome sur verre). Cette simulation montre que des dizaines d'ordres de diffraction apparaissent pour cette période et à la longueur d'onde de 375 nm. Tous ces ordres interfèrent entre eux et produisent des modulations en fonction de la distance au masque. La Figure 89 illustre ces modélisations pour plusieurs distances sous le masque. On remarque que les modulations (nombre, dimension) évoluent en fonction de la distance sous le masque selon une chronologie tout à fait comparable à celle des profils mesurés en fonction de la distance au centre du coin d'air (Figure 88).



**Figure 89 : Simulation du champ électrique sous le masque à des distances de 10  $\mu\text{m}$  ; 40  $\mu\text{m}$ , et 50  $\mu\text{m}$ . On note l'apparition de surmodulations liées à la diffraction par le masque de chrome. Ces modulations sont dépendantes de la distance sous le masque.**

Ces essais expliquent donc l'apparition des surmodulations observées en mode hard contact : le coin d'air fait varier la distance masque-échantillon et le profil des motifs évolue en fonction de la distance sous le masque. En particulier, dans certains cas, les motifs créés par les surstructures ont des périodes submicrométriques, validant ainsi la faisabilité de ce type de motif avec notre résine sol-gel photogravable, ce qui sera l'objectif poursuivi par la suite en utilisant la méthode LID. Par ailleurs, les essais réalisés en mode hard contact peuvent probablement expliquer à leur tour certaines fluctuations

et surmodulations observées dans les profils obtenus en mode soft contact étudiés dans les paragraphes précédents.

## 6. Conclusion

L'optimisation du protocole expérimental détaillée dans ce chapitre s'est appuyée sur l'étude de la formulation des sols à base de titane et des films  $\text{TiO}_2$  photogravables en découlant. L'utilité du BzAc et du TIPT dans les formulations a été mise en évidence par l'étude des mécanismes photolytiques qu'ils induisent dans le film. Ces films sol-gel photogravable présentent les qualités requises pour être structurés en composants optiques. En effet, ils sont parfaitement transparents aux longueurs d'onde de travail prévues (en particulier dans le domaine du visible), et leur épaisseur (entre 320 nm et 50 nm) ainsi que leur indice de réfraction (de 1,7 à 2,25) peuvent être modulés facilement dans le but d'optimiser l'efficacité de diffraction des réseaux de diffraction en découlant. De plus, une fois cristallisés, les films présentent les avantages du  $\text{TiO}_2$  (propriétés photocatalytiques). Le procédé d'insolation par masque d'amplitude a également été détaillé. Ce procédé n'a été utilisé que pour ce travail préliminaire, mais il a permis de valider efficacement notre procédé sol-gel dans le but de passer à l'étape suivante, à savoir la LID. Grâce aux études préliminaires menées sur l'UV KUB, il a ainsi été possible de réduire la dose nécessaire pour insoler les couches afin de former des motifs micrométriques de bonne qualité. Cette dose a pu être divisée par dix au long de l'étude (de dix minutes, soit environ 12000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  en début d'étude, à une minutes, soit 1200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ), par l'optimisation des traitements thermiques et de la concentration en TIPT. Le procédé devient ainsi compatible avec une insolation dynamique par LID. Ces essais ont également montré la compatibilité de notre résine sol-gel avec l'obtention de motifs submicrométrique, grâce aux modulations causées par la diffraction de la lumière de l'UV KUB sur le masque d'amplitude.

Dans la suite de ce travail on conservera les conditions optimales définies dans ce chapitre pour maximiser l'épaisseur des réseaux photogravés et minimiser la durée (dose) d'insolation, à savoir, un sol avec une concentration en TIPT de 0,5 M et un protocole de gravure avec un prétraitement thermique à 110°C durant 90 minutes et un traitement post insolation de 8 minutes à 110°C.

## Bibliographie

- [1] N. Tohge, G. Zhao, and F. Chiba, "Photosensitive gel films prepared by the chemical modification and their application to surface-relief gratings," *Thin Solid Films* **351**(1-2), 85–90 (1999) [doi:10.1016/S0040-6090(99)00082-6].
- [2] S. Briche, Z. Tebby, D. Riassetto, M. Messaoud, E. Gamet, E. Pernot, H. Roussel, O. Dellea, Y. Jourlin, et al., "New insights in photo-patterned sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> films," *Journal of Materials Science* **46**(5), 1474–1486 (2011) [doi:10.1007/s10853-010-4949-7].
- [3] Sigma Aldrich, "Benzoyl Acétone," <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/b11907?lang=fr&region=FR>> (17 July 2013).
- [4] M. Burgos and M. Langlet, "The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study," *Thin Solid Films* **349**(1-2), 19–23 (1999) [doi:10.1016/S0040-6090(99)00139-X].
- [5] J. Araña, A. P. Alonso, J. M. D. Rodríguez, G. Colón, J. A. Navío, and J. P. Peña, "FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO<sub>2</sub> catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental* **89**(1–2), 204–213 (2009) [doi:10.1016/j.apcatb.2008.11.027].
- [6] M. S. M. Saifullah, K. R. V. Subramanian, E. Tapley, D.-J. Kang, M. E. Welland, and M. Butler, "Sub-10 nm Electron Beam Nanolithography Using Spin-Coatable TiO<sub>2</sub> Resists," *Nano Lett.* **3**(11), 1587–1591 (2003) [doi:10.1021/nl034584p].
- [7] N. Tohge, K. Shinmou, and T. Minami, "Photolysis of organically modified gel films and its application to the fine-patterning of oxide thin films," *Proc. SPIE* **2288**, 589–598 (1994) [doi:10.1117/12.188995].
- [8] C. Millon, D. Riassetto, G. Berthomé, F. Roussel, and M. Langlet, "The photocatalytic activity of sol-gel derived photo-platinized TiO<sub>2</sub> films," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **189**(2–3), 334–348 (2007) [doi:10.1016/j.jphotochem.2007.02.025].
- [9] KLOE, "Gamme UV-KUB," 27 May 2013, <<http://www.kloe.fr/fr/nos-solutions-lithographie/gamme-uv-kub>> (27 May 2013).

## **Chapitre 5 : Transfert de technologie et conception du masque de phase**

Le procédé de Lithographie Interférométrique Dynamique (LID), mis au point au LabHC, a fait l'objet de développements au cours de deux thèses soutenues en 2006 et 2010 [1,2]. Dans le cas du présent travail de thèse, la synthèse de ces travaux a permis le transfert des technologies développées sur un équipement industriel, le Dilase 750, pour obtenir un outil d'insolation compatible avec de grandes surfaces et d'une grande précision. La principale problématique de ce transfert est l'adaptation des composants, prévus pour un système ayant beaucoup d'espace disponible, à un équipement dont l'espace de travail et l'accessibilité sont limités. Ainsi de nouvelles techniques ont dû être employées, notamment pour la mise en forme du faisceau, et le système a dû être globalement redimensionné de manière à ne pas entrer en conflit avec les systèmes déjà présents au sein du Dilase. De plus, pour répondre à la problématique du projet dans lequel s'inscrit cette thèse, des réseaux de diffraction de grandes dimensions doivent être fabriqués. Pour cela, un masque de phase, utilisable sur le Dilase 750 a été développé, tenant compte des contraintes imposées par les matériaux (longueur d'onde d'insolation), la période désirée (600 nm), ou la technologie souhaitée (masque de phase monolithique).

Ce chapitre présentera donc les deux bancs utilisés : le banc du laboratoire, utilisé pour tester le sol-gel, et le banc industriel qui a subi le transfert de technologies du premier banc. Ensuite, c'est le faisceau qui sera étudié : le but est de former une fine ligne élargie de lumière et de profil d'intensité carré à partir d'un faisceau initialement circulaire et gaussien. Pour cela, l'utilisation de microlentilles, de micro optique réfractive et de lentille de Powell sont des voies envisagées afin de choisir le système le plus adapté à cette étude. Enfin, pour créer des motifs sub-micrométriques sur un réseau photosensible tout-inorganique, un masque de phase a été conçu et testé au laboratoire.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été publiés dans *Optical Engineering* et ont fait l'objet d'un *Proceeding of SPIE* [3,4]. Ils ont été présentés à Photonics Europe à Bruxelles en 2012 et au congrès EMRS à Strasbourg en 2012.

## 1. Présentation des bancs

Deux bancs ont été utilisés durant cette thèse : un banc à déplacement linéaire au laboratoire et un équipement industriel bien plus perfectionné, permettant des déplacements bidimensionnels et une plus grande précision de déplacement.

### 1.1. A l'échelle du laboratoire

Le banc d'écriture présent au LabHC date des années 1960. Il possède une règle optique de période 1000 nm lui permettant d'avoir une précision de déplacement de 500 nm. Le chariot mobile du banc est entraîné par une vis sans fin au moyen d'un système de moteur asynchrone LS Unimotor et un variateur de vitesse LS Unidrive SP. Ces derniers permettent des vitesses allant de plusieurs millimètres par seconde à quelques microns par secondes. Le banc est commandé par un logiciel sous LabView (National Instruments) qui permet d'interfacer un laser avec le déplacement du banc. Il est ainsi possible de moduler la puissance émise par le laser en fonction du déplacement pour n'éclairer qu'une fois tout les 500 nm (ou des multiples supérieurs de 500 nm) pour faire de la LID en écriture modulée.

Ce banc a fait l'objet du travail de deux thèses antérieures [1,2] qui ont permis la mise au point la technique d'écriture au vol (LID) selon la technique en continue ou selon la technique en écriture modulée (Figure 90).



Figure 90 : Photographie du banc d'insolation du LabHC en incidence de Littrow.

Une tête d'écriture par masque de phase, dont le principe est identique à celui qui sera explicité dans le paragraphe suivant, a été installée sur ce banc.

Dans le cadre de cette thèse, le banc a servi à démontrer le principe de l'écriture sur des substrats sol-gel en écrivant des réseaux de diffraction de période 500 nm dans un xérogel de TiO<sub>2</sub>. Ainsi, la validité de la résine sol-gel peut être démontrée avant d'être transférée sur l'équipement industriel. Ces résultats seront présentés dans le Chapitre 6. Ce banc devant servir à écrire des réseaux de faible période, les spécifications quant à la déviation du déplacement rectiligne comme le lacet, le tangage ou le roulis doivent être rigoureuses (voir Chapitre 2 §4.2.3).

### 1.2. A l'échelle industrielle

Au cours de ce travail, le dispositif de LID du banc du LabHC a fait l'objet d'un transfert de technologie avec la société KLOE et a été transposé avec succès sur le Dilase 750 [3], prototype industriel d'équipement d'écriture laser directe [5]. Le but de ce procédé est de pouvoir écrire rapidement des réseaux de diffraction sur de grandes surfaces. Le dispositif se compose donc du Dilase 750 dans lequel un module permettant la LID a été inséré (Figure 91). Le module comprend la source laser, la ligne de mise en forme du faisceau émis par cette source et le masque de phase accompagné de son support. Chaque élément est monté sur des platines (translation, rotation, tilt), permettant ainsi les réglages et ajustements nécessaires pour la mise en forme du faisceau ainsi que pour les alignements relatifs. A l'origine, le Dilase 750 était adapté à des études sur l'optique pixellisée, l'écriture directe de réseaux de diffraction ligne par ligne, la fabrication de nano objets par photo croissance ou le prototypage rapide de microsystèmes planaires ou volumiques.

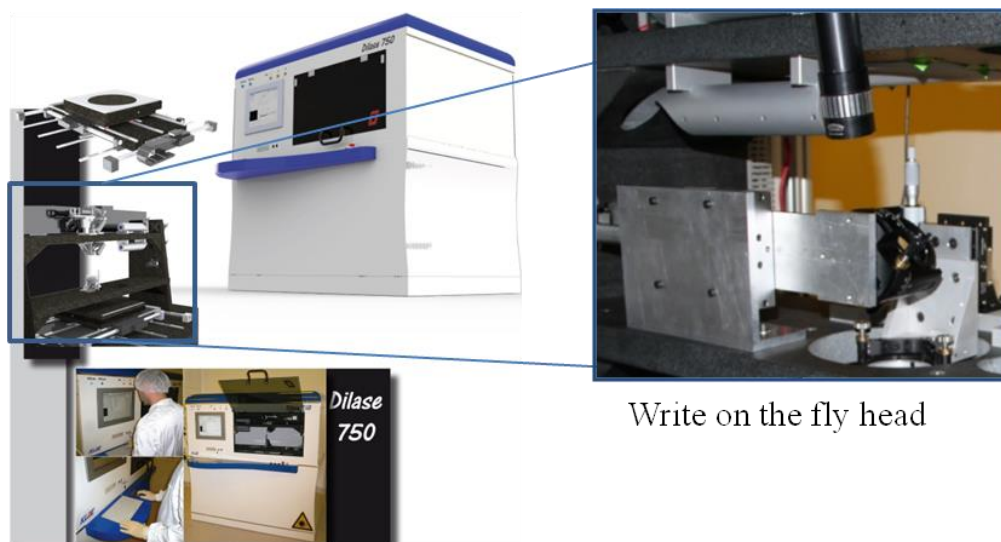


Figure 91 : Photographie du Dilase 750 (gauche) et de la tête d'écriture directe implantée sur la machine (droite).

Le Dilase 750 permet d'écrire sur des substrats photosensibles en focalisant un faisceau laser. Trois lignes avec des sources laser différentes (diodes Oxixius à 375 nm et 325 nm et laser HeCd à 405 nm) sont disponibles dans la machine d'origine et une nouvelle a été ajoutée pour les besoins du

projet, de manière à adapter la source à une longueur d'onde et une puissance compatibles avec la résine sol-gel utilisée. Il possède une table en marbre plane, mobile dans 2 directions. La résolution des déplacements est de 10 nm ou 100 nm, et le déplacement est contrôlé à 10 nm ou 100 nm, grâce à une règle optique. Le marbre peut supporter des substrats jusqu'à un diamètre de 8 pouces. Les courses de déplacements dans les directions x et y sont de 400 mm. Le tableau 1 présente les caractéristiques mécaniques du Dilase 750.

<b><i>Platines XY moteur linéaire</i></b>	
<b>Force</b>	200 N
<b>Course utile</b>	400×400 mm <sup>2</sup>
<b>Topologie</b>	Platines à plat
<b>Lacet suivant les axes X et Y</b> (Lacet : rotation dans le plan, autour de l'axe vertical Z)	+/-5 Arcsec
<b>Roulis suivant les axes X et Y</b> (rotation autour de l'axe longitudinal selon lequel s'effectue le déplacement.)	+/-5 Arcsec
<b>Erreur de Rectitude</b>	2 μm + (1 μm/100 mm)
<b>Erreur de planéité</b>	3 μm
<b>Orthogonalité</b>	2 Arcsec max
<b>Technologie de positionnement</b>	Règle optique (période ≤ 4 μm)
<b>Répétabilité de positionnement</b>	100 nm
<b>Vitesse maximale de déplacement</b>	>100 mm.s-1
<b>Résolution</b>	10 nm ou 100 nm *

Tableau 1 : Performances mécaniques du Dilase 750.

Un logiciel dédié, illustré sur la Figure 92, permet le contrôle du déplacement et de la vitesse, ainsi que la sélection de la voie laser et sa puissance. Il est aussi possible de récupérer les signaux de la règle optique pour moduler la puissance du faisceau et faire de l'écriture modulée.

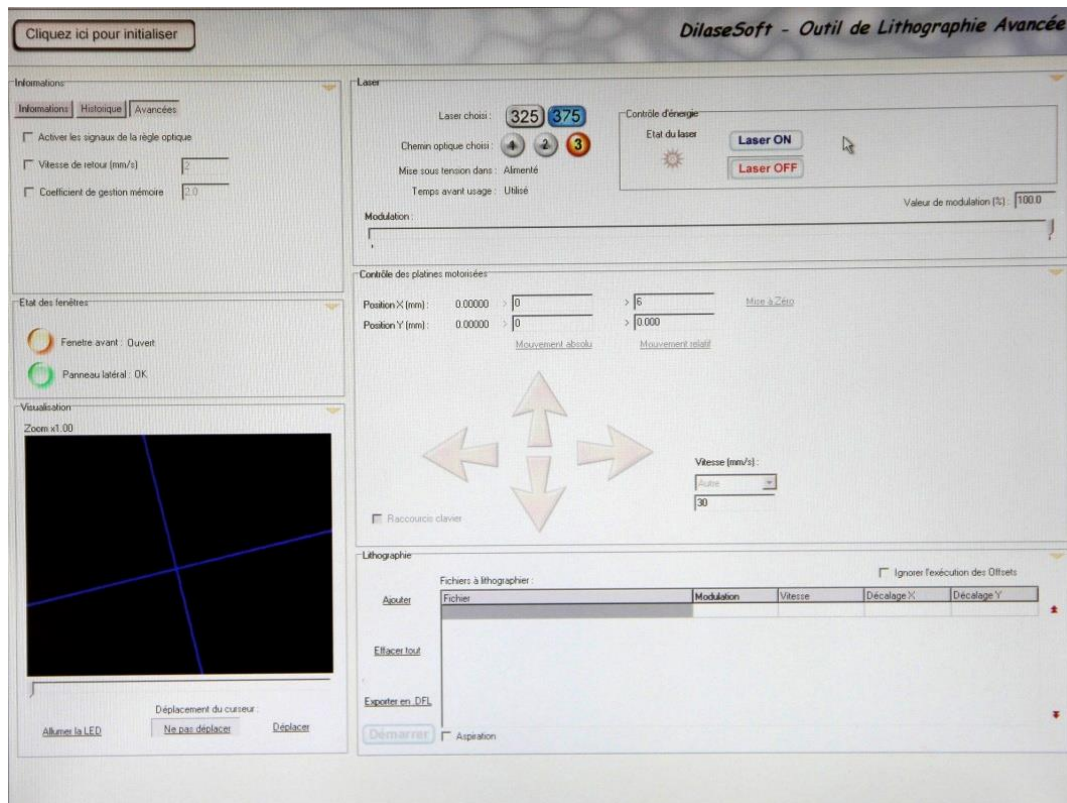


Figure 92 : Capture d'écran du logiciel du Dilase 750.

Le Dilase 750 possède un marbre muni de deux ouvertures circulaire de 20 cm et 10 cm de diamètre, permettant l'accès à la plateforme de translation. La tête d'écriture interférométrique doit être placée dans l'ouverture de 20 cm, la plus proche des sources lasers, pour ne pas gêner les voies d'écriture déjà présentes sur l'équipement. De plus, pour cette même raison, la ligne de mise en forme doit être la plus compacte possible.

La mise en forme du faisceau doit permettre d'obtenir une ligne homogène, relativement large selon l'axe x (quelques cm), qui viendra éclairer l'échantillon à insoler, permettant de structurer plus vite une plus grande surface. Différentes techniques de mise en forme ont été envisagées et seront présentées dans le paragraphe suivant. Pour ne pas empiéter sur les autres voies d'insolation, il est nécessaire de réduire au maximum l'encombrement lié au laser et à la ligne de mise en forme. Ainsi le laser a été déporté sur l'arrière de la machine et son faisceau est renvoyé par un miroir à 45°. La ligne optique pour la mise en forme du faisceau est quant à elle accessible à la fois par le laser déporté ainsi que par une des voies originelles du Dilase. Le dispositif est présenté sur la Figure 93.



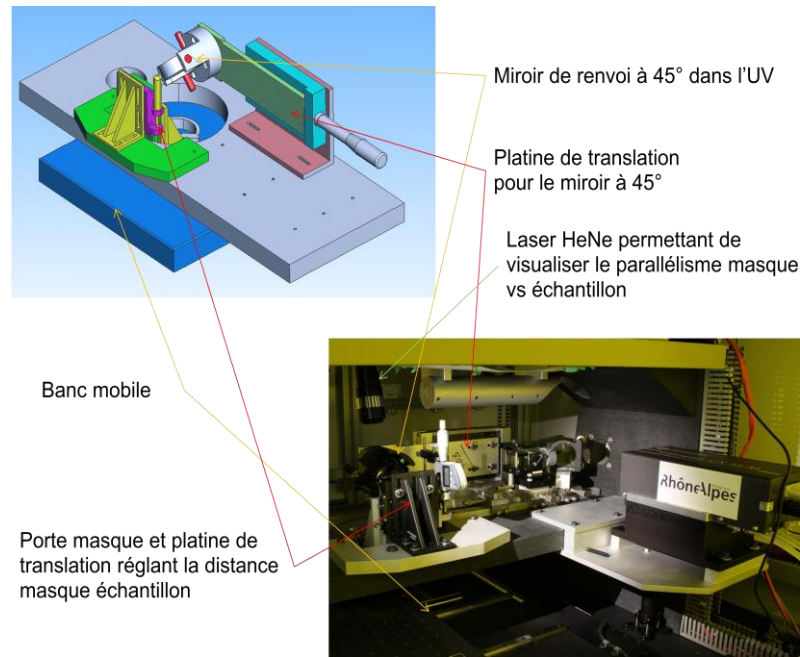


Figure 93 : Vue de la face arrière (à droite) du Dilase 750 modifié.

La principale modification apportée au Dilase est l'ajout d'une tête d'écriture incluant un masque de phase. Cette tête est présentée sur la Figure 94.

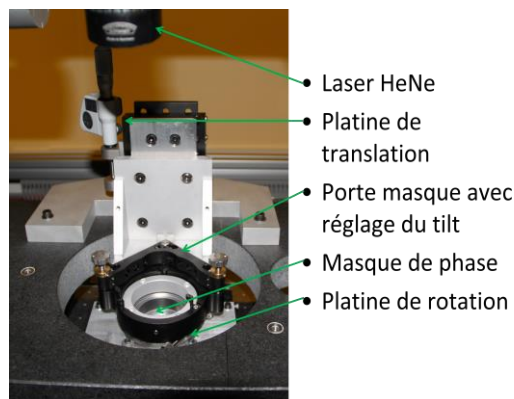


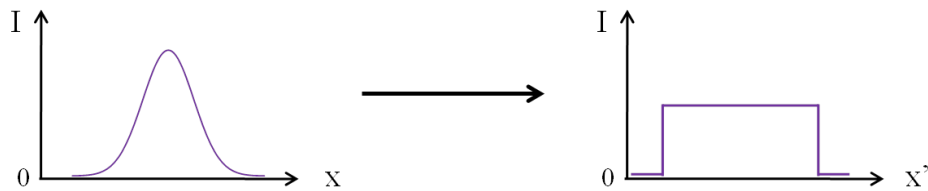
Figure 94 : Photographie de la tête d'insolation d'écriture directe.

Le montage est très sensible. Ainsi plusieurs réglages sont disponibles: la tête d'écriture comprend une platine de translation permettant de rapprocher le masque de l'échantillon, un porte masque, posé sur une platine de rotation, permettant de régler l'orientation des lignes de réseaux par rapport à la direction du mouvement, ainsi que deux molettes servant à régler les angles de roulis et de tangage.

## 2. Emission d'une ligne laser

Une ligne optique permettant la mise en forme du faisceau laser a été implantée dans l'équipement. Le but est de former une fine ligne élargie et de profil d'intensité carré à partir d'un faisceau initialement gaussien. Différentes techniques ont été envisagées et sont présentées dans le paragraphe suivant.

La mise en forme d'une ligne de lumière à partir d'un faisceau gaussien est une étape cruciale, puisqu'elle permet d'obtenir une illumination large et uniforme du film photosensible, définissant ainsi la zone d'insolation. Selon la technique décrite précédemment, il est évident que la mise en forme du faisceau la plus adaptée, selon une section transverse du faisceau, est la ligne étendue selon l'axe  $x$  (Figure 95).



**Figure 95 : Principe de mise en forme idéale du faisceau : obtenir un faisceau carré à partir d'un faisceau Gaussien.**

Un laser Coherent Genesis à 355 nm, d'une puissance de 100 mW a été utilisé. Des mesures d'intensité du profil du faisceau ont été effectuées grâce à un analyseur de faisceau Newport. Le faisceau en sortie de laser présente une forme parfaitement gaussienne d'un millimètre de diamètre, comme le montre la Figure 96. La mise en forme doit permettre d'obtenir une ligne large de plusieurs centimètres avec profil d'intensité carré (« flat top » ou « top hat ») selon la direction perpendiculaire au déplacement du banc. Différentes méthodes ont été testées pour conduire à ce profil : le réseau de microlentille, qui permet d'obtenir une ligne mais pas un profil d'intensité top hat ; la microlentille réfractive permettant de former une figure carrée à partir d'un faisceau initialement gaussien et, la lentille de Powell, qui permet d'obtenir une ligne étendue ayant un profil d'intensité proche du carré.

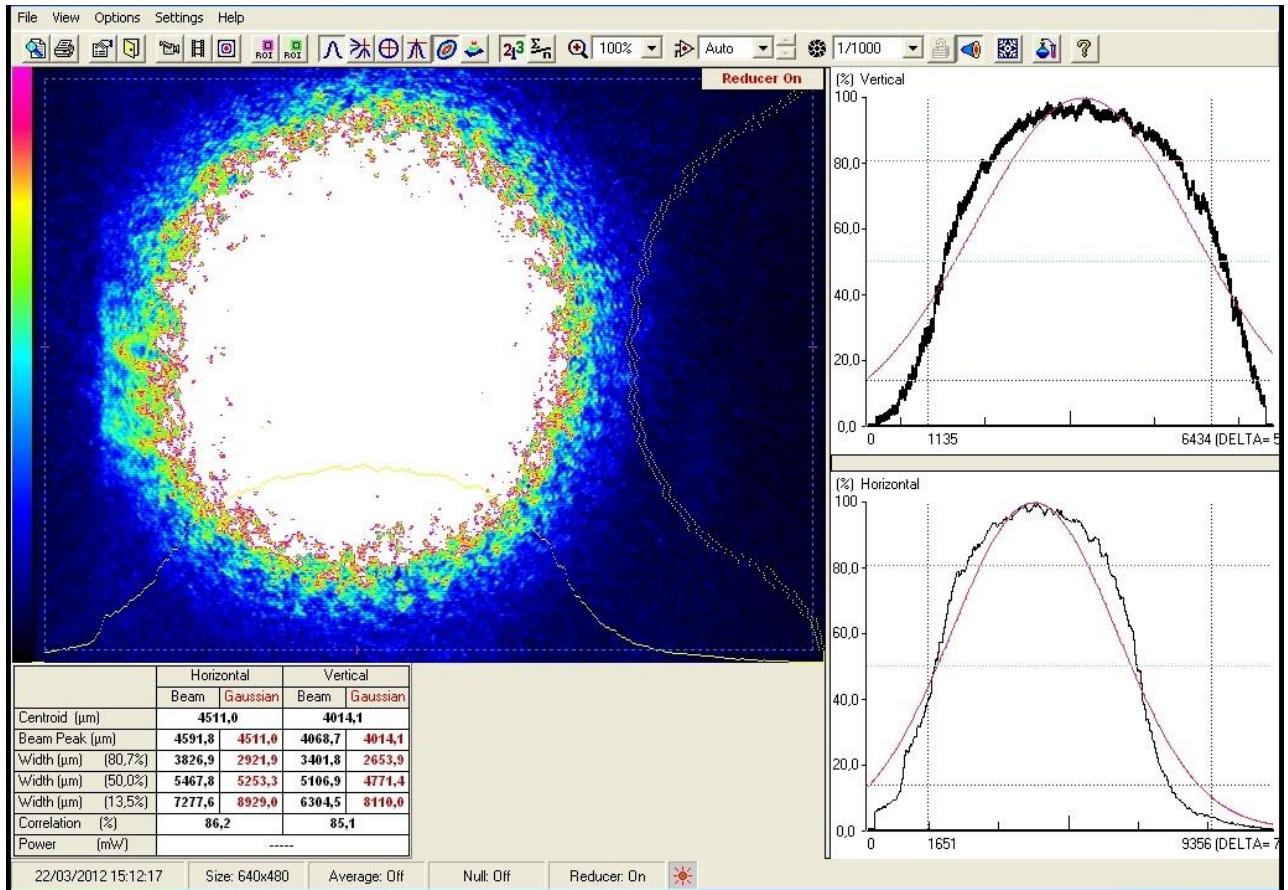


Figure 96 : Image et profils de l'intensité du faisceau à la sortie du laser.

### 2.1. Réseau de microlentilles

Le réseau de microlentilles est formé d'une succession de microlentilles cylindriques placées les unes à côté des autres. Lorsqu'un faisceau frappe cet alignement, il est séparé par les microlentilles et forme ce qu'on peut considérer, à l'œil nu, comme une ligne qui diverge. Néanmoins lorsque cette ligne est passée à l'analyseur de faisceau, elle montre de grandes variations d'intensité dans sa longueur, liées à la réfraction de chaque microlentille. Ainsi, avec ce système, une ligne de profil carré en moyenne est bien obtenue mais présentant des variations d'intensités suffisantes pour que les résines utilisées y soient sensibles, dégradant ainsi le profil d'insolation.

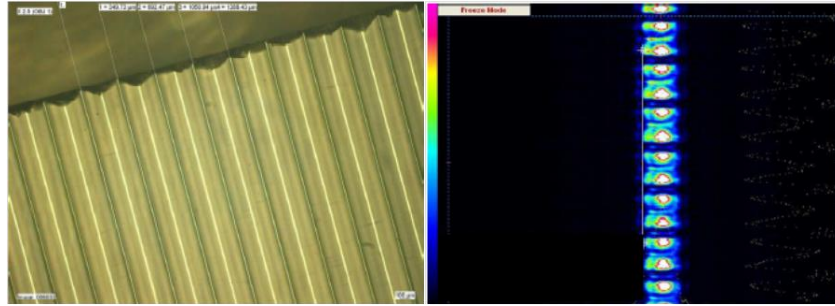


Figure 97 : Micrographie des microlentilles (gauche) et de l'image résultante à l'analyseur de faisceau (droite).

Les micro-lentilles ne sont donc pas compatibles avec l'utilisation que l'on souhaite faire de la ligne : la ligne semble être étendue mais est en réalité discontinue et ne représente donc pas le profil top hat voulu.

## 2.2. Micro optique réfractive

Elaborée par une équipe de la Friedrich-Schiller University de Iéna en Allemagne [6], la microlentille réfractive a été utilisée pour mettre en forme le faisceau. Cette optique permet, à partir d'un faisceau au profil d'intensité gaussien, d'obtenir un spot de forme rectangulaire uniformément éclairé mais pas étendu. Cette lentille est composée de plusieurs courbures de surface (Figure 98), de manière à focaliser les bords du faisceau et à faire diverger les rayons du centre. De ce fait, la qualité de la gravure et donc de la micro-optique obtenue est critique pour obtenir un faisceau homogène.

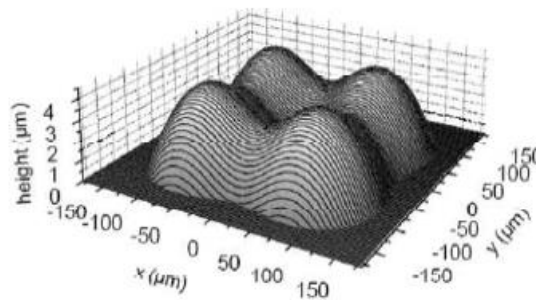


Figure 98 : Profil tridimensionnel de la micro-optique réfractif [6].

Pour que la mise en forme du faisceau soit optimale, ce dernier doit être focalisé sur le centre de la microlentille, puis collimaté et élargi. Dans ce cas, les performances de la lentille sont bonnes et permettent d'obtenir une ligne homogène. C'est la solution retenue par Y. Bourgin pour le développement du banc initialement utilisé dans ce travail [2]. Néanmoins, en raison de la dimension du substrat de la lentille ainsi que de la première lentille focalisatrice, l'encombrement de ce système de mise en forme est important. C'est pourquoi d'autres systèmes ont été mis en pratique.

### 2.3. Lentille de Powell

Une lentille de Powell est un élément optique réfractif inventé par I. Powell dans les années 1980 [7]. La lentille présente une forme biseautée à une extrémité (apex) et plate de l'autre avec une symétrie planaire selon le plan (x,z). La forme biseautée répond à l'équation conique suivante :

$$y = \frac{c \times x^2}{1 + \sqrt{1 - (1+Q) \times c^2 \times x^2}}$$

Où  $c$  est le rayon de courbure et  $Q$  la constante conique. Elle est définie par l'angle d'ouverture de la ligne à la sortie de la lentille. Selon le rayon de courbure et la constante conique, il est possible d'ajuster les paramètres pour obtenir une ligne lumineuse homogène avec un angle d'ouverture défini. La Figure 99 présente un schéma de principe de la lentille de Powell.

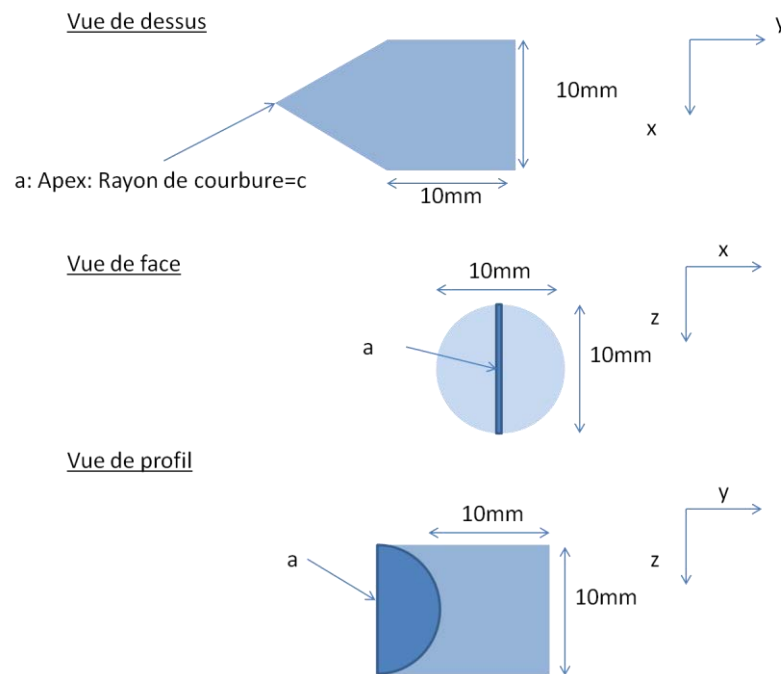
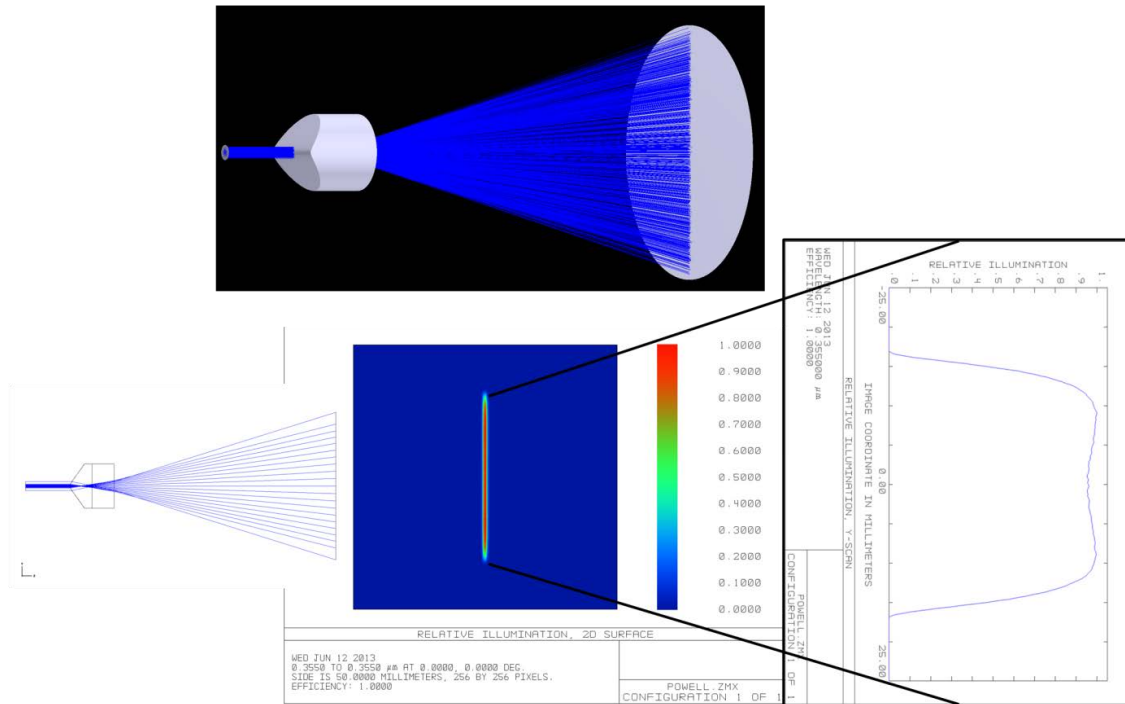


Figure 99 : Schéma de principe d'une lentille de Powell.

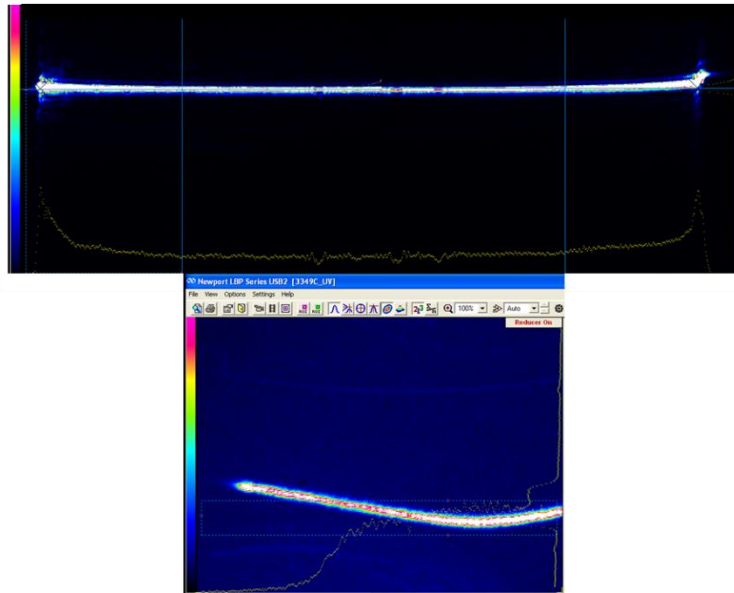
Durant cette thèse, une lentille de Powell en verre BK7 avec angle d'ouverture de  $30^\circ$  a été utilisée. Néanmoins, ces paramètres ne sont pas optimaux, particulièrement en ce qui concerne les matériaux utilisés, puisque le BK7 absorbe une grande partie de la lumière à 355 nm, réduisant d'autant la capacité du faisceau à insoler efficacement la couche photosensible. C'est pourquoi une lentille en silice a été conçue sous Zemax pour optimiser les conditions d'insolation dans le cas de futurs développements. Les résultats de la modélisation sont présentés sur la Figure 100 et illustrent

l'obtention d'une ligne au profil quasiment plat de longueur 2 cm à partir d'un faisceau gaussien d'un mm de diamètre..



**Figure 100 : Résultats de la simulation effectuée sous Zemax avec une lentille en silice et optimisée pour une longueur d'onde de 355 nm et un angle d'ouverture de 30°.**

La lentille de Powell présente l'avantage de n'être que réfractive et ainsi d'assurer une grande homogénéité à la ligne produite. Cependant, son positionnement peut se révéler complexe car le faisceau incident doit arriver de façon normale sur l'apex de la lentille (Figure 99). De plus, les lentilles utilisées pour la suite de la mise en forme de la ligne doivent être positionnées avec le même axe vertical que la lentille de Powell, sans quoi la ligne obtenue n'est plus droite mais légèrement incurvée comme le montre la Figure 101.



**Figure 101 : Lignes obtenues avec une lentille de Powell. Lorsque la lentille de Powell et la lentille collimatrice sont bien réglées, la ligne est droite (en haut) ; lorsque ce n'est pas le cas, la ligne se courbe (en bas).**

Le système optique utilisé avec la lentille de Powell est présenté sur la Figure 102. Il est composé de la lentille elle-même (angle d'ouverture de  $30^\circ$ ) qui va former une ligne divergente à partir d'un faisceau gaussien (A), d'une lentille cylindrique collimatrice de focale 40 mm (B) qui va collimater la ligne selon le plan (x,y), d'une lentille cylindrique focalisatrice de focale 250 mm (C) qui va focaliser la ligne dans sa largeur sur l'échantillon. Les focales des lentilles ont été choisies de manière à limiter l'encombrement au sein du Dilase et d'obtenir une ligne d'environ 20 mm de long et de  $325 \mu\text{m}$  de large.

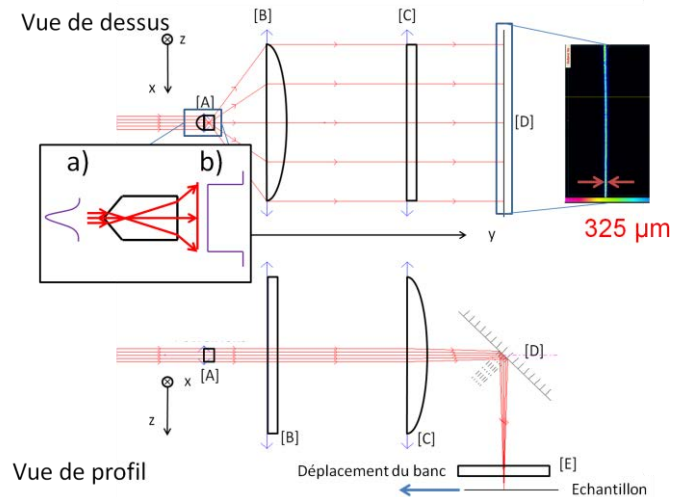


Figure 102 : Description schématique de l'écriture dynamique, incluant la lentille de Powell (A) (dont le principe figure dans l'encart : le faisceau Gaussien (a) est transformé en ligne au profil carré (b)), la lentille de collimation (B), la lentille focalisatrice (C) et le miroir de renvoi (D). La ligne obtenue est focalisée sur l'échantillon et présente une longueur de 25 mm pour une largeur de 325  $\mu\text{m}$ .

La Figure 103 présente le montage une fois intégré à l'intérieur du Dilase 750 : le miroir à 45° renvoie le faisceau laser au travers d'un diaphragme avant qu'il ne traverse la lentille de Powell et ne soit collimaté par la première lentille cylindrique.

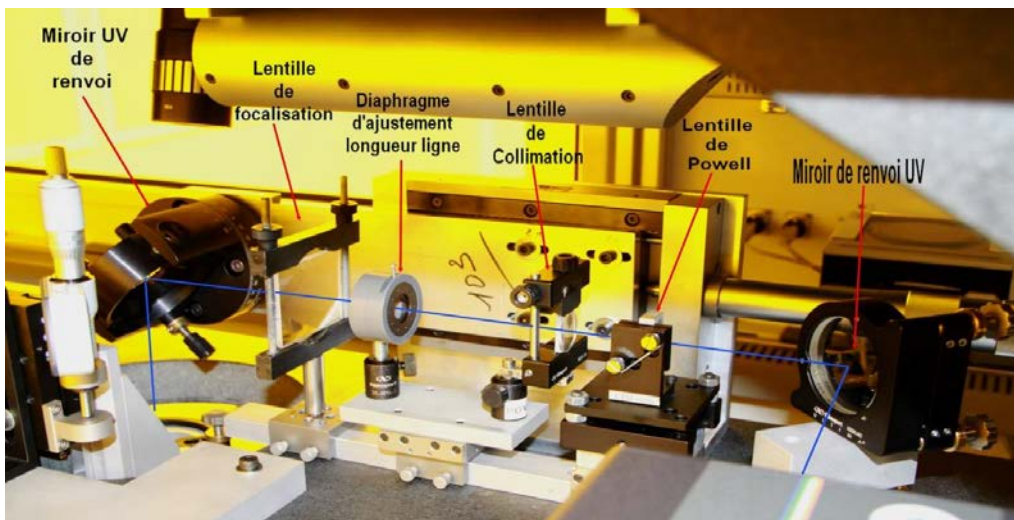


Figure 103 : Photographie du montage optique pour la production d'une ligne laser.

La solution retenue est donc la lentille de Powell qui permet à la fois d'étendre le faisceau en une ligne et de produire un profil carré. De plus, le système utilisé par la lentille est relativement compact et autorise une intégration simple dans le Dilase. Les composantes optiques sont parfaitement transparentes à 355 nm, à l'exception notable de la lentille de Powell en BK7 qui absorbe près de 75% de l'intensité à 355 nm (pour une longueur d'onde de 375 nm la perte due à la lentille n'est plus que de



30%). Les composantes optiques disposent également d'un anti-reflet optimisé pour la gamme de longueurs d'onde 355-375 nm. Au total, les pertes causées par le diaphragme et les diverses autres réflexions représentent moins de 20% de l'intensité initiale. Ainsi, selon la longueur d'onde d'écriture (355 ou 375 nm), on perd entre 50% et 95% de l'intensité initiale principalement à cause de la lentille de Powell.

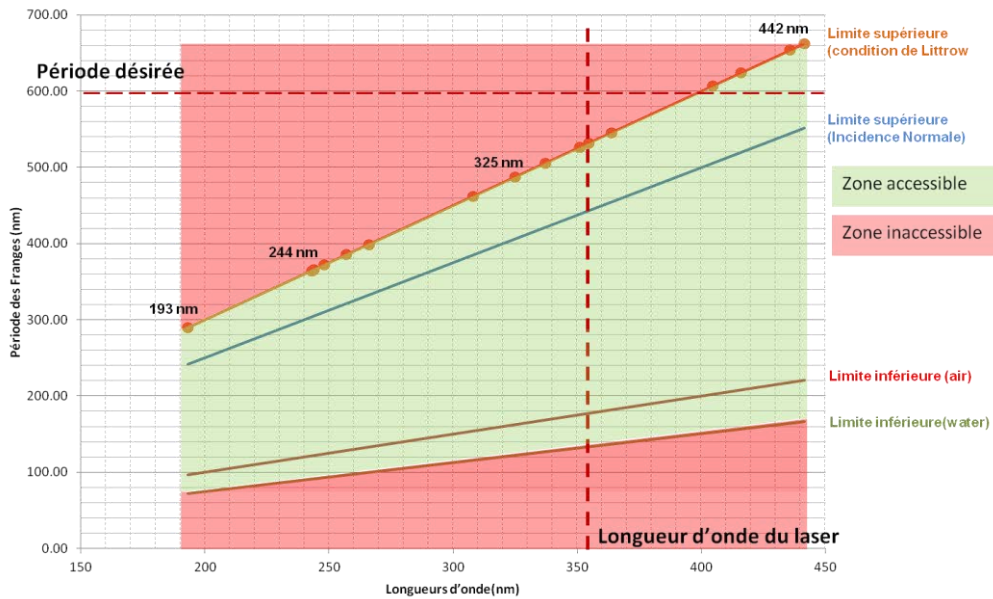
La ligne laser ainsi produite est utilisée pour insoler un film photosensible. Pour cela, elle passe au travers d'un masque de phase spécialement développé pour atteindre la période requise et dont la conception fait l'objet du paragraphe suivant.

### 3. Conception du masque de phase

De nombreuses applications, comme le traitement de la lumière blanche, nécessitent une dimension sub-micrométrique des réseaux de diffraction, compatibles avec l'utilisation de la lumière visible. Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur la possibilité de former des réseaux optimisés pour des longueurs d'onde de travail de l'ordre de 600 nm, ce qui nécessite une période des réseaux de 600 nm.

Afin de rendre l'interférogramme le plus efficace possible, un masque de phase a été simulé, fournissant des paramètres idéaux. Dans le cas de l'insolation à travers un masque de phase, le cas idéal est celui où seuls deux ordres transmis interfèrent : il s'agit de l'insolation sous angle de Littrow (chapitre 1 §3.3.2). Cette condition impose pour une longueur d'onde d'insolation donnée, une gamme de période de réseaux inscriptibles. En effet, il faudra que le masque diffracte un ordre 1 transmis en plus de l'ordre 0. Il en est de même pour l'incidence normale : dans ce cas, il y a au moins trois ordres transmis. La difficulté principale sera de minimiser l'intensité de l'ordre 0 transmis mais, comme nous le verrons aussi, la présence d'ordres transmis supérieurs (ordres 3) perturbe significativement l'interférogramme.

La Figure 104 représente les périodes des franges susceptibles d'être produites par l'interférogramme d'un masque de phase en fonction de la longueur d'onde du laser utilisé.



**Figure 104 : Période des motifs accessibles par DIL en fonction de la longueur d’onde du laser et des conditions d’incidence. Les couples de périodes de motifs/longueur d’onde du laser accessibles sont dans la zone verte, ceux inaccessibles sont dans les zones rouges. On voit que la période désirée (600 nm) n’est pas accessible à la longueur d’onde utilisée, que ce soit en incidence normale ou de Littrow.**

La droite orange représente la limite supérieure en incidence de Littrow et délimite la zone au dessus de laquelle il ne sera plus possible de faire apparaître les ordres 0 et -1, et donc de former un interférogramme. La droite bleue correspond à la limite au dessus de laquelle il ne sera plus possible d’annuler l’ordre zéro et les ordres supérieurs à +/-1 en incidence normale. Ainsi, toutes les périodes des franges situées dans la zone verte sont accessibles (en fonction de la longueur du laser), et toutes celles se trouvant dans les zones rouges seront inaccessibles (incidence de Littrow), ou détériorées (incidence normale). Par exemple, un interférogramme de 300 nm de période peut être obtenu avec un laser à 355 nm, en incidence de Littrow comme en incidence normale. A l’inverse, il est impossible d’obtenir un interférogramme de période 600 nm avec un laser à 355 nm en condition de Littrow ; en incidence normale, pour une période de 600 nm et une longueur d’ondes de travail de 355 nm, les ordres +/-1 seront maximisés, mais les ordres supérieurs à +/-1 et l’ordre zéro seront également présents, induisant des modulations en z et une variation de l’intensité toute les deux périodes et causant ainsi une double périodicité. On peut néanmoins chercher à minimiser ces ordres parasites en optimisant le masque selon différents paramètres tels que la profondeur et le rapport d’aspect.

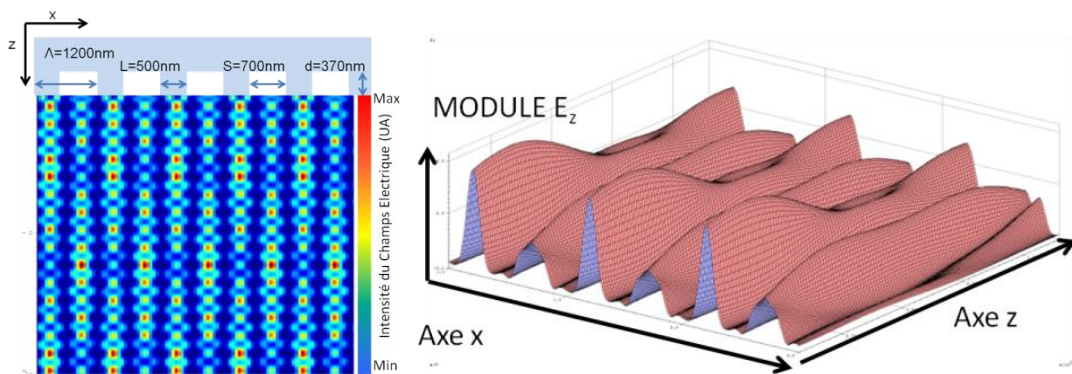
Une simulation a été effectuée pour optimiser un masque selon ces différents paramètres. Comme illustré sur le tableau 2, il découle de cette simulation que, tandis qu’environ 80% de la lumière transmise à travers le masque théorique est constitué des ordres +/-1, moins de 1% est transmise dans l’ordre 0 et 8,4% de la lumière est également transmise dans les ordres +/-3 (la contribution d’autres ordres transmis demeure très en dessous de 1% et n’est pas illustrée dans le

tableau 2). On s'attend donc à ce que ces ordres transmis indésirables créent une modulation de la périodicité sub-micrométrique et que notre masque de phase monolithique ne soit pas encore optimal. Notons également que près de 11% de la lumière n'est pas transmise en raison de la réflexion sur le masque.

Ordre	Efficacité (%)
0	0,099619
+/-1	40,417
+/-3	4,2613

**Tableau 2: Efficacité des ordres transmis sous le masque de phase théorique ( $\lambda = 355$  nm, polarisation TE).**

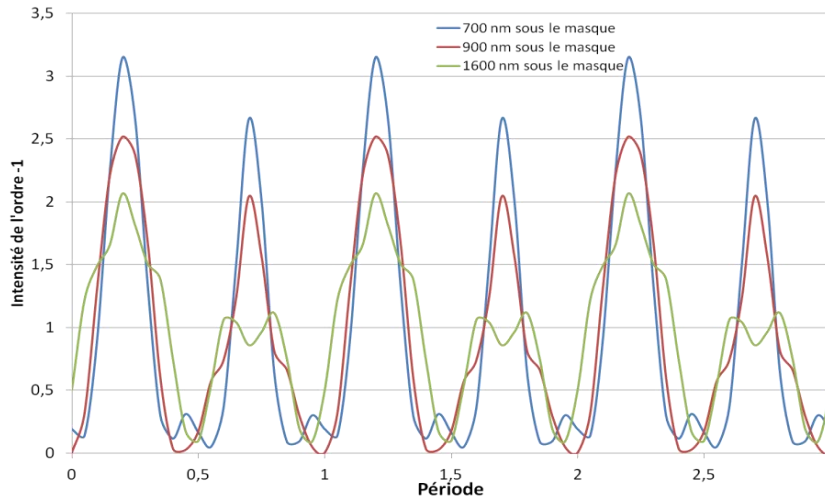
Les résultats de cette modélisation sont illustrés dans ce qui suit pour un masque de phase théorique optimisé : masque en silice fondue de période 1200 nm (puisque nous travaillons en incidence normale, la période théorique de l'interférogramme devrait donc être de 600 nm), de rapport ligne/espace 500 nm/700 nm et de 370 nm de profondeur. La Figure 105 représente l'intensité du champ électrique calculée le long de l'axe z pour 5 périodes du masque de phase (sur l'axe x) et pour un faisceau incident de longueur d'onde 355 nm (polarisation TE). Plus la couleur tend vers le rouge, plus l'intensité est forte.



**Figure 105 : Intensité du champ électrique sous le masque de phase théorique simulée sous MC Grating, le long de l'axe z, soit la distance sous le masque.**

Cette figure montre que l'interférogramme produit présente une double périodicité 1200/600 nm, avec une prévalence de la période à 1200 nm vs la période souhaitée de 600 nm. De plus, on voit que l'intensité est également modulée en fonction de la distance sous le masque, le motif d'interférence n'étant pas homogène et variant beaucoup sur quelques centaines de nanomètres (Figure 106). Cet effet est dû aux interférences produites entre les nombreux ordres de diffraction (essentiellement 0, +/-1, +/-3) transmis sous le masque. Néanmoins, les variations observées sont moins importante que pour le masque réel. Dans le cas de l'incidence de Littrow, où seuls deux

faisceaux interfèrent, l'interférogramme ne serait pas modulé en z, mais rappelons que cette configuration n'est pas compatible avec la période souhaitée de 600 nm.



**Figure 106 : Profils d'intensité (UA) en fonction de la période (une période=1200nm) pour différentes distances sous le masque théorique : à 700 nm (bleu), 1400 nm (rouge) et 1600 nm (vert).**

Suite à cette simulation, un masque a été conçu au LabHC, puis fabriqué à Iéna par EBL (Fraunhofer IOF). Le masque a ensuite été évalué par des mesures optiques (Tableau 3). Ces évaluations confirment que notre masque n'est pas optimal. Alors que la transmission des ordres +/-1 est proche de la simulation (environ 80%), la transmission des ordres +/-3 est plus faible (1,6 au lieu de 8,4%), mais la transmission de l'ordre 0 est significativement plus forte que prévu (3,5 au lieu de 1%).

Ordres	Efficacité (%)
0	3,5
+/-1	37,8
+/-3	0,8

**Tableau 3: Efficacité des ordres transmis sous le masque de phase réel ( $\lambda = 355$  nm) (polarisation TE).**

Les différences d'efficacité entre le réseau modélisé et celui fabriqué par EBL sont dues à de petits écarts sur les paramètres du masque et aux tolérances de fabrication. Ainsi, les simulations de l'intensité du champ électrique transmis montrent qu'une périodicité de 600 nm peut encore être obtenue (Figure 107) mais, comparée aux simulations sur le masque théorique, la périodicité parasite de 1200 nm apparaît plus intense, ce qui provient d'une plus grande contribution des ordres parasites par rapport au masque théorique, en l'occurrence de l'ordre 0 (3,5 au lieu de 1%).

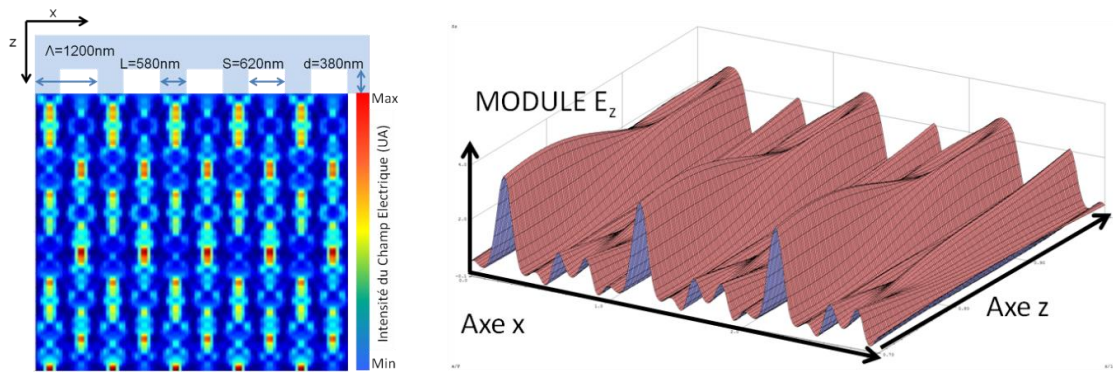


Figure 107 : Champ Electrique sous le masque réel simulé à partir de MC Grating le long de l'axe z.

La Figure 108 montre le profil du motif d'interférence produit par les ordres sous le masque de phase réel. On remarque que la modulation à 600 nm est moins marquée que pour le masque de phase théorique.

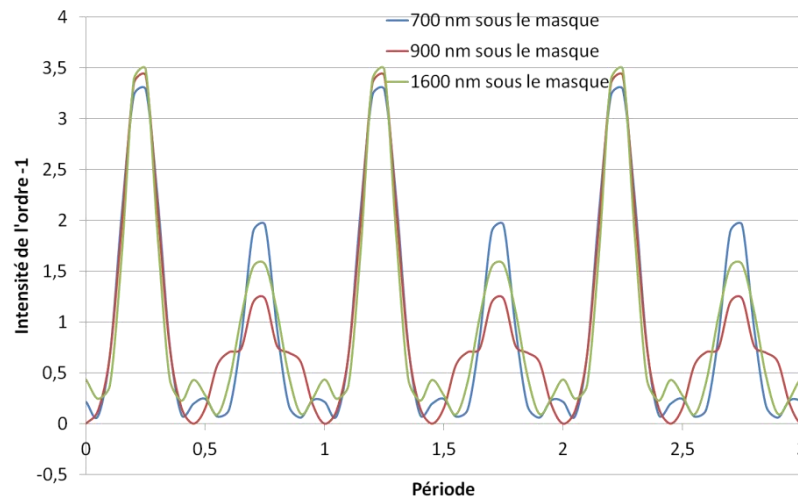


Figure 108 Profils d'intensité en fonction de la période (une période=1200nm) pour différentes distances sous le masque réel : à 700 nm (bleu), 1400 nm (rouge) et 1600 nm (vert).

En outre, les mesures AFM effectuées sur le masque, illustrées sur la Figure 109, fournissent quelques explications sur les écarts entre simulation et expérience. En effet, ces mesures montrent que, bien que la profondeur du réseau du masque ait été relativement bien respectée, le ratio ligne/espace réel (580 nm/620 nm) diffère assez sensiblement de celui simulé (500 nm/700 nm). Cette différence est suffisante pour expliquer les variations expérimentales par rapport aux rendements attendus. Ce masque a tout de même été jugé suffisant pour poursuivre les études dans le cadre de cette thèse puisque, même si elle est fortement parasitée par une deuxième période micrométrique, une période d'interférogramme de 600 nm peut tout de même être obtenue et permettre ainsi de tester la faisabilité de graver des réseaux submicroniques par DIL sur notre résine sol-gel.

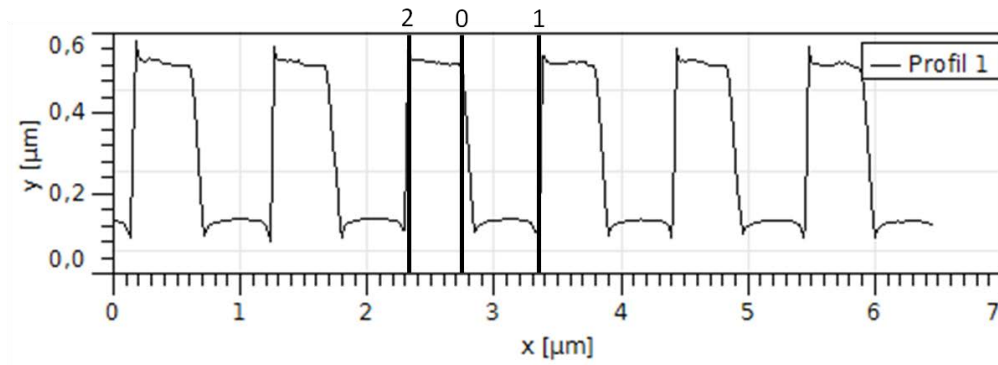


Figure 109 : Profil AFM du réseau du masque de phase. Le ratio ligne espace est de 580 nm/620 nm, (entre “0” et “2” et entre “0” et “1” respectivement) et l’épaisseur est de 380 nm. L’asymétrie du profil AFM est due à la pointe du microscope.

#### 4. Conclusion

La LID a fait l’objet d’un développement poussé, tant au niveau optique pour la mise en forme du faisceau laser qu’au niveau des systèmes mécanique et d’alignement. Après de nombreuses études sur le banc du laboratoire, un transfert de technologie a ensuite été réalisé sur un banc industriel, le Dilase 750. Pour émettre une ligne laser présentant le profil le plus carré et le plus étendu possible, plusieurs systèmes ont été testés. Les microlentilles ne présentent malheureusement pas une assez grande continuité du profil. La micro-optique réfractive est une voie intéressante, mais présentant un encombrement incompatible avec le Dilase 750. C’est donc l’utilisation d’une lentille de Powell qui est la solution retenue pour cette étude : la ligne formée atteint plusieurs centimètres de long pour quelques centaines de micromètres de large.

Un masque de phase permettant d’atteindre une période de 600 nm avec un laser à 355 nm a ensuite été développé. Ce masque présente toutefois des défauts intrinsèques à sa conception. La période qu’il est possible d’atteindre avec ce masque est en effet modulée par des ordres de diffraction qui n’ont pu être annulés et une double périodicité 1200 nm/600 nm apparaît. De plus, les ordres parasites produisent également une modulation de l’interférogramme selon l’axe z. Malgré cela, ce masque remplit sa fonction, puisqu’il va permettre par la suite de tester la faisabilité de graver des réseaux submicroniques par DIL sur notre résine sol-gel.

Les techniques de lithographie développées en laboratoire ont donc fait l’objet d’un transfert de technologie durant la thèse, pour aboutir à un prototype entièrement fonctionnel de machine d’écriture directe de réseaux de diffraction. Une machine industrielle d’écriture a ainsi pu être développée et testée dans le but de produire des réseaux de diffraction à grande vitesse et sur de grandes surfaces.

## Bibliographie

- [1] E. Gamet, "Ecriture au vol par masque de phase de grands réseaux de période submicronique," Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint Etienne (2006).
- [2] Y. Bourgin, "Fabrication par masque de phase de réseaux de diffraction d'aire et de période ultimes," Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint Etienne (2010).
- [3] V. Gâté, G. Bernaud, C. Veillas, A. Cazier, F. Vocanson, Y. Jourlin, and M. Langlet, "Fast dynamic interferometric lithography for large submicrometric period diffraction gratings production," *Opt. Eng.* **52**(9), 091712–091712 (2013) [doi:10.1117/1.OE.52.9.091712].
- [4] V. Gâté, G. Bernaud, C. Veillas, A. Cazier, Y. Jourlin, M. Langlet, F. Vocanson, and P. Coudray, "New industrial and innovative writing machine for the fabrication of sol-gel TiO<sub>2</sub> based sub-micrometric period diffraction gratings," in *Spie Proc.* **8428**, p. 84281B–84281B, SPIE (2012) [doi:10.1117/12.921214].
- [5] KLOE, "Gamme Dilase," 27 May 2013, <<http://www.kloe.fr/fr/nos-solutions-lithographie/gamme-dilase>> (27 May 2013).
- [6] T. Kaempfe, E.-B. Kley, and A. Tuennermann, "Design and fabrication of refractive and diffractive micro optical elements used in holographic recording setups," in *Proc. Spie* **5965**, pp. 596503–596503, SPIE (2005) [doi:10.1117/12.625195].
- [7] I. Powell, "Linear Diverging Lens," US Patent n°4826299 (1989).

# **Chapitre 6 : Lithographie**

## **submicrométrique**

La gravure submicrométrique a été réalisée par LID. Deux masques de phase ont été utilisés dans cette étude : un masque en résine de période 500 nm pour démontrer la faisabilité de réseaux submicroniques et le masque en silice fondue de période 1200 nm, dont la mise au point a été présentée au chapitre précédent, pour fabriquer les réseaux liés à l'application finale. Pour établir la faisabilité d'une telle réalisation, de premiers essais ont été effectués sur le banc du LabHC. Ils se sont déroulés en deux étapes : i) l'insolation statique, qui permet de trouver la dose optimale et donc la vitesse d'écriture optimum en dynamique, puis ii) l'écriture dynamique proprement dite selon une option dite en vol continue et une option dite par écriture modulée.

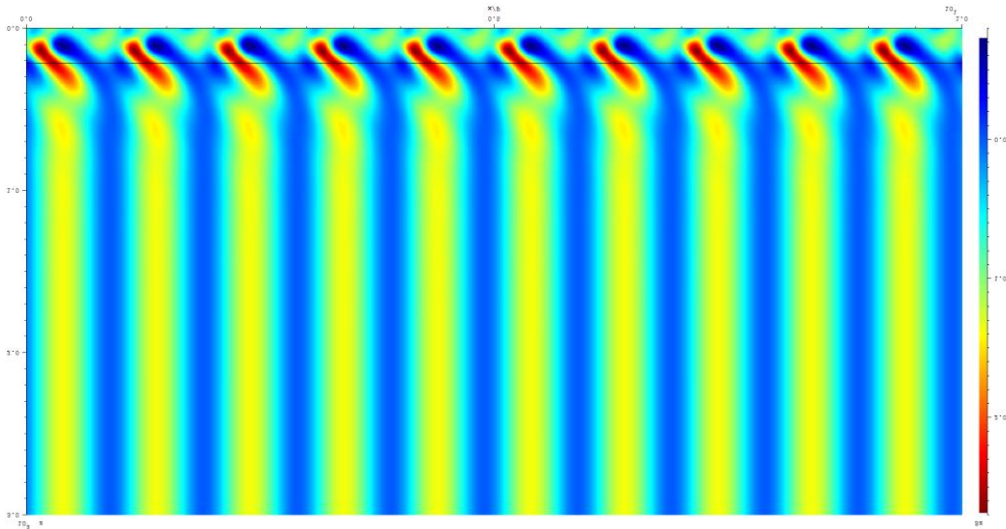
Une fois la faisabilité démontrée, la tête de lithographie dynamique a été transposée sur l'équipement industriel d'écriture directe, le Dilase 750. La résine  $\text{TiO}_2$  tout inorganique a été utilisée pour l'écriture des réseaux avec le masque de période 1200 nm. Cette résine a été préparée et traitée comme décrit au Chapitre 4 : dépôt, traitement pré-insolation de 90' à 110°C, insolation à travers le masque de phase, traitement post-insolation et développement à l'éthanol. Les effets d'un traitement thermique post-gravure ont également été étudiés. Enfin, l'écriture de réseaux bidimensionnels a été démontrée sur cette résine sol-gel. Pour compléter l'étude avec le Dilase 750, une résine commerciale organique a également été lithographiée avec cette machine, démontrant la compatibilité de l'écriture LID sur de grandes surfaces à très grande vitesse.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux publications dans *Optical Materials* et *Optical Engineering* [1,2].

### **1. Etude de la compatibilité LID/sol-gel**

Pour démontrer la faisabilité de l'écriture directe, un masque de phase de 500 nm de période a été utilisé en incidence de Littrow, produisant seulement deux ordres interférant sous le masque en un interférogramme homogène (Figure 110), contrairement à l'incidence normale.





**Figure 110 : Intensité du champ électrique sous le masque de phase de 500 nm de période, en incidence de Littrow sur 10 périodes et 3  $\mu\text{m}$  sous le masque.**

Cependant, ce masque ayant été produit au laboratoire par holographie sur une résine positive, il ne présente pas de croix d'alignement parfaitement ajustées avec les lignes du réseau. Il est donc très compliqué de réduire l'angle de roulis de façon optimale pour produire un interférogramme au contraste maximal. En revanche, sur ce banc, la source laser a pu être interfacée avec le signal du déplacement pour faire de l'écriture modulée.

Une source laser à diode émettant à la longueur d'onde de 375 nm (Laser Boxx, Oxsius) a été installée pour réaliser les essais. Le système d'élargissement de faisceau par lentille de Powell est celui qui a ensuite été transposé sur le Dilase. Les substrats utilisés au cours des tests étaient des carrés de silicium ou de verre de 3 cm x 3 cm.

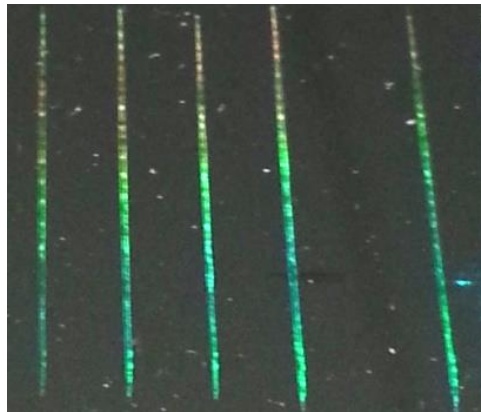
Dans ce qui suit, l'insolation statique, c'est-à-dire sans déplacement du banc, a permis de valider l'écriture submicrométrique sur film sol-gel. L'écriture dynamique en continu a ensuite été testée sur le banc LabHC, en vue d'un transfert sur le Dilase 750. L'écriture modulée sera également évoquée, car elle permet d'améliorer la définition par rapport à l'écriture en continu.

### 1.1. Insolation statique

L'insolation statique a pour but de déterminer le temps d'insolation nécessaire pour insoler de manière optimale une surface donnée en fonction de la taille du faisceau. Étant donné le système optique décrit dans le chapitre précédent, à une longueur d'onde de 375 nm, 50% de l'intensité lumineuse initiale est utilisée pour l'insolation, soit une puissance d'environ 8mW. Le faisceau étant mis en forme de manière à obtenir une fine ligne, d'une surface de 0,065 cm<sup>2</sup>, la puissance surfacique est donc de 123mW/cm<sup>2</sup>.

L'insolation est réalisée durant un temps donné, par l'intermédiaire de la fonction « durée d'insolation » du logiciel auquel le laser est interfacé. On se déplace de quelques millimètres entre chaque insolation. L'observation des lignes obtenues et de leur diffraction renseigne sur l'efficacité de l'insolation.

La Figure 111 illustre un essai d'insolation statique. Les doses d'insolation sont, de gauche à droite, de 123 mJ/cm<sup>2</sup>, 246 mJ/cm<sup>2</sup>, 615 mJ/cm<sup>2</sup>, 1230 mJ/cm<sup>2</sup> et 2460 mJ/cm<sup>2</sup> (soit respectivement des durées d'insolation de 1", 2", 5", 10" et 20"). Les réseaux produits après 1", 2", et 20" d'insolation diffractent visiblement moins que ceux à 5" et 10".



**Figure 111 : Photographie de réseaux de diffraction par insolation statique pour des doses d'insolation, de gauche à droite, de 123 mJ/cm<sup>2</sup>, 246 mJ/cm<sup>2</sup>, 615 mJ/cm<sup>2</sup>, 1230 mJ/cm<sup>2</sup> et 2460 mJ/cm<sup>2</sup> (soit respectivement des durées d'insolation de 1", 2", 5", 10" et 20").**

La dose optimale semble donc se situer vers 1230 mJ/cm<sup>2</sup> (10" d'insolation) en cohérence avec les résultats du chapitre 4. De plus, plus le temps d'insolation est long, plus la ligne obtenue sera large. En effet, l'intensité de la source laser présente un profil gaussien dans le sens de la largeur de ligne. Ainsi, pour un temps faible, la puissance des bords de la gaussienne ne suffit pas à stabiliser la couche, et une ligne très fine est alors obtenue. En revanche, pour un temps trop long, le centre de ligne aura tendance à sur-insoler et à trop stabiliser la couche, rendant le développement impossible et dégradant la diffraction.

La Figure 112 représente des réseaux de diffraction produits i) avec un temps d'insolation de 2", et donc sous insolés, ii) avec un temps d'insolation de 10" et parfaitement insolés, et iii) avec un temps d'insolation de 20", et donc sur-insolés. Les réseaux sous-insolés présentent une irrégularité des modulations : les lignes insolées sont partiellement dissoutes après développement, discontinues, et présentent une épaisseur très faible. Le réseau parfaitement insolé présente quant à lui une bonne homogénéité, malgré la présence de faibles irrégularités dans le sens des lignes du réseau. Les réseaux sur-insolés présentent un contraste entre lignes et creux bien moins prononcé, même si des effets de diffraction sont encore visibles. Dans ce dernier cas, le développement à l'éthanol est tellement peu

efficace que la zone insolée est finalement quasiment plate avec une profondeur des creux du réseau de l'ordre de seulement une cinquantaine de nanomètres.

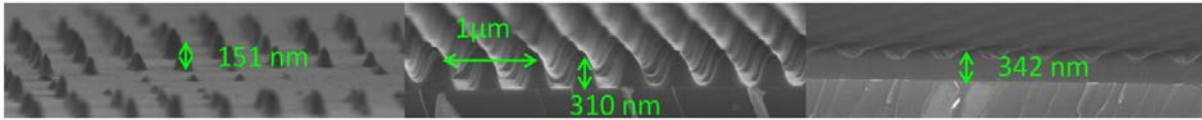


Figure 112 Micrographie MEB de réseaux sous insolés à gauche (2'' d'insolation), insolés correctement au centre (10'' d'insolation) et surinsolés à droite (20'' d'insolation). L'échec est ma même sur les trois micrographies.

## 1.2. Ecriture au vol continue

Les essais en conditions statiques ont permis de déterminer la dose d'insolation optimale,  $D_0$ , définie par :

$$D_0 = P \times t_0 / S \quad [6.1]$$

Où  $P$  est la puissance incidente,  $t_0$  le temps d'insolation optimal et  $S$  la surface de la ligne laser. Dans le cas de l'écriture continue, pour obtenir la même dose, le faisceau de largeur  $l$  doit parcourir cette distance en un temps  $t_0$  correspondant au temps d'insolation statique optimal. On obtient alors la valeur de la vitesse optimale théorique :

$$v = l / t_0 \quad [6.2]$$

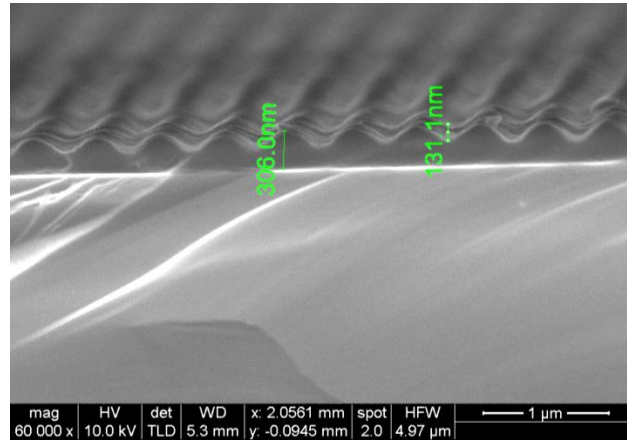
Ainsi, pour un temps d'insolation  $t_0$  de 10'' (soit une dose de 1230 mJ/cm<sup>2</sup>) et un faisceau de largeur 325 µm (cf chapitre précédent), on calcule une vitesse d'écriture théorique  $v = 32,5$  µm/s.

Ces temps et vitesses d'insolation sont valables pour des substrats en silicium. Pour des substrats en verre, le temps d'insolation est environ une fois et demie plus important en statique, soit 15'' d'insolation et donc une vitesse théorique de 21 µm/s. La raison de ce comportement n'a pas été clairement établie, mais nous pensons que la réflexion de la lumière sur le silicium peut partiellement l'expliquer.

En pratique, les essais ont montré que la vitesse optimale était de 120 rpm pour la vitesse de rotation de la vis sans fin entraînant le banc, ceci correspondant à une vitesse linéaire affichée de 20 µm/s à 8 mW de puissance effective sur silicium. La différence par rapport à la vitesse calculée peut sans doute s'expliquer par les mesures de la vitesse sujettes à caution pour des vitesses très faibles sur ce banc.

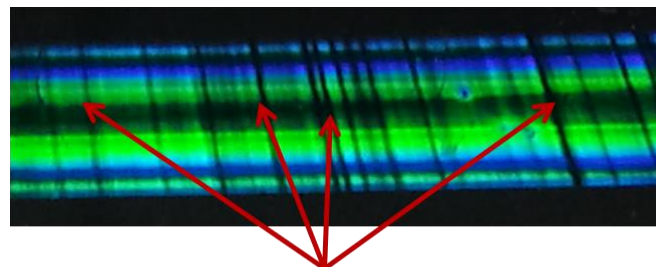
Le premier masque de phase utilisé a été fabriqué au laboratoire et présente une période de 500 nm. Comme mentionné précédemment, il ne possède pas de croix d'alignement et on ne peut donc pas régler parfaitement l'angle de roulis. Ainsi le contraste d'intensité de l'interférogramme n'est pas

optimal, comme le montre la Figure 113 présentant la vue en coupe d'un réseau de diffraction insolé avec le banc du LabHC. L'épaisseur de la couche correspond à celle des films non structurés mais les modulations n'atteignent pas le substrat, signe que l'intensité de l'interférogramme n'est pas annulée et que les minima d'interférence insolent aussi le film xérogel de TiO<sub>2</sub>.



**Figure 113 : Micrographie MEB d'un réseau produit par LID sur le banc du LabHC et ne présentant pas un contraste optimal.**

En outre, le déplacement du banc du LabHC n'est pas parfait et présente des saccades lors du mouvement. Ces saccades provoquent un arrêt momentané du banc et donc une sur-insolation locale visualisable par des bandes plus sombre sur l'échantillon, comme illustré sur la Figure 114. Plus basiquement, ce genre de défaut peut également être causé par des ouvertures ou fermetures de portes durant l'insolation, des personnels du laboratoire intervenant dans la même salle, ou simplement des vibrations dues aux bruits de pas. En effet, toutes ces interférences viennent faire vibrer le moteur très sensible du banc et arrêtent le déplacement provoquant ainsi des surinsolutions locales. Ces aspects illustrent qu'une mise en œuvre idéale de la gravure en vol continue nécessite un environnement adapté, ce que n'autorise pas une simple salle d'expérimentation de laboratoire.



Zones sur-insolées

**Figure 114 : Photographie d'un réseau obtenu par LID sur le banc du LabHC présentant des zones sombres liées à des arrêts du moteur entraînant le banc.**

### 1.3. Ecriture modulée

Le banc du LabHC présente une règle optique d'un micromètre de période, utilisée comme capteur de déplacement. En insolation dynamique, il est possible d'accéder à une précision du pas de 500 nm ou un de ses multiples. Ainsi, en utilisant le masque de phase de 500 nm de période, on peut moduler le faisceau tous les 500 nm pour obtenir un réseau bien défini, ce qui n'est pas le cas avec le masque de 1200 nm de période, cette période n'étant pas un multiple du pas de la règle optique. De plus, le laser est interfacé au déplacement du banc et il est possible de l'allumer et l'éteindre en fréquence de manière à n'insoler que tous les 250 nm pendant un temps très court. Un réseau avec un grand nombre de lignes relativement courtes peut ainsi être produit avec cette méthode. Il est plus facile de faire déboucher le réseau avec cette stratégie car l'interférogramme n'est plus dépendant de l'angle mais seulement de la fréquence des flashes d'insolation. Ainsi, comme le montre la Figure 115, les réseaux obtenus ont un profil plus proche de l'insolation statique que les réseaux écrits en continu.

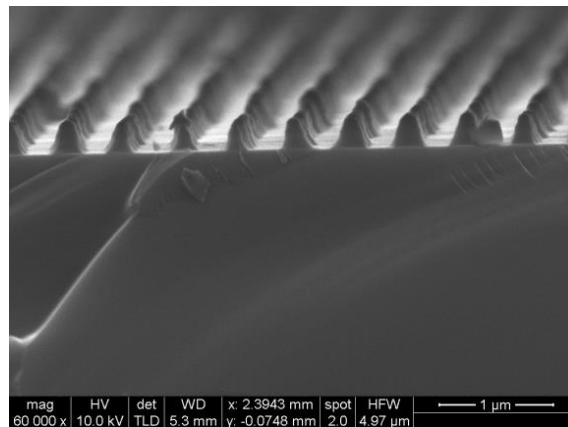


Figure 115 : Réseau de diffraction obtenu par méthode « pas-à-pas » sur le banc du LabHC. Avec cette méthode, le réseau de diffraction est bien mieux défini que par écriture continue.

Ces essais démontrent donc les avantages d'une écriture dynamique modulée par pas. Toutefois, cette technique ne sera pas appliquée au Dilase durant cette thèse, car cela aurait nécessité une importante mise à jour du Dilase ne pouvant être réalisée sur la durée d'une thèse.

## 2. Fabrication de réseaux par LID sur Dilase 750

La vitesse d'écriture sur la résine BzAc ayant été déterminée grâce au banc du LabHC (375 nm, 8 mW), on peut ensuite transposer le procédé d'écriture en continu au Dilase en modulant la vitesse d'écriture en fonction des caractéristiques de la source laser UVA équipant le dispositif industriel : 355 nm, 100 mW. Rappelons qu'à 355 nm, la lentille de Powell en BK 7 à elle seule absorbe environ 75% de la puissance et les pertes optiques totales sont de l'ordre de 95%. Ainsi,

d'après les calculs précédents, la vitesse nécessaire à la gravure dynamique sur le Dilase devrait théoriquement se situer vers une dizaine de  $\mu\text{m/s}$ .

De plus, le masque utilisé pour cette application disposant de croix d'alignement, il est possible de régler l'angle de roulis à 0,125 mrad près. On peut alors réaliser une écriture au vol avec un contraste quasi parfait. Le masque de 1200 nm de période est utilisé en incidence normale, ce qui occasionne l'apparition de l'ordre 0 (et dans une plus faible mesure des ordres +/-3) et donc un interférogramme bidimensionnel comme l'a montré le chapitre 5. Les simulations prévoient ainsi une modulation du signal de période 1200 nm par un signal de période 600 nm. Les expériences sont menées après avoir effectué les réglages permettant d'optimiser l'insolation. Le roulis est réglé tous les mois, et ne présente que peu de déviations. La planéité est quant à elle réglée pour chaque nouvel échantillon et constitue le point le plus critique du réglage car la taille du faisceau d'alignement est limitée par l'encombrement de la machine. Néanmoins il reste possible d'atteindre un optimum.

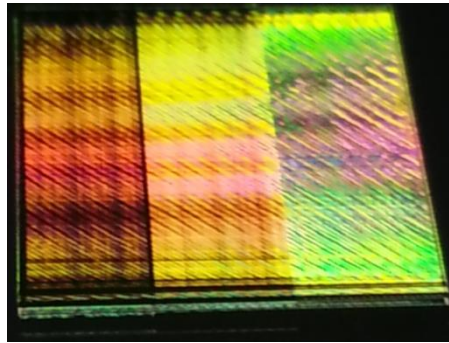
Dans ce qui suit, l'écriture par LID sur des résines sol-gel utilisant BzAc et  $\text{TiO}_2$  étant l'objectif de cette thèse, c'est l'étude de ces résines qui sera tout d'abord abordée. La vitesse d'écriture des réseaux sera optimisée, ainsi que leur périodicité. Ces résines pouvant subir un recuit pour atteindre de plus forts indices de réfraction (voir Chapitre 3), les effets d'un traitement thermique sur les motifs photogravés seront également étudiés. Enfin, la fabrication de réseaux bidimensionnels sera abordée.

La deuxième partie de ce paragraphe concernera l'écriture sur des résines organiques commerciales, de type positive, afin de valider le procédé sur de très grandes surfaces et à grandes vitesses.

## **2.1. Résines sol-gel**

### **2.1.1. Écriture des réseaux**

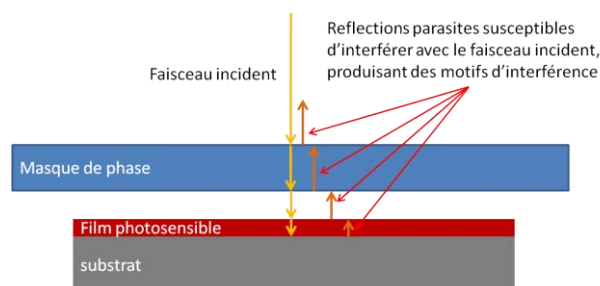
La méthode LID a été utilisée pour réaliser des motifs de 600 nm de période dans des films de xérogel de  $\text{TiO}_2$  photosensibles en utilisant le masque en silice de période 1200 nm. Des résultats similaires ont été obtenus sur des substrats de verre et de silicium, si ce n'est que, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la gravure sur verre nécessite des doses (vitesses) légèrement plus élevées (plus lentes) que sur silicium. La Figure 116 représente des réseaux de diffraction écrits à 3 vitesses différentes (15  $\mu\text{m/s}$ , 12  $\mu\text{m/s}$ , 7  $\mu\text{m/s}$ , de gauche à droite, soit des doses respectivement de 1000  $\text{mJ/cm}^2$ , 1250  $\text{mJ/cm}^2$  et 2140  $\text{mJ/cm}^2$ ) sur trois zones de 7 mm x 20 mm d'un même substrat en silicium. On observe visuellement de grandes différences d'intensité diffractée entre les trois zones.



**Figure 116 : Photographie de réseaux de diffraction écrits par LID à différentes vitesses : 15  $\mu\text{m/s}$ , 12  $\mu\text{m/s}$  ; 7  $\mu\text{m/s}$ , de gauche à droite (chaque zone fait 1 cm de large sur 2 cm de long).**

La zone écrite la plus rapidement (à gauche) montre une diffraction moins intense que les suivantes à cause d'une faible épaisseur des motifs et des effets de délamination partielle liés à une insolation insuffisante. La zone de droite montre des couleurs d'interférences liées à l'épaisseur du film, identiques à celle d'un film non insolé, signe que le film n'est pas assez développé, même si les effets de diffraction demeurent visibles. Au final, une gravure optimale sur silicium se traduisant par des effets de diffraction intenses est obtenue pour une vitesse de 12  $\mu\text{m/s}$ . Dans le cas du verre, la vitesse optimale se situe à 7  $\mu\text{m/s}$ .

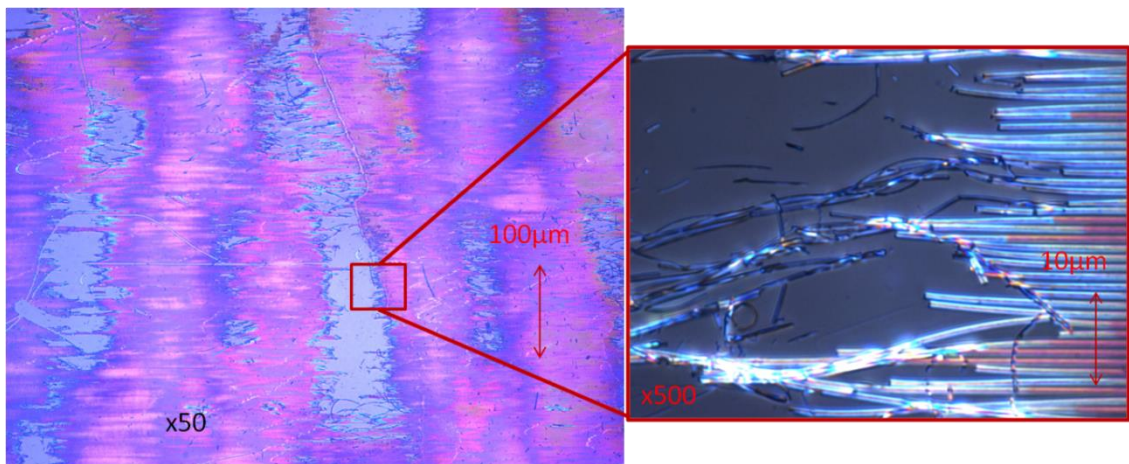
Par ailleurs, la Figure 116 : Photographie de réseaux de diffraction écrits par LID à différentes vitesses : 15  $\mu\text{m/s}$ , 12  $\mu\text{m/s}$  ; 7  $\mu\text{m/s}$ , de gauche à droite (chaque zone fait 1 cm de large sur 2 cm de long). illustre des modulations périodiques, visibles à l'œil nu, liées à des interférences indésirables produites par les réflexions multiples entre le masque, l'échantillon et le substrat. Ces problèmes sont dus à l'incidence normale du faisceau, ce qui autorise les interférences à se propager, comme illustré sur la Figure 117 : Schémas des interférences multiples en incidence normale causant les sur-modulations visibles sur la figure précédente..



**Figure 117 : Schémas des interférences multiples en incidence normale causant les sur-modulations visibles sur la figure précédente.**

Les réseaux, une fois développés dans l'éthanol, ont été analysés par microscopie optique, MEB et AFM. La microscopie optique permet tout d'abord d'étudier séparément des zones sous-

insolées ou correctement insolées sur un même échantillon, lesquelles peuvent à leur tour être repérées visuellement par des différences de pouvoir diffractif. La Figure 118 montre un réseau de diffraction insolé à  $15 \mu\text{m/s}$ , soit sous-insolé. L'image en grossissement  $\times 50$  met en évidence l'alternance de zones gravées et de zones totalement décapées faisant apparaître le substrat nu (Leica SBM200). Cette alternance est due aux interférences causées par les réflexions multiples déjà décrites précédemment. Les zones totalement décapées correspondent à un déficit particulièrement prononcé de l'insolation, pour lequel le film xérogel demeure totalement soluble dans l'éthanol. Le zoom de l'image de droite montre la limite entre une zone décapée et une zone où un réseau est encore présent : les lignes du réseau sont partiellement délaminées et ont commencé à s'arracher de la surface.



**Figure 118 : Micrographies optique en grossissement  $\times 50$  et  $\times 500$  montrant la surface délaminée d'un échantillon sous insolé.**

La Figure 119 représente un réseau de diffraction insolé plus efficacement avec une vitesse de  $12 \mu\text{m/s}$ . On n'observe plus aucune délamination et les motifs gravés présentent une double périodicité  $600/1200 \text{ nm}$ . On peut également remarquer que le poids relatif des deux périodes évolue entre la gauche et la droite de l'image, passant d'une période de  $600 \text{ nm}$  prédominante à une période de  $1200 \text{ nm}$  prédominante. Ici encore, cette évolution est liée aux interférences causées par des réflexions multiples.



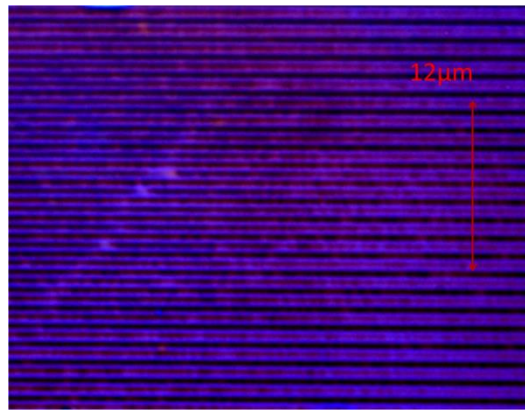


Figure 119 : Micrographie optique (x500) d'un réseau de diffraction suffisamment insolé.

La double périodicité est également illustrée par les images MEB-FEG de la Figure 120. L'image à faible grossissement de la Figure 120 (a) confirme que la périodicité souhaitée de 600 nm n'est pas optimisée. Comme prévu par les simulations illustrées dans le Chapitre 5, outre les ordres +/- 1, le masque de phase transmet les ordres de diffraction 0 et +/- 3 et favorise ainsi une périodicité de 1200 nm dans l'intensité de l'interférogramme. A cause de la linéarité de notre résine de  $\text{TiO}_2$ , la périodicité de 1200 nm est ensuite transposée aux motifs du réseau photogravé. Cependant, les images à fort grossissement des Figures 120 (a) et (b) montrent également que des doubles sur-structures ont été créées sur les motifs de 1200 nm de période.

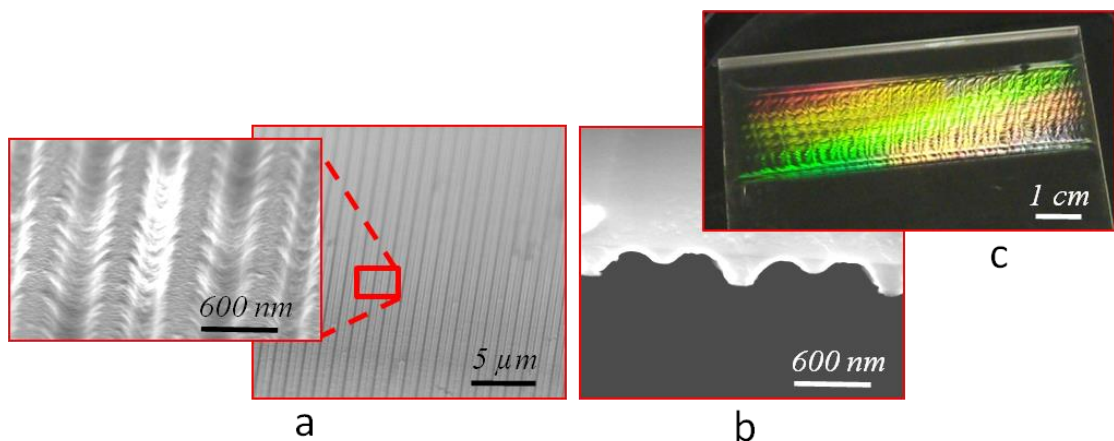
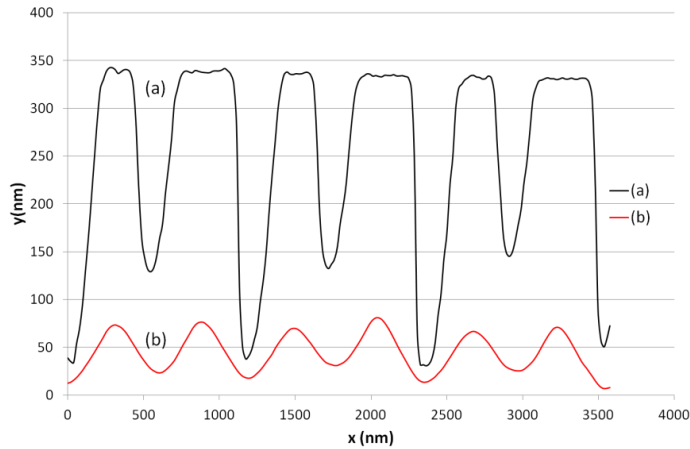


Figure 120 : Micrographie MEB de réseaux de diffraction obtenus par LID à  $12\mu\text{m/s}$ , vue de dessus (a), en vue de coupe (b) et photographie d'un réseau de 9 cm x 2 cm sur verre (c).

Ces sur-structures ont été analysées plus précisément par AFM, avec le même appareil que précédemment et en mode tapping. Comme le montre le profil AFM de la Figure 121 (a), les motifs mères de période 1200 nm, illustrés par l'image à faible grossissement de la Figure 120 (a), sont modulés par une structuration induisant des espaces d'environ 200 nm de profondeur, alors que les motifs mères sont séparés par des vallées d'environ 300 nm en profondeur. Les images MEB-FEG à

fort grossissement des Figure 120(a) et (b) et le profil AFM de la Figure 121 (a) montrent que la distance entre les vallées de 200 et 300 nm de profondeur est de 600 nm, ce qui correspond à la périodicité prévue pour ce masque de phase lors d'une gravure en incidence perpendiculaire.



**Figure 121 : Profil AFM d'un réseau obtenu par LID après un traitement de 8' à 110°C (a) puis 2h à 500°C (b).**

Rappelons que les essais réalisés jusqu'à présent mettaient en œuvre des substrats de 3 cm x 3 cm. Pour évaluer la compatibilité de nos résines tout-inorganiques avec la fabrication de réseaux de diffraction sur de grandes surfaces, les films BzAc-TiO<sub>2</sub> ont aussi été déposés sur des wafers de silicium 4" et des plaques de verre de 9 cm x 9 cm, puis insolés sur une zone de 9 cm x 2 cm en utilisant la méthode LID. Là encore, des résultats similaires ont été obtenus sur des substrats de verre et de silicium. Comme illustré dans la Figure 120 (c) pour une gravure sur verre, les réseaux ainsi obtenus présentent visuellement une efficacité de diffraction assez forte et sont macroscopiquement homogènes sur l'ensemble de la zone insolée. Cette homogénéité macroscopique repose sur le fait que la morphologie et la dimensionnalité des réseaux ont été reproduites fidèlement sur l'ensemble de la zone insolée, comme le montrent les Figure 120 et 121. Cependant, l'image optique de la Figure 120 (c) révèle aussi quelques défauts locaux et périodiques à l'échelle millimétrique (zones sombres visibles sur le réseau). Ces défauts sont de nouveau attribués à des interférences dues à des réflexions multiples. Ces réflexions multiples sont probablement d'autant plus marquées que, du fait de son indice relativement élevé (environ 1,6), le xerogel TiO<sub>2</sub> déposé sur verre favorise une réflexion non négligeable à la surface du substrat. Notons également que, comme illustré sur l'image à fort grossissement de la Figure 120 (a), les réseaux ainsi obtenus ne sont pas parfaitement lisses et présentent une faible rugosité submicrométrique sur les bords de la ligne. Un revêtement anti-reflet déposé à la surface du masque, ou un changement de masque pour utiliser l'incidence de Littrow, contribuerait probablement à réduire tous ces défauts.

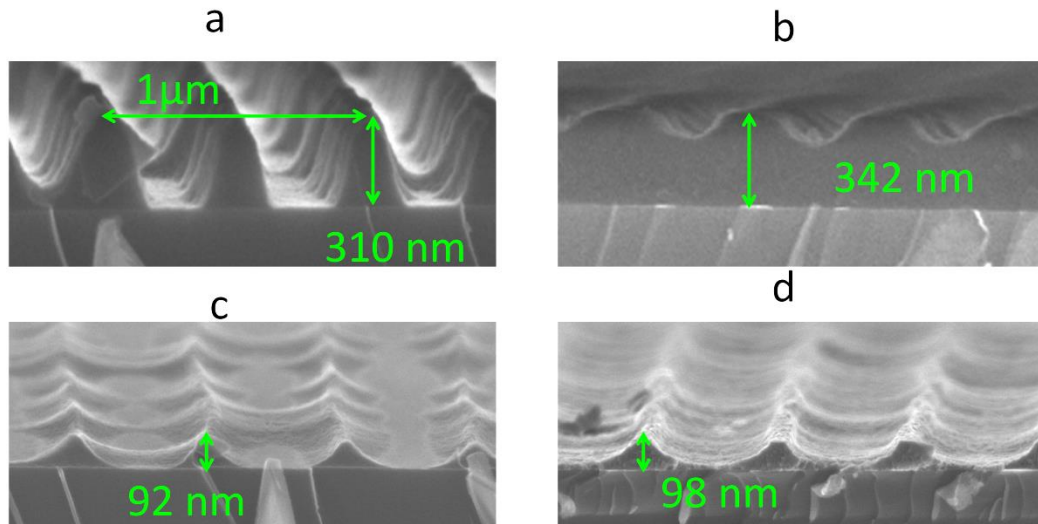
Il convient enfin de noter que, compte tenu de la vitesse du banc de 12 ou 7  $\mu\text{m/s}$  selon la nature du substrat, l'insolation complète de la zone illustrée dans la Figure 120 (c) prend environ 3 à 4 heures. Pour réduire cette durée relativement longue, il serait nécessaire d'utiliser une source laser encore plus puissante ainsi que des optiques parfaitement transparente à la longueur d'onde d'écriture. Cependant, ces observations montrent également un autre atout de la résine  $\text{TiO}_2$ , c'est à dire sa remarquable stabilité dans le temps, puisque des réseaux formés sur un même film dans un intervalle de 3 à 4 heures présentent une qualité et une dimensionnalité très similaire entre le début et la fin de l'insolation.

### **2.1.2. Effets d'un traitement thermique**

Dans le Chapitre 4, nous avons vu que des traitements thermiques à plus ou moins haute température permettaient d'ajuster les couples indice de réfraction / épaisseur des films  $\text{TiO}_2$  sol-gel via des effets de densification thermique. Dans ce qui suit, les effets d'un traitement thermique post-écriture à  $500^\circ\text{C}$  ont été étudiés. En effet, un tel traitement peut non seulement induire une forte augmentation de l'indice de réfraction des réseaux  $\text{TiO}_2$ , aspect pouvant favoriser un pouvoir diffractif accru, mais aussi une cristallisation produisant des réseaux photo-actifs. Il est toutefois important de vérifier que les effets de densification induits par le traitement à haute température n'altèrent pas l'intégrité des réseaux formés par LID. La Figure 121 (b) illustre le profil AFM du même réseau que celui illustré sur la Figure 121 (a), mais après un traitement à  $500^\circ\text{C}$  durant 2 heures. Les effets de densification sont clairement mis en évidence par une chute de l'épaisseur des motifs d'environ 300 nm à 70 nm, conformément à ce qui avait déjà été observé pour des films minces non gravés (chapitre 4), ce qui suppose que les motifs photogravés présentent probablement un indice élevé similaire à celui mesuré sur des films traités à  $500^\circ\text{C}$ , i.e. environ 2,25. De plus, les effets de densification n'altèrent pas l'intégrité des motifs photo-gravés ni les phénomènes de surstructuration. Au vu de la Figure 121 (b), il semble même que la densification tende à amplifier cette surstructuration, contribuant ainsi à un renforcement de la périodicité de 600 nm. En effet, la différence de hauteur entre les pics de période 1200nm et les pics de période 600nm est fortement réduite.

Ces effets ont été reproduits de manière fiable sur les différentes zones d'un même échantillon et sur différents échantillons. Ils démontrent un effet positif du recuit thermique qui pourrait favoriser la formation de réseaux submicrométriques même dans une situation où les conditions de photogravures ne sont pas optimales. Cette conclusion est appuyée par les images MEB-FEG de la Figure 122, pour des réseaux de 500 nm de période obtenus par LID modulée par pas sur le banc du LabHC dans des conditions d'insolation standard (le réseau débouche sur le substrat) ou dans des conditions de sur-insolation (le réseau ne débouche pas sur le substrat). Comme déjà vu précédemment, les conditions d'insolation standard conduisent à des motifs bien définis, d'environ 300 nm de hauteur et respectant la période du masque en incidence de Littrow, alors que la sur-

insolation conduit à des motifs respectant eux aussi la période de 500 nm mais avec des reliefs très faiblement marqués se traduisant par des creux d'environ 50 nm de profondeur. Après recuit des réseaux à 500°C, ‘on n’observe de nouveau aucune détérioration des motifs, mais le phénomène le plus remarquable provient de la grande similarité en dimension et profil des réseaux après recuit, quelles que soient les conditions initiales d’insolation. Ainsi, malgré des profils très différents obtenus juste après gravure, les effets de densification thermique conduisent dans les deux cas à des motifs très similaires de 500 nm de période et d’environ 100 nm de profondeur.



**Figure 122 : Micrographie MEB-FEG de réseaux de diffraction produits par LID sur le banc du LabHC : a) bien insolé, b) sur insolé, c) bien insolé et traité 2h à 500°C, d) surinsolé et traité 2h à 500°C. L'échelle est la même sur chaque image.**

Dans de précédents travaux menés au LMGP [3], il a été montré qu'un traitement thermique à haute température induit sur des motifs photogravés des phénomènes de densification complexes très différents de ceux observés sur des films non gravés. Ces phénomènes complexes résultent en particulier de contraintes dues au différentiel de dilatation thermique à l'interface film / substrat. Pour des études futures, il sera donc important d'évaluer plus précisément comment ces phénomènes thermiques peuvent influencer sur le profil des motifs photogravés et permettre d'en améliorer la périodicité submicrométrique.

### 2.1.3. Réseaux bidimensionnels

Outre les réseaux unidimensionnels présentés ci-dessus, la stabilité de la résine BzAc permet d'écrire des réseaux bidimensionnels à l'aide de la méthode LID. Ces réseaux 2D sont très utilisés dans les applications de traitement de la lumière blanche [4,5]. Dans ce qui suit, le masque de période 1200 nm a de nouveau été utilisé sur le Dilase 750. Une première insolation a été réalisée sur le film, puis le substrat a été tourné de 90 ° et une fois de plus insolé. L'échantillon a ensuite été développé à l'éthanol. Le procédé est illustré sur la Figure 123.

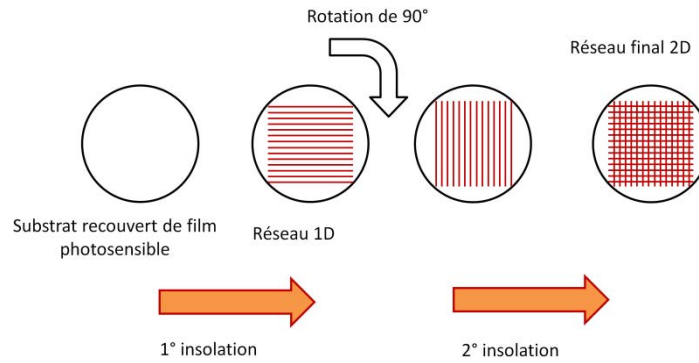


Figure 123 : Schéma de principe de l'écriture de réseaux bidimensionnels.

Les réseaux 2D ainsi formés sont illustrés par des images AFM sur la Figure 124. Comme déjà observé pour les réseaux linéaires de la Figure 120, une périodicité de 1200 nm est principalement présente. Cependant, une structuration secondaire peut également être observée dans les directions x et y entre les motifs principaux, ce qui préfigure la périodicité de 600 nm découlant du masque lors d'une gravure en incidence normale. La forme des réseaux 2D ainsi obtenus peut aussi être modulée en faisant varier la vitesse du banc mobile. À vitesse élevée (20  $\mu\text{m/s}$ , Figure 124(a)), des réseaux 2D de plots ont été réalisés, tandis que des réseaux 2D de lignes ont été réalisées à vitesse plus lente (10  $\mu\text{m/s}$ , Figure 124 (b)). Ces caractéristiques sont obtenues grâce à notre résine tout-inorganique qui répond linéairement à la dose d'insolation prenant ainsi la forme du profil d'intensité.

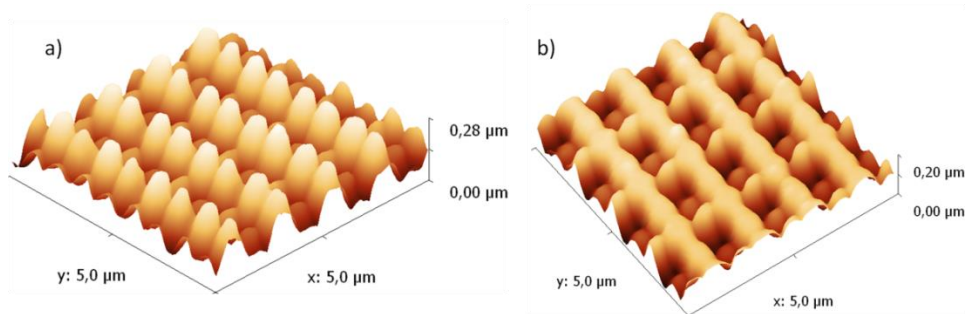


Figure 124 : Profil 3D de réseaux de diffraction 2D, produits par LID, sous forme de plots (a), et de lignes (b)

Tous ces résultats montrent que l'association de la méthode LID avec une résine sol-gel tout-inorganique est une voie prometteuse pour créer des réseaux de diffraction submicrométriques par une méthode rentable en utilisant une lithographie en une seule étape. De nombreuses optimisations du procédé sont encore nécessaires afin de réduire les défauts à l'échelle submicrométrique (périodicité et profil des réseaux) et ceux à l'échelle millimétrique résultant de phénomènes de multi-réflexions. Ces optimisations nécessiteront des adaptations du dispositif d'écriture, en particulier du masque de phase, par une conception plus rigoureuse de la périodicité de l'interférogramme du masque, ou par le dépôt d'un revêtement anti-réfléchissant sur le masque pour limiter les interférences à deux ordres. La

conception d'un masque achromatique [6], permettant une interférence à deux ordres quelle que soit la période et la longueur d'onde utilisée peut être un piste. Ces considérations montrent que l'utilisation d'une résine tout-inorganique ajoute quelques difficultés à la mise en œuvre de la technique LID, en particulier en raison de la réponse linéaire d'une telle résine. Toutefois, outre la possibilité d'une lithographie en une seule étape, l'association de la LID avec une résine  $\text{TiO}_2$  tout inorganique présente de nombreux aspects particulièrement attractifs si l'on considère la fabrication de réseaux de diffraction à indice de réfraction élevé et de périodicité sub-micrométrique sur de grandes surfaces. Cependant, l'utilisation d'une résine commerciale organique présente l'avantage de pouvoir écrire sur de grandes surfaces à très grande vitesse. Aussi, pour valider le procédé LID sur de très grandes surfaces, des essais ont été réalisés en utilisant des résines organiques SPR 505 A.

## 2.2. Résine organique

### 2.2.1. Réseaux 1D

Des wafers de silice fondue de 8" avec un film mince de résine organique photosensible positive SPR 505A (Shipley) ont été structurés par LID en moins de 30 minutes à une vitesse de 2 mm/s avec une puissance laser de sortie de 100 mW. Les échantillons sont présentés sur la Figure 125. Les résines organiques utilisées ont une épaisseur de 300 nm et sont très sensibles aux rayons UV, ce qui permet une vitesse de déplacement du substrat très élevée.

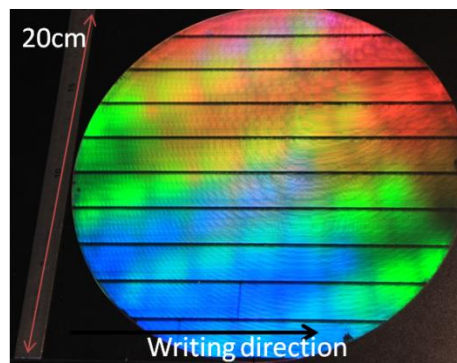


Figure 125 : Réseaux de diffraction en résine organique écrits par LID sur un substrat de verre 8'' à une vitesse de 2 mm/s.

Afin de structurer l'ensemble du substrat 8", la stratégie utilisée a été d'écrire plusieurs pistes de 20 mm de large. Entre deux lignes écrites successivement, les ordres supérieurs à 1 ont un angle de diffraction plus grand et vont surexposer les bords des lignes, ce qui provoque des zones noires. La résine étant non linéaire, la double périodicité observée précédemment, et liée à la présence

additionnelle d'ordres diffractés parasites, est moins prononcée, ce qui favorise une période de réseau de 600 nm, comme illustré par le profil AFM de la Figure 126.

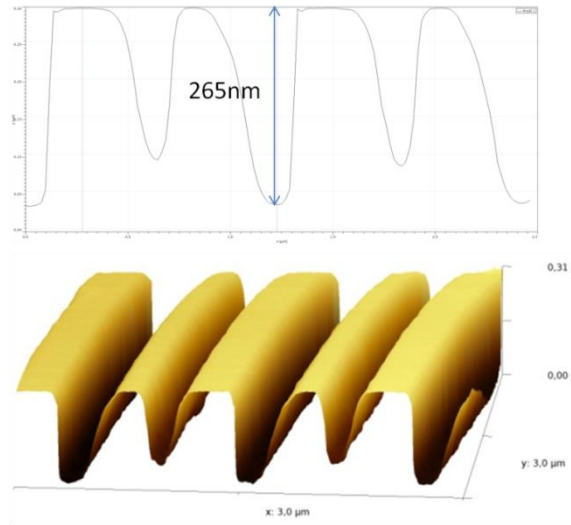


Figure 126 : Profil AFM des réseaux de résine produits par LID

### 2.2.2. Réseaux 2D

Comme précédemment, des réseaux 2D ont également été réalisés avec des vitesses différentes (2 mm/s et 4 mm/s). Selon le principe illustré sur la Figure 123, un premier ensemble de pistes de réseaux est écrit uniformément sur tout le substrat, qui est alors tourné de 90° et exposé une nouvelle fois avec un même nombre de pistes, suite à quoi le développement est réalisé. Ainsi, les deux pistes se croisent avec un angle de 90° (Figure 127).

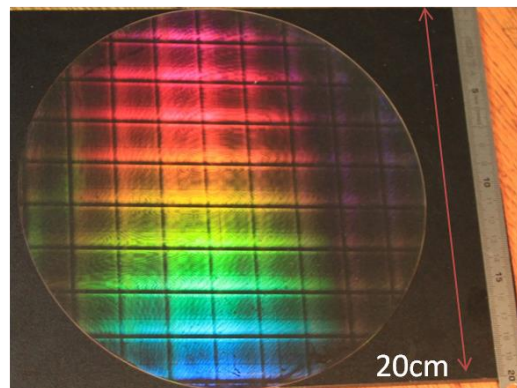
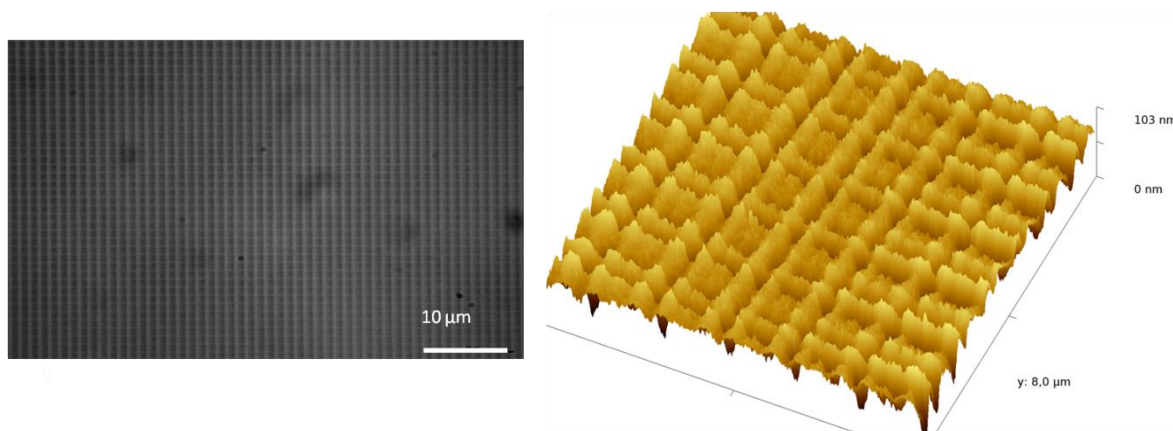


Figure 127 : Réseaux de diffraction 2D en résine organique écrits par LID sur un substrat de verre 8'' à une vitesse de 2,5 mm/s.

Selon la vitesse du banc, des réseaux 2D peuvent de nouveau être produits sous la forme de grilles de points ou de lignes. A titre d'illustration, la Figure 128 présente une micrographie optique de réseaux 2D écrits avec une vitesse de 2 mm/s. L'encart de la Figure 128 montre le profil AFM des

réseaux 2D. Les points et les lignes des réseaux de diffraction présentent une périodicité de 1200 nm et une modulation de 600 nm. Cette modulation est toutefois plus marquée que dans le cas des réseaux de  $\text{TiO}_2$ , en raison de la différence de linéarité des deux résines organique et inorganique.



**Figure 128 : Micrographie optique (x500) d'un réseau bidimensionnel obtenu par LID (gauche) et profil AFM en 3D de ce même réseau (droite).**

Les interférences entre la lumière réfléchiée par le substrat et le faisceau laser incident provoquent une sur-modulation du motif, en particulier la lumière réfléchiée sur la face inférieure du substrat de verre. Ce phénomène se traduit par une variation locale des dimensions des motifs photogravés et il peut être observé visuellement par une variation locale de l'efficacité de diffraction. Ces interférences ont pu être réduites partiellement à l'aide d'un porte-échantillon en verre noir et du glycérol pour faire correspondre l'indice de réfraction du substrat de verre et celui du porte-échantillon. En outre, puisque la résine organique utilisée est non-linéaire, de telles interférences peuvent être presque complètement annihilées par l'augmentation du contraste de l'interférogramme. Cela peut être fait en minimisant l'angle entre les lignes de la grille et la direction du déplacement de quelques centaines de microradians et en réduisant la largeur de ligne jusqu'à 100 μm. Cette étude n'étant pas l'objet de la thèse, ces investigations n'ont pas été menées.

### 3. Conclusion

La fabrication de réseaux de diffraction sur des grandes surfaces et à grande vitesse a été rendue possible grâce à la LID. La démonstration en a été faite sur différents substrats photosensibles. Ainsi des substrats 8" recouverts de résine polymère organique ont été totalement structurés en moins de 30 minutes et des résines tout-inorganiques de  $\text{TiO}_2$  ont été structurées en quelques heures sur des surfaces de 2 cm x 9 cm. Cette technologie ouvre ainsi la voie à la production de réseaux et de structures pour des applications dans les capteurs, les lasers ou l'utilisation de la lumière solaire grâce à des motifs améliorant l'absorption des photons.



Les réseaux produits ont toutefois montré une très faible tolérance vis-à-vis des contraintes mécaniques et géométriques. En effet, pour que les réseaux soient de grande qualité, les alignements doivent se faire à quelques dixièmes de milliradians près et il en va de même pour d'autres paramètres tels que la planéité. De plus, les conditions d'incidence apparaissent limitantes puisque l'incidence normale, utilisée ici, induit la multiplication des réflexions aux interfaces pouvant interférer les unes avec les autres et conduisant ainsi à des surmodulations préjudiciables au résultat final.

Ainsi, de nombreuses améliorations restent à apporter dans le cadre d'études ultérieures. Toutefois, au cours des études de faisabilité réalisées durant la thèse, tous les outils permettant la réalisation d'un démonstrateur de module à défecteur diffractant ont été mis au point. Même si les conditions ne sont pas encore optimisées, ces outils ont permis la fabrication de réseaux conçus par LID qui ont pu être utilisés avec succès pour réaliser un démonstrateur de module solaire à concentrateur diffractant. Ce dernier travail fait l'objet du prochain chapitre.

## Bibliographie

- [1] V. Gâté, G. Bernaud, C. Veillas, A. Cazier, F. Vocanson, Y. Jourlin, and M. Langlet, “Fast dynamic interferometric lithography for large submicrometric period diffraction gratings production,” *Opt. Eng* **52**(9), 091712–091712 (2013) [doi:10.1117/1.OE.52.9.091712].
- [2] V. Gâté, Y. Jourlin, F. Vocanson, O. Dellea, G. Vercasson, S. Reynaud, D. Riassetto, and M. Langlet, “Sub-micrometric patterns written using a DIL method coupled to a TiO<sub>2</sub> photoresist,” *Optical Materials* **35**(9), 1706–1713 (2013) [doi:10.1016/j.optmat.2013.05.010].
- [3] S. Briche, Z. Tebby, D. Riassetto, M. Messaoud, E. Gamet, E. Pernot, H. Roussel, O. Dellea, Y. Jourlin, et al., “New insights in photo-patterned sol–gel-derived TiO<sub>2</sub> films,” *Journal of Materials Science* **46**(5), 1474–1486 (2011) [doi:10.1007/s10853-010-4949-7].
- [4] A. Gombert, K. Rose, A. Heinzl, W. Horbelt, C. Zanke, B. Bläsi, and V. Wittwer, “Antireflective submicrometer surface-relief gratings for solar applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* **54**(1-4), 333–342 (1998) [doi:http://dx.doi.org/DOI: 10.1016/S0927-0248(98)00084-1].
- [5] Y. Jourlin, A. V. Tishchenko, C. Pedri, O. Parriaux, A. Zanzal, and J. Unruh, “Picometer resolution measurement of the frequency spectrum of a periodic structure written by a MEBES electron beam pattern generator,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **21**(6), 3136–3139 (2003) [doi:10.1116/1.1627797].
- [6] Y. Bourgin, S. Bakkali, Y. Jourlin, S. Tonchev, and O. Parriaux, “Monolithic double-grating phase mask for large-period highly coherent grating printing,” *Opt. Lett.* **34**(24), 3800–3802 (2009) [doi:10.1364/OL.34.003800].



# **Chapitre 7 : Etude du module à déflecteur diffractant**

Les modules à concentration sont une des voies privilégiées pour produire de l'électricité à partir du soleil. Les principales technologies actuellement employées, présentées au Chapitre 1, permettent de concentrer la lumière plusieurs centaines de fois [1–7]. Un nouvel axe de recherche, basé sur la structuration du verre du module, permet de proposer une solution conduisant à une concentration plus faible (quelques dizaines de fois au maximum) mais dont le coût sera également plus faible [8–14].

Ce travail est donc axé sur la modification du module par structuration. Le but est de piéger les photons incidents n'arrivant pas sur la cellule solaire et de les rediriger sur celle-ci par un effet de concentration induit par des réseaux de diffraction, placés dans les zones mortes inter-cellules, sur la surface externe supérieure du verre encapsulant le module. Ce flux de photon supplémentaire permet d'augmenter le courant photo-induit de la cellule solaire, et ainsi de produire une quantité d'électricité plus importante tout en conservant la même surface de matériau photovoltaïque. C'est ce module que nous avons créé par LID et étudié lors de cette thèse.

Les travaux de simulations ont été publiés dans un article publié dans le Proceedings SPIE (2012) et ont été présentés à Photonics Europe à Bruxelles en 2012 [15].

## **1. Design du module à déflecteur diffractant**

Dans un cas idéal, le module muni de réseaux de diffraction doit répondre à des critères ayant trait à l'efficacité du réseau, comme la tolérance en polarisation (puisque la lumière solaire n'est pas polarisée), en angle d'incidence (le réseau doit être optimal quelle que soit l'heure de la journée et en toute saison), en longueur d'onde (la gamme 600 nm-800 nm est visée), tout en conservant des paramètres géométriques constants tels que l'épaisseur du verre, la largeur du réseau, la taille de la cellule ou la gamme de

longueurs d'onde à cibler, fournis par l'INES (CEA Liten). La première étape de l'étude consiste donc à concevoir le réseau de diffraction capable de répondre au mieux aux conditions requises pour conduire à une solution optimale faite de compromis.

### 1.1. Détermination de la période du réseau

L'effet de concentration de la lumière est apporté par le réseau de diffraction par la diffraction des photons incidents. Le réseau sépare angulairement les longueurs d'onde de la lumière incidente et amène ainsi la gamme de longueur d'onde souhaitée sur la cellule solaire, soit directement, soit par réflexion totale interne. Pour optimiser la concentration, nous devons optimiser les propriétés du réseau en nous basant sur les paramètres géométriques du module commercial.

La Figure 129 représente la configuration du module avec les paramètres principaux. La cellule solaire, de 9 cm x 9 cm, est placée sous un verre encapsulant, d'une épaisseur de 3,2 mm. Le bord du verre est recouvert d'un réseau long de 12 mm diffractant la lumière incidente selon un angle  $\theta$  qui dépend de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence. Ces paramètres géométriques resteront constants au cours de l'étude qui suit. En effet, le dispositif du module comprend une série de cellule de 9 cm x 9 cm espacés de 12 mm. C'est dans cette zone « morte » du module que le réseau de diffraction va jouer son rôle de piégeage et de redirection de la lumière. Cette configuration, qui a servi pour les tests, a été proposée par l'INES dans le cadre de leurs développements sur les modules de tests.

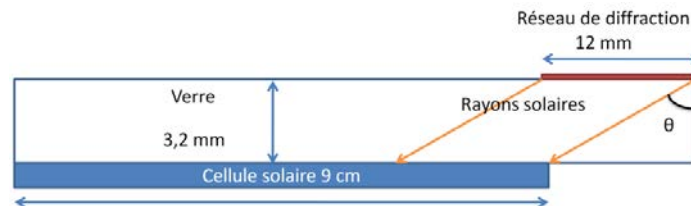


Figure 129: Paramètres du module vue en coupe.

La première étape consiste à concevoir un réseau de diffraction le plus efficace possible sur la gamme de longueurs d'onde, allant de 600 nm à 800 nm. Le réseau doit donc être en mesure de diffracter en transmission toute cette plage de longueurs d'onde. La période du réseau est calculée par l'équation suivante:

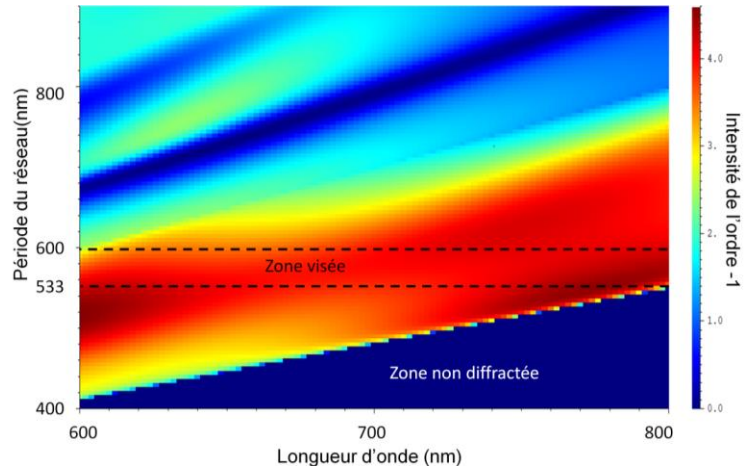
$$\Lambda = \frac{\lambda}{n \sin(\theta_d)} \quad [7.1]$$

Où  $\Lambda$  est la période du réseau de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'onde incidente,  $n$  est l'indice de réfraction du milieu et  $\theta_d$  est l'angle des ordres diffractés dans le verre. Le réseau doit être réalisé sur une couche déposée sur le verre : l'indice de réfraction  $n$  du substrat sera ainsi considéré égal à 1,5. Les deux limites de longueurs d'onde fixées, 600 nm et 800 nm, sont alors à considérer. Pour  $\lambda=800$  nm,  $\theta_d$  doit être inférieur à  $90^\circ$  pour que les rayons puissent être diffractés. En utilisant l'équation [7.1], la période du réseau doit alors être supérieure à 533 nm. En considérant  $\lambda=600$  nm dans l'équation [7.1], la lumière venant du bord le plus éloigné du réseau doit être déviée directement sur la cellule solaire, et nécessite donc une période inférieure à 414 nm, ce qui est évidemment incompatible avec l'exigence précédente ( $\Lambda > 533$  nm). Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé la réflexion totale interne (RTI) à l'interface verre/air, pour amener la partie "bleue" de la gamme de longueurs d'onde souhaitée sur la cellule solaire, le verre étant utilisé comme un guide d'onde. La RTI implique une condition angulaire sur l'angle diffracté. En utilisant la loi de Snell-Descartes, nous pouvons calculer  $\theta_{di}$ , l'angle de diffraction limite, de façon que la RTI se produise au sein du verre. Le calcul donne la valeur  $\theta_{di}=41,8^\circ$ . Ainsi, la RTI aura lieu tant que  $\theta_d$  sera supérieur ou égal à  $\theta_{di}$ . Dans le cas contraire, le faisceau est directement transmis à travers le verre et traverse ce milieu. En injectant cette condition dans l'équation [7.1], avec  $\lambda=600$  nm, une nouvelle exigence sur la période du réseau apparaît:  $\Lambda$  doit être inférieure à 600 nm. Ainsi, la gamme de période disponible pour que la lumière soit déviée vers la cellule est :  $533 \text{ nm} < \Lambda < 600 \text{ nm}$ . Nous faisons l'hypothèse que la cellule est en contact « optique permettant au faisceau de ne pas être réfléchi mais d'être transmis et ainsi absorbé par la cellule.

Le principe du module est présenté sur la Figure 130 en vue de coupe et en perspective. Cette figure illustre une cellule solaire encadrée par deux réseaux de diffraction. La longueur d'onde de 800 nm (flèches bleues) est directement déviée vers la cellule tandis que la longueur d'onde de 600 nm (flèches rouges) est guidée par RTI.

**Figure 130 : Schémas de concept du module à déflecteur diffractant. Les réseaux sont placés dans les zones mortes inter-cellules sur la surface externe supérieure du verre encapsulant le module. Les longueurs d'onde proches de 800 nm sont directement défléchies et celles proches de 600 nm sont défléchies par réflexion totale interne.**

Pour déterminer la période optimale  $\Lambda$  dans la gamme de longueurs d'onde considérée, des simulations ont été effectuées avec un logiciel d'analyse RCWA, "MC Gratings" [16]. Les calculs ont été effectués pour l'efficacité de l'ordre de diffraction -1 en transmission, pour des angles d'incidence compris entre  $-15^\circ$  et  $+15^\circ$  par rapport à la normale, et en calculant l'efficacité moyenne considérée pour les polarisations TE (Transverse Electric) et TM (Transverse Magnetic).



**Figure 131 : Intensité de l'ordre diffracté -1, en incidence normale et polarisation TE, en fonction de la longueur d'onde et de la période du réseau. Plus la couleur est rouge plus l'ordre est intense.**

La Figure 131 représente l'efficacité de l'ordre -1 transmis en fonction de la longueur d'onde et de la période du réseau, en polarisation TE et en incidence normale. La gamme de longueur d'onde considérée va de 600 nm à 800 nm et la période du réseau de 400 nm à 1000 nm. Sur cette figure, plus la couleur tend vers le rouge, plus l'efficacité de l'ordre -1 est élevée. Les simulations confirment que la gamme de longueur d'onde 600-800 nm est diffractée dans sa totalité par des réseaux dont la période est comprise entre 533 nm et 600 nm.

Les simulations sur l'ordre -1 ont été effectuées et intégrées sur toute la gamme d'angles d'incidence comprise entre  $-15^\circ$  à  $15^\circ$  et sur toute la gamme de longueurs d'onde allant de 600 à 800 nm pour les deux polarisations TE et TM. Ceci nous permet d'obtenir une courbe représentative de l'efficacité du réseau de diffraction en fonction de sa période en tenant compte de tous les paramètres à considérer. Les simulations prennent aussi en compte l'indice du  $\text{TiO}_2$  sol-gel (environ 1,65 à 633 nm après traitement à  $110^\circ\text{C}$ ) et la profondeur maximale du réseau (environ 300 nm après traitement à  $110^\circ\text{C}$ ), tels que déterminés dans les chapitres précédents.



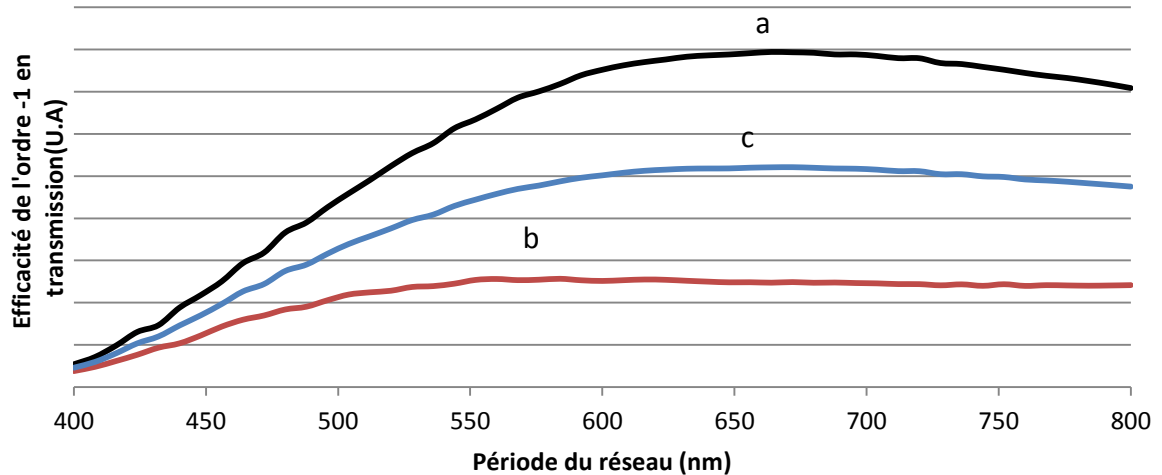


Figure 132 : Intensité simulée de l'ordre diffracté -1 (en unité arbitraire) en fonction de la période du réseau en polarisation TE (a), TM (b) et (TE+TM)/2 (c).

La courbe intégrée sur la gamme d'angle d'incidence de  $-15^\circ$  à  $+15^\circ$  et sur la gamme de longueur d'onde 600 nm-800 nm, est présentée sur la Figure 132. Les courbes (a) et (b) de la Figure 132 illustrent les variations de l'efficacité de l'ordre -1, en unités arbitraires (car les courbes ont la même tendance que le réseau ait un profil sinus ou carré), en fonction de la période du réseau de diffraction respectivement en polarisation TE et en polarisation TM. La courbe (c) de la Figure 132 représente les mêmes variations pour la moyenne des polarisations TE et TM. L'intensité de l'ordre -1 en polarisation TE augmente continuellement jusqu'à un maximum autour de 670 nm tandis que la courbe TM présente un maximum autour de 570 nm. Le calcul de l'efficacité moyenne permet de se rapprocher des conditions d'ensoleillement réelles, pour une onde incidente non polarisée. De plus, l'intensité en polarisation TE est globalement 3 fois plus importante qu'en polarisation TM, ce qui conduit à une courbe (TE+TM)/2 présentant un maximum proche de celui de la courbe TE. Comme nous l'avons vu précédemment, la gamme optimale de périodes pour que le réseau de diffraction dévie la lumière vers la cellule est comprise entre 533 nm et 600 nm. Dans cette gamme, la Figure 132 montre donc clairement que le maximum d'intensité diffractée accessible sera obtenu pour la longueur d'onde de 600 nm.

La Figure 133 présente l'efficacité en polarisation TE des ordres de diffraction -1 et +1 et de la somme des deux ordres en fonction de l'angle d'incidence dans le cas d'un réseau de période 600 nm. Les variations d'efficacité des ordres -1 et +1 sont symétriques l'une de l'autre par rapport à l'angle d'incidence  $0^\circ$ . Dans la gamme d'angle étudiée, leur efficacité est comprise entre 0,24 et 0,44 avec un maximum obtenu à environ  $-7^\circ$  ( $+7^\circ$ ) pour l'ordre -1 (+1). A  $0^\circ$  d'incidence l'efficacité des ordres +/-1 est

de 0,37. La somme des deux ordres présente ainsi un maximum d'efficacité de 0,74 pour une incidence de  $0^\circ$ , et l'efficacité décroît continument lorsque l'incidence s'éloigne de la normale pour atteindre une valeur de 0,51 à  $\pm 15^\circ$ . Ces données démontrent donc une efficacité relativement forte et une assez bonne tolérance angulaire du réseau de diffraction sur toute la gamme d'angles étudiés.

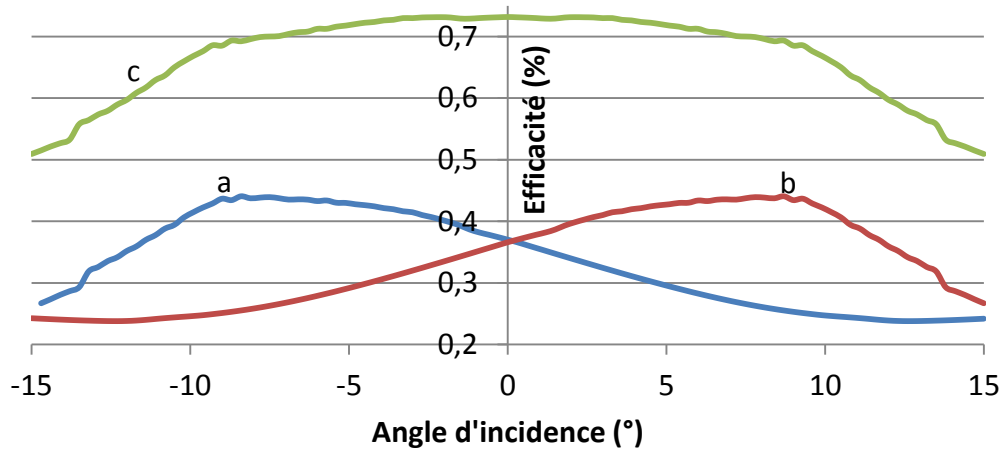


Figure 133 : Efficacité simulé des ordres -1 (a) et +1 (b) et de la somme des deux ordres (c) en fonction de l'angle d'incidence pour un réseau  $\text{TiO}_2$  de période 600 nm, d'épaisseur 300 nm et d'indice 1,65.

## 1.2. Optimisation de l'efficacité

Une fois la période de réseau optimale définie, et compte tenu des caractéristiques opto-géométriques de nos réseaux sol-gel  $\text{TiO}_2$ , le meilleur couple indice de réfraction / profondeur de réseau peut être étudié. La Figure 134 représente l'efficacité de l'ordre -1 d'un faisceau de longueur d'onde 700 nm diffracté par un réseau sinusoïdal de période 600 nm en incidence normale, ceci pour des indices de réfraction variant de 1,6 à 2,2 et des profondeurs de réseau variant de 50 nm à 975 nm. Cette contrainte est imposée par la technologie utilisée pour réaliser les réseaux de diffraction en sol-gel  $\text{TiO}_2$  et largement détaillée dans les chapitres précédents. Les courbes montrent des maxima d'efficacité pour des profondeurs comprises entre 300 nm et 350 nm. Ces maxima augmentent lorsque l'indice augmente de 1,6 (Figure 6 (a)) à 2,0 (Figure 6(c)) puis diminuent lorsque l'indice est de 2,2 (Figure 6 (d)). La meilleure efficacité est ainsi atteinte pour un indice  $n=2$  et une profondeur de 300 nm. Dans ces conditions optimales, les simulations montrent que les ordres  $\pm 1$  peuvent être diffractés avec une efficacité de près de 35% chacun, soit 70% au total.

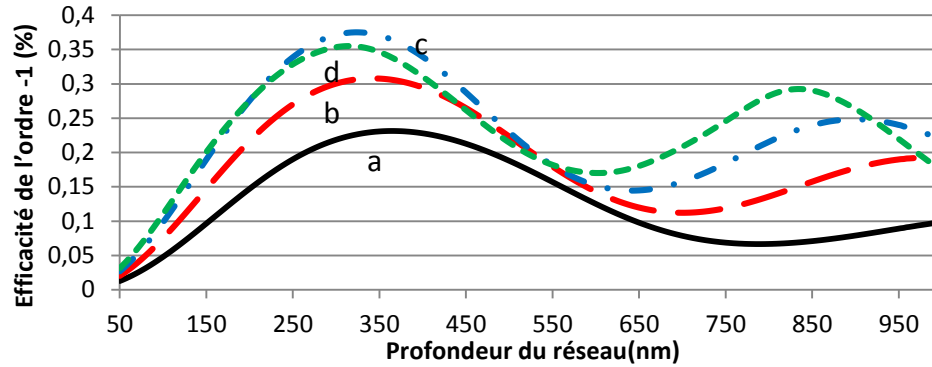


Figure 134 : Efficacité simulée de l'ordre -1 d'un réseau de diffraction de 600 nm de période, en incidence normale et polarisation TE, en fonction de la profondeur du réseau pour différents indices de réfraction n : a) n=1,6; b) n=1,8; c) n=2; d) n=2,2.

Les conditions décrites ci-dessus semblent donc être optimales pour l'objectif du projet, à savoir la possibilité de rediriger la lumière solaire vers des cellules qui ne seraient pas directement illuminées. Notons toutefois que ces conditions sont définies à partir de simulations qui ne rendent pas obligatoirement compte des couples profondeur / indice de réfraction réellement accessibles d'un point de vue expérimental. Il est donc nécessaire de réaliser des expérimentations visant à valider que le pouvoir diffractant de nos réseaux permet effectivement d'accroître le rendement de global des modules considérés.

## 2. Résultats expérimentaux

### 2.1. Réseaux de diffraction

Les réseaux de diffraction de 9 cm x 2 cm ont été fabriqués sur des substrats en verre Saint Gobain de 9 cm x 9 cm, utilisés pour couvrir les cellules solaires des modules photovoltaïques [17]. Ils ont été produits par voie sol-gel et LID (Figure 135). Les résines TiO<sub>2</sub> ont été insolées par un interférogamme de 2 cm de long, présenté dans les Chapitres 5 et 6, tout en déplaçant le substrat à une vitesse de 7 μm/s. Comme déjà expliqué précédemment, les réseaux présentent des hétérogénéités à l'échelle du millimètre, causées par des interférences dues à des réflexions multiples entre le faisceau laser incident et les différentes interfaces. D'autres inhomogénéités concernent le profil à l'échelle de la période du réseau, celle-ci étant principalement dues au masque de phase et à la présence de l'ordre 0.

**Figure 135 : Photographie du réseau de diffraction sur verre disposé sur une cellule de silicium polycristallin.**

Après gravure, les réseaux ont subi des traitements thermiques cumulatifs à 110°C puis 200°C, 300°C, 400°C et enfin 500°C, pendant deux heures à chaque température. L'évolution du profil a été suivie par AFM (Figure 136) et, entre chaque traitement thermique, l'efficacité du module a été testée.

**Figure 136 : Profils AFM d'un réseau de diffraction gravé par LID et ayant subi plusieurs traitements thermiques cumulatifs : a) 2 h à 110°C; b) a + 2 h à 200°C; c) b + 2 h à 300°C; d) c + 2 h à 400°C ; e) d + 2 h à 500°C.**

Pour les raisons évoquées au chapitre 6, après un traitement thermique à 110°C, le réseau de diffraction présente une périodicité principale de 1200 nm avec une surstructure, se traduisant par des creux d'environ 140 nm de profondeur (Figure 136 (a)), laquelle préfigure la périodicité de 600 nm

attendue au vu de la période du masque de phase. On peut noter que cette surstructure est moins marquée et moins périodique que dans les exemples présentés au chapitre 6, ce qui illustre que, dans les essais présentés ici, la résine a probablement été légèrement sur-insolée. Comme déjà mentionné au chapitre 6, les traitements thermiques cumulatifs conduisent à une densification du réseau de diffraction se traduisant par une réduction de l'épaisseur des motifs. On peut toutefois noter que la réduction d'épaisseur obtenue après un traitement à 500°C est moins marquée que dans les exemples illustrés au chapitre 6. Les motifs illustrés sur la Figure 8 correspondent aux échantillons ayant fait l'objet des tests réalisés ultérieurement à L'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique et le Laboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation (IMEP-LAHC) et décrits dans ce qui suit. La photogravure ayant été réalisée préliminairement au LabHC, il s'est ensuite écoulé plusieurs jours avant que les échantillons soient recuits au LMGP et testés à l'IMEP-LAHC. Une évolution physico-chimique des échantillons au cours de ce laps de temps peut donc avoir influencé les phénomènes de densification thermo-induits. Ces effets de densification conduisent aussi à des modifications de la surstructure. Ainsi, après un traitement à 200°C, la surstructure se traduit par une réduction de la profondeur du creux (Figure 136 (b)). De 200°C à 300°C (Figure 136 (b) et (c)), la profondeur de ce creux diminue encore. Dans le même temps, on observe une réduction nette de la largeur des motifs principaux, ce qui traduit probablement des effets de densification latérale, et les motifs dus à la surstructure deviennent beaucoup plus fins. Ces effets sont encore amplifiés après des traitements thermiques à 400°C et 500°C (Figure 136 (d) et (e)), ce qui confirme les observations du chapitre 6 montrant qu'un traitement thermique à suffisamment haute température peut favoriser une périodicité submicrométrique, même dans des conditions où l'insolation n'est pas réalisée de façon optimale.

## **2.2. Efficacité du module**

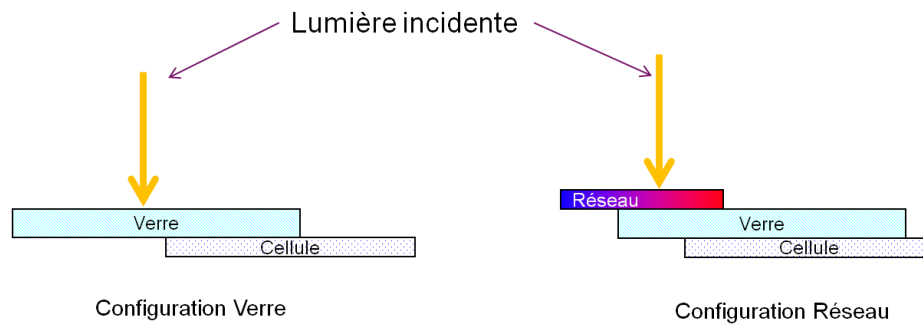
Le module structuré a ensuite été testé dans différents environnements. Une première série de tests a été effectuée à L'INES (Chambéry) sans traitement thermique complémentaire, et une seconde série a été effectuée sur un simulateur de l'IMEP-LAHC (Grenoble) en appliquant des traitements thermiques cumulatifs, permettant ainsi de tester différentes combinaisons indice de réfraction / profondeur de réseau.

### **2.2.1. Tests INES**

Les tests de validation du module PV menés à L'INES ont tout d'abord montré la faisabilité d'une augmentation du rendement de conversion photovoltaïque du module lorsque le réseau de diffraction est présent sur le bord de la cellule. A l'inverse, d'autres tests ont montré que le réseau n'avait pas d'effet antireflet et ne présentait donc pas d'intérêt s'il était placé directement au dessus de la cellule, ce constat

allant même jusqu'à la dégradation des performances du module en raison des ordres diffractés réfléchis. Ces observations renforcent l'intérêt de placer les réseaux de diffraction dans les zones mortes inter-cellules, sur la surface externe supérieure du verre encapsulant le module. Les mesures ont été effectuées avec un équipement Oriel IQE-200 de Newport.

La Figure 137 montre deux configurations utilisées dans le cadre de ces tests avec un éclairage localisé. La première configuration est celle du verre seul. La seconde configuration correspond au verre muni d'un réseau de diffraction. Une comparaison entre les deux configurations permet ainsi de quantifier l'apport intrinsèque du réseau. Les résultats montrent que dans le cas du verre seul le courant de court circuit produit par le module est très faible et probablement dû à la diffusion de la lumière sur le verre.



Configuration	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Verre seul	0,44
Verre avec réseau	2,08

**Figure 137 : Deux configurations du module lors des tests effectués à l'INES. La première (à gauche) consiste en une mesure avec le faisceau incident uniquement sur le verre et la seconde (à droite) avec le faisceau incident sur le verre structuré à l'aide d'un réseau de diffraction.**

Dans le cas où le réseau est présent, l'augmentation du courant de court circuit est notable, ce qui permet de valider le concept du module à déflecteur diffractant puisque le photocourant créé provient essentiellement des photons issus du réseau. Ce système montre qu'il est possible d'augmenter la densité courant de court circuit  $J_{sc}$ , avec un gain de 1,64mA/cm<sup>2</sup>. On peut alors déterminer la quantité de courant produite grâce au réseau. Ainsi, dans le cas présenté par l'INES, où des réseaux de 2 mm de large entourent les 4 cotés, longs de 156 mm, d'une cellule produisant 8 A, on obtient une surface de réseau de 12,48 cm<sup>2</sup>. Ce réseau apporte ainsi au module 18 mA en plus de sa production normale (8 A), soit un gain de 0,25%. Le gain apporté par les réseaux reste donc très faible au vue du pourcentage de courant gagné grâce à lui. Dans cette configuration, le réseau a un profil sinusoïdal avec une période dominante de 1200 nm, une sous période à 600 nm, une épaisseur de 300 nm et un indice de 1,65. Néanmoins ces essais préliminaires ayant été menés sur des échantillons non recuits, ils n'ont pas nécessairement été réalisés

avec la meilleure combinaison indice/épaisseur accessible dans nos conditions expérimentales. C'est la raison pour laquelle des tests complémentaires ont été réalisés à L'IMEP-LAHC.

### 2.2.2. Tests IMEP-LAHC

Ces nouveaux tests ont été menés sur un simulateur de flux solaire en réalisant des traitements thermiques cumulatifs sur les réseaux lithographiés sur le verre, et en effectuant un test entre chaque traitement. Le module démonstrateur a été monté en posant simplement le verre structuré sur une cellule solaire en silicium polycristallin, avec une couche de glycérol, d'indice égal à celui du verre, assurant l'adaptation d'indice entre le verre et la cellule. Le module est présenté sur la Figure 138.

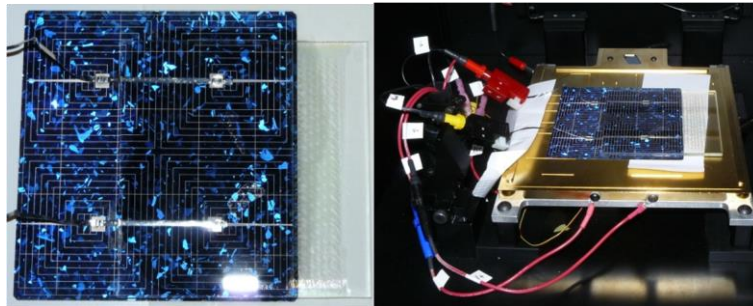


Figure 138 : Module démonstrateur testé à l'IMEP-LAHC.

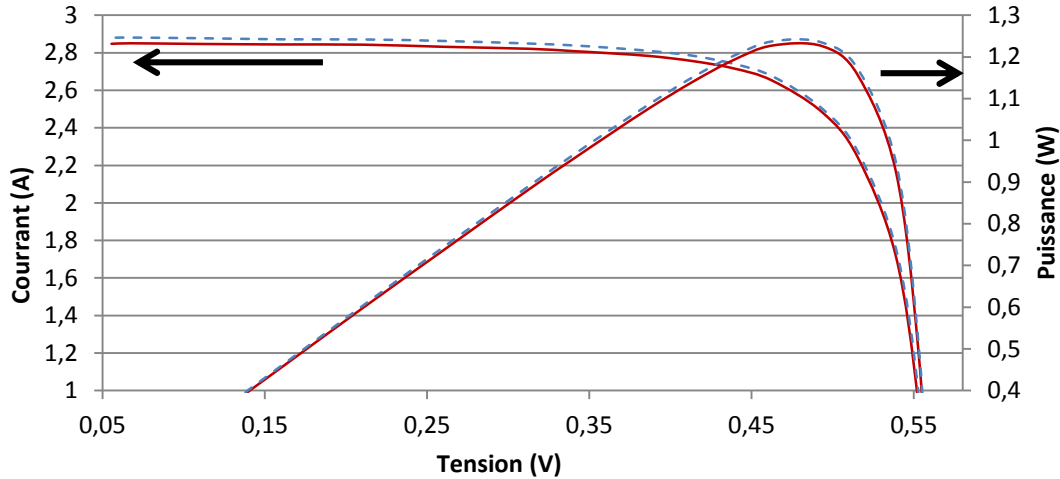
Le rendement du module a été mesuré en AM 1,5 (1000 W/m<sup>2</sup>). La norme AM désigne le coefficient de masse d'air (air mass coefficient), représentant la portion d'atmosphère traversée par la lumière solaire : AM 0 représente le flux solaire dans l'espace, soit zéro atmosphère traversée, AM 1 représente le flux solaire éclairant la surface terrestre avec un angle de 0° et ayant traversé une épaisseur d'atmosphère (région tropicales et équatoriales) et AM 1,5 représente le flux solaire ayant traversé 1,5 atmosphère soit un flux arrivant avec un angle de 48,2° (Europe, USA, Chine, Japon, etc.).

Deux séries de mesures ont été réalisées pour chaque température de traitement thermique. La première (architecture A) constitue une référence pour mesurer les paramètres obtenus pour la cellule seule, et la seconde (architecture B) est une mesure des paramètres en présence du réseau de diffraction éclairé. Les deux architectures sont illustrées sur la Figure 139. Ces mesures ont été effectuées après chaque traitement thermique, afin que les paramètres puissent être analysés au vu de la morphologie des réseaux, illustrée sur la Figure 136.

**Figure 139 : Deux configurations du module lors des tests effectués à l'IMEP-LAHC. Dans l'architecture A, le réseau de diffraction est caché par une feuille opaque alors que dans l'architecture B le réseau est découvert.**

Ces tests ont donc pour but de quantifier l'apport de photons dû au réseau de diffraction en fonction des traitements thermiques qu'il a subi. Dans un premier temps, des courbes courant-tension ( $I(V)$ ) ont été enregistrées. Sur la Figure 140, les courbes  $I(V)$  enregistrées pour l'architecture A sont représentées en traits pleins et celles mesurées pour l'architecture B, en présence d'un réseau de diffraction ayant subi un traitement thermique cumulatif jusqu'à 400°C, sont représentées en pointillés. A partir de ces données, on peut également remonter à la puissance produite par le module ( $P = I \times V$ ). Les courbes de puissance sont également représentées sur la Figure 140. Cette figure illustre une très légère augmentation du courant dans le cas de l'architecture B par rapport à l'architecture A, et donc une très légère augmentation de la puissance induite par la présence du réseau de diffraction.





**Figure 140 :** Courbes I(V) pour un module sans contribution du réseau (architecture A) (courbe rouge pleine) et pour un module avec contribution du réseau traité jusqu'à 400°C (architecture B) (courbe bleue pointillée), et courbes de puissance délivrée par le module en architecture A (courbe rouge pleine) et en architecture B (courbe bleue pointillée).

Le courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ) et la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) ont également été déduits de ces mesures. Une tension de court circuit constante de 0,561 V a été mesurée pour chaque traitement thermique et pour les deux architectures. Par contre, il apparaît que  $I_{sc}$  dépend beaucoup des conditions expérimentales. En connaissant la surface de réseau de diffraction (18 cm<sup>2</sup>), on peut remonter à la variation de courant surfacique engendrée par le réseau et comparer avec les résultats obtenus par l'INES.

Dans le cas où le réseau n'est pas actif (architecture A), un courant de court circuit de 2,85 +/- 0,02 A a été mesuré après chaque traitement thermique. L'incertitude +/- 0,02 A est liée au conditionnement de l'échantillon (positionnement, contacts électriques...) lors des mesures effectuées après chaque traitement, mais cette erreur n'affecte pas la comparaison entre les mesures avec ou sans réseau, puisqu'on ne modifie pas le conditionnement en passant de l'architecture A à l'architecture B. La Figure 141 illustre  $\Delta J_{sc}$ , l'évolution du courant de court-circuit ( $\Delta I_{sc} = I_{scB} - I_{scA}$ ) lorsque le réseau devient actif, ramené par unité de surface. Pour chaque température de traitement thermique, on remarque que la présence du réseau augmente le courant de court circuit. Cette augmentation est relativement faible pour des températures comprises entre 110 et 300°C, avec  $\Delta J_{sc}=1,05 \pm 0,15$  mA/cm<sup>2</sup>, et elle augmente significativement pour des températures de 400°C et 500°C, avec  $\Delta J_{sc}=1,79 \pm 0,1$  mA/cm<sup>2</sup>. Ces observations démontrent que, même avec des conditions de gravure non optimisées telles qu'illustrées dans la Figure 8, il est possible d'augmenter le courant de court circuit grâce à la présence d'un réseau. Ainsi dans cette configuration, les résultats obtenus à l'IMEP LAHC ( $\Delta J_{sc}=1,79$  mA/cm<sup>2</sup>) rejoignent ceux obtenus par l'INES ( $\Delta J_{sc}=1,64$  mA/cm<sup>2</sup>). La Figure 141 montre que cet effet se traduit par une

augmentation significative du rendement de conversion photovoltaïque du module variant de 0,4 +/- 0,1 % après des traitements à 110 - 300°C jusqu'à 1,05 +/- 0,05 % après des traitements à 400 - et 500°C.

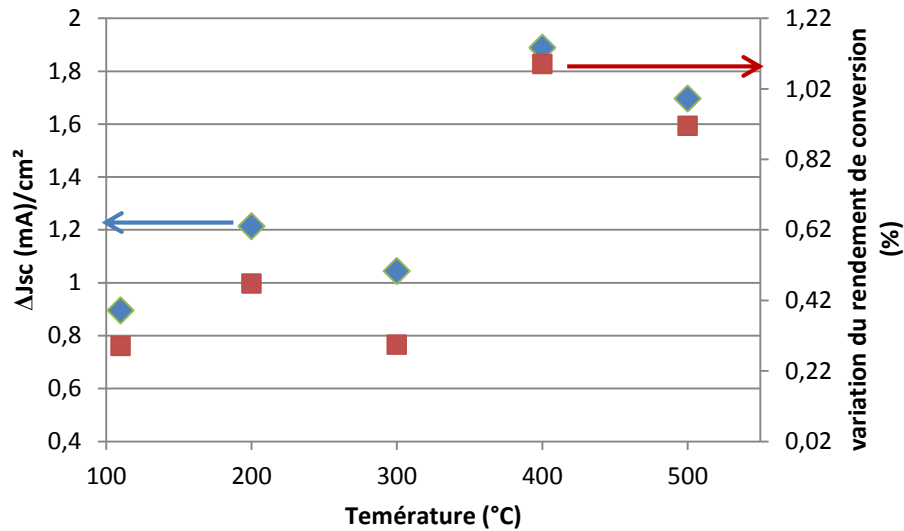


Figure 141 : Influence du traitement thermique sur l'évolution du courant de court circuit (bleu), lorsque qu'on passe de l'architecture A (réseau inactif) à l'architecture B (réseau actif), et sur l'augmentation du rendement de conversion photovoltaïque en découlant (rouge).

Dans le concept que nous proposons, le réseau occupe une zone morte en dessous de laquelle aucune cellule solaire n'est présente, et il vise donc à réduire les zones mortes du module. Il est alors intéressant de comparer le gain de puissance produite par une cellule ayant reçu la lumière défléchi par un réseau de surface S à la puissance qui aurait été produite par une cellule solaire de même surface S ayant été directement exposée au rayonnement solaire. En considérant une puissance incidente  $P_i$  en AM 1,5 de  $1000 \text{ W/m}^2$ , une cellule solaire de surface S et d'efficacité  $\eta$  (10,2% pour les cellules considérées ici) peut fournir une puissance  $P_f$  électrique (en W) :

$$P_f = S \times P_i \times \eta \quad [7.2]$$

En comparant la puissance mesurée lors des tests pour une architecture A ( $P_A$ ) et une architecture B ( $P_B$ ), on obtient la puissance défléchi par un réseau de surface S ( $P_{RD}$ ) :

$$P_{RD} = P_B - P_A \quad [7.3]$$

On peut ainsi calculer le rapport  $R_{\text{cell}}$  (en %) permettant de comparer le gain de puissance, obtenu grâce à un réseau de diffraction de surface S, avec la puissance directement produite par une cellule de même surface :

$$R_{cell} = \frac{P_{RD}}{P_f} \times 100 \quad [7.4]$$

La Figure 142 représente les variations du rapport  $R_{cell}$  avec la température de traitement thermique. Sur cette figure, on distingue deux types de comportements qui corréleront très bien ceux illustrés sur la Figure 141. Pour une température comprise entre 110 et 300°C, la puissance apportée par les ordres +1 et -1, diffractés par le réseau, rapportée au rendement initial de la cellule solaire vers laquelle il va défléchir la lumière n'est que de 4 à 6 % par rapport à ce que produirait une cellule directement illuminée. Lorsqu'on passe à un traitement à 400 ou 500°C, le gain de puissance est multiplié par un facteur d'environ 2,5, soit une valeur de l'ordre de 12 à 14 %. Cette observation signifie que pour de tels traitements thermiques la quantité de photons déviés est beaucoup plus importante, mais ce gain reste encore faible par rapport à ce que produirait une cellule directement illuminée.

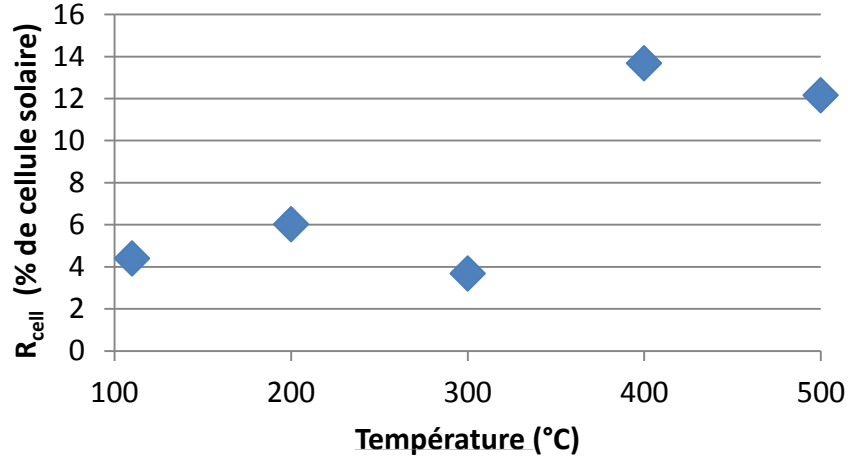


Figure 142 : Influence du traitement thermique sur le rapport  $R_{cell}$ , décrivant le gain de puissance obtenu grâce à un réseau de diffraction de surface  $S$  comparé à la puissance produite par une cellule de même surface directement illuminée par le rayonnement solaire.

### 3. Discussion

En l'état actuel, il n'est évidemment pas possible de conclure sur la validité économique du concept que nous proposons mais uniquement sur sa faisabilité. Il faut noter que ces premiers démonstrateurs correspondent à des tests préliminaires de faisabilité et que de nombreuses optimisations peuvent encore être envisagées, lesquelles portent en particulier i/ sur une optimisation du pouvoir diffractant des réseaux, lesquels n'ont pas été gravés ici dans les meilleures conditions (sur-insolation, périodicité micrométrique majoritaire...), et ii/ sur le fait que les réseaux n'ont été disposés que sur un seul

bord de la cellule, mais que dans un dispositif réel, leur apport énergétique serait grandement amplifié en disposant des réseaux sur les quatre bords, comme présenté sur la Figure 143.

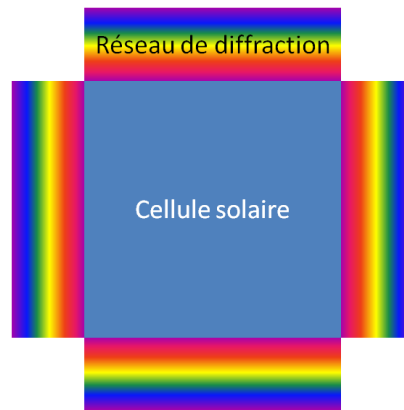


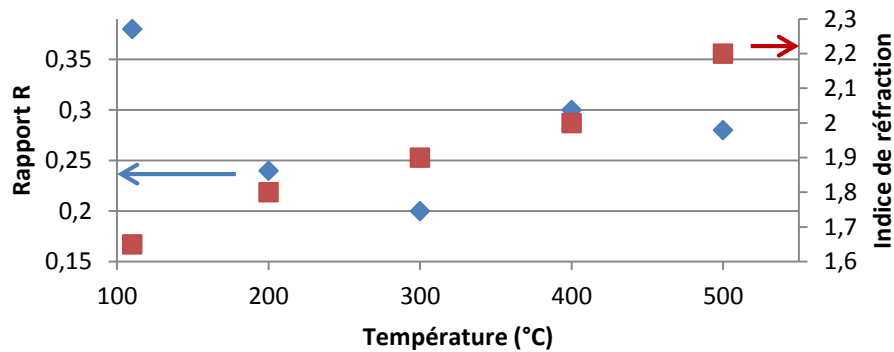
Figure 143 : Module disposant de réseaux de diffraction sur ses quatre cotés.

Des études ultérieures devront donc être menées en ce sens. A ce stade, il sera alors possible d'évaluer si des critères de coût justifient de réduire la surface en cellules solaires et de les remplacer par des réseaux de diffraction, quand bien même ces réseaux n'apporteraient pas le même gain de puissance que celui obtenu en illuminant directement une cellule. Il s'agit dans ce cas de définir le coût d'une structuration au regard du coût des cellules.

Dans le cadre des études amont menées au cours de cette thèse, il demeure toutefois nécessaire de discuter certains résultats, en particulier les effets du traitement thermique post-gravure qui ne vont pas nécessairement dans le sens des simulations effectuées préliminairement. En effet, ces simulations prévoient un pouvoir diffractif optimal, donc un gain de puissance électrique optimal, pour des réseaux présentant un indice de l'ordre de 2 et une épaisseur de l'ordre de 300 nm. Or, nos meilleurs résultats expérimentaux sont obtenus pour des traitements thermiques à 400 ou 500°C, soit pour un indice supérieur ou égal à 2 (chapitre 4) et, au vu de la Figure 136, pour une épaisseur de motif très inférieure à 300 nm. Ces phénomènes peuvent être discutés en liaison avec les propriétés optiques des réseaux étudiés.

Comme on l'a vu précédemment, les traitements thermiques modifient fortement les dimensions et profils des réseaux photo-gravés et l'effet d'un recuit permet d'obtenir des réseaux se rapprochant plus de ceux optimisés en modélisation. Ils conduisent en particulier à l'amplification d'une surstructure submicrométrique greffée sur les motifs micrométriques initiaux. Nous avons vu au chapitre 6 que ces effets pouvaient même conduire à une périodicité submicrométrique mais, pour les raisons évoquées précédemment dans ce chapitre, on ne peut pas parler rigoureusement de périodicité dans le cas des

surstructures étudiées dans ce chapitre. Il semble toutefois que l'amplification de ces surstructures avec la température de traitement thermique joue un rôle dans le pouvoir diffractant des réseaux conduisant à une déflexion plus efficace de la lumière vers la cellule solaire. Les motifs obtenus après les différents traitements thermiques peuvent en particulier être caractérisés par le rapport R entre la profondeur (p) des surstructures et la hauteur (h) des motifs principaux ( $R = p/h$ ). Les valeurs de R déduites des profils AFM de la Figure 136 pour chaque traitement thermique sont illustrées sur la Figure 144. Le rapport R décroît significativement lorsque la température augmente de 110 à 300°C, puis il augmente de nouveau pour atteindre des valeurs relativement similaires après un traitement à 400 et 500°C. Par ailleurs, nous avons également vu au chapitre 4 que les effets de densification thermo-induits se traduisent par une augmentation continue de l'indice de réfraction des films sol-gel, depuis une valeur de 1,65 (110°C) jusqu'à une valeur de 2,2 (500°C). On peut à priori considérer que, à température de recuit équivalente, l'indice d'un réseau photogravé sera très proche de celui d'un film non gravé. Les variations de l'indice de réfraction avec la température de recuit sont également rappelées dans la Figure 144.

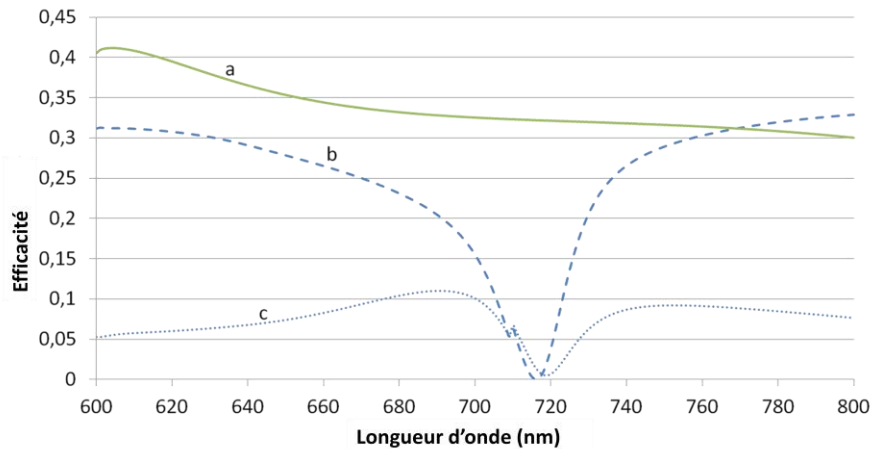


**Figure 144 : Evolution du rapport  $R = p/h$  (en bleu), entre la profondeur des surstructures et la hauteur des motifs, et de l'indice de réfraction des réseaux (en rouge) en fonction de la température de traitement thermique.**

Il est alors possible que l'amplification des surstructures submicrométriques, caractérisées par le rapport R, joue un rôle important dans le pouvoir diffractant des réseaux, ceci en conjonction avec l'indice de réfraction dont une valeur élevée est censée augmenter le pouvoir diffractant. Ces aspects peuvent à leur tour expliquer les données de la Figure 142. Cette figure montre que l'effet des réseaux sur la puissance délivrée par le module est relativement faible, et pour des températures de recuit comprises entre 110 et 300°C, la puissance est très comparable. Dans cette gamme de températures, il est probable que l'augmentation de l'indice de réfraction avec la température est contrecarrée par la chute significative du rapport R. A l'inverse, la Figure 142 montre que l'effet des réseaux sur la puissance fournie par la cellule est plus important, et de nouveau très comparable, pour des températures de recuit de 400 et

500°C. Dans cette gamme de températures, il semble que le pouvoir diffractant soit conjointement favorisé par un accroissement du rapport R et de l'indice de réfraction. A ce stade, il n'est pas possible de proposer une analyse plus fine des données expérimentales, et il serait nécessaire de réaliser des tests supplémentaires pour approfondir la compréhension des effets induits par les surstructures submicrométriques sur la puissance produite par la cellule. On peut toutefois compléter cette discussion en s'intéressant à l'effet induit par la périodicité micrométrique des motifs principaux de nos réseaux.

La suite de cette discussion s'appuie sur des simulations, réalisées avec "MC gratings" en polarisation TE, et illustrées sur la Figure 145 pour un indice de 2. La Figure 145 (a) représente l'efficacité de l'ordre -1 d'un réseau de diffraction parfait de 600 nm de période. L'efficacité est similairement élevée sur toute la gamme de longueurs d'onde considérée (600 à 800 nm). Toutefois, nos échantillons sont en réalité caractérisés par une périodicité principale de 1200 nm ce qui a pour effet d'apporter plus d'ordres diffractés et un ordre 0 plus intense, ce qui se traduira par une perte de l'énergie incidente pouvant être défléchie vers les cellules. Par exemple, pour une longueur d'onde de 600 nm, les calculs montrent que cette périodicité produit des ordres +/-1 très intenses, mais ces ordres sont diffractés avec un angle de 21° par rapport à la normale, c'est à dire un angle inférieur à celui nécessaire pour guider la lumière par RTI. Ces ordres sont donc majoritairement transmis au travers du verre sans éclairer la cellule. De plus, les réseaux obtenus n'étant pas très homogènes à l'échelle du millimètre, il s'ensuit également des pertes importantes liées à la transmission directe de l'ordre 0.



**Figure 145 : Simulation de l'efficacité de l'ordre -1 pour un réseau de 600 nm de période (a) et de l'efficacité des ordres -1 (b) et -2 (c) dans le cas d'un réseau avec une double période 600/1200 nm.**

Pour approfondir en quoi la périodicité de 1200 nm dégrade l'efficacité de diffraction, et donc le gain photovoltaïque du module, une simulation avec MC gratings a également été réalisée dans le cas

d'une double périodicité 600/1200 nm dont le profil est présenté sur la Figure 145. Rappelons que ce concept de double périodicité correspond en fait à un cas idéalisé, puisque ici nous ne pouvons pas rigoureusement considérer une périodicité de 600 nm. Pour cette double périodicité, les courbes (b) et (c) de la Figure 145 illustrent l'efficacité des ordres -1 et -2, respectivement. Notons en effet que, dans le cas d'une périodicité de 1200 nm, les ordres +/-2 sont diffractés selon le même angle que les ordres +/-1 produits dans le cas d'une périodicité de 600 nm. Les Figure 145 (b) et (c) conduisent à plusieurs conclusions. Pour des longueurs d'onde proches de 600 et 800 nm, l'efficacité de diffraction de l'ordre -1 demeure importante dans le cas de la double périodicité, mais la périodicité de 1200 nm étant majoritaire dans le cas de nos échantillons, nous avons vu que l'angle de diffraction n'était pas compatible avec un guidage de la lumière par RTI. L'efficacité de diffraction de l'ordre -2 découlant de la périodicité de 1200 nm, susceptible d'être favorable pour notre application, est quant à elle extrêmement faible. Enfin, l'efficacité de diffraction des deux ordres est elle aussi extrêmement faible, voire nulle, pour des longueurs d'onde de l'ordre de 700 nm.

Toutes ces considérations expliquent que, dans nos conditions actuelles, seule une faible partie de la lumière est en fait utilisée pour la conversion photovoltaïque. Mais de nombreuses pistes d'optimisation demeurant encore ouvertes, ces considérations laissant aussi augurer de la possibilité d'augmenter considérablement le gain photovoltaïque au cours d'études futures.

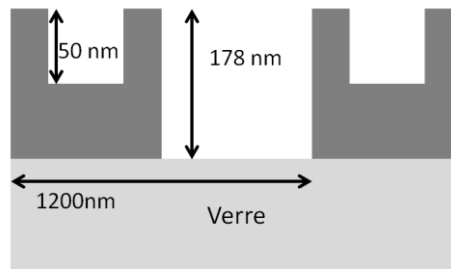


Figure 146 Profil du réseau utilisé pour simuler le cas réel avec MC Gratings.

#### 4. Conclusion

Des simulations, effectuées pour analyser la validité du concept de module à déflecteur diffractant, montrent qu'il est possible de dévier vers la cellule une grande partie de la lumière incidente atteignant le réseau, soit directement, soit par réflexion totale interne. La modélisation a montré que pour une surface de réseaux optimisée par rapport à la surface des cellules, on peut piéger et rediriger plus de 37% des

photons incidents utiles à la conversion dans chaque ordre de diffraction +1 et -1, soit un total de 74%. Dans des conditions de période et d'indice de réfractances optimisées, on peut donc s'attendre à ce que 37% de la lumière soit dévié dans chaque ordre +1 et -1, soit 74% de la lumière incidente. Cette valeur optimale issue de la modélisation a pris en considération le profil et l'indice d'un réseau réalisable par voie sol-gel.

Des études expérimentales ont été menées pour valider ces simulations. Le démonstrateur de module à déflecteur diffractant a été fabriqué puis testé dans différentes conditions, en faisant notamment évoluer la morphologie du réseau par des traitements thermiques cumulatifs. Les tests menés pour mesurer l'efficacité du module ont montré que, à quantité de cellules en silicium constante, l'ajout du réseau provoque bien un accroissement du courant produit par le module. En revanche, les évolutions observées ne sont pas aussi importantes que ce que les simulations laissent espérer. L'explication est apportée par l'étude des profils des réseaux qui présentent une période principale de 1200 nm induisant la perte d'une grande partie de la lumière incidente dans des ordres de diffraction inutilisables.

Il est clair que les premiers démonstrateurs ne sont pas satisfaisants puisqu'ils ne correspondent pas à la structure modélisée. L'origine de ces écarts est identifiée puisqu'il s'agit de problèmes liés au masque de phase utilisé pour l'écriture des réseaux par LID, conduisant à la fabrication de réseaux dont la période dominante est de 120 nm et non de 600 nm. Pour remédier à ce défaut lié au masque, il aurait fallu travailler avec un masque de phase haut indice ou avec une configuration de masque achromatique [18–20]. Cela n'a pas été entrepris durant la thèse, essentiellement pour des raisons de temps.

Plusieurs pistes sont alors envisageables pour améliorer les résultats du module en matière d'efficacité, comme produire des motifs respectant la période prévue de 600 nm en utilisant un masque de phase à trois réseaux, plus cher et plus compliqué à fabriquer, mais garantissant une période unique de 600 nm. On peut également considérer une insolation oblique avec masque de phase qui utilise l'interférogramme produit par l'ordre 0 et l'ordre -1 transmis. Cette méthode présente aussi l'avantage de ne pas utiliser le masque en incidence normale et ainsi d'éviter les réflexions parasites conduisant à une insolation non homogène de la surface photosensible. De plus, l'apparition de surstructures induites par les traitements thermiques à relativement hautes températures permet d'espérer produire des motifs de période souhaitée qui favoriseraient la déflexion de la lumière vers les cellules photovoltaïques.



## Bibliographie

- [1] S. Astier, “Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule,” *Techniques de l’ingénieur Composants optoélectroniques Composants optoélectroniques(d3935)* (2013).
- [2] D. Chemisana, “Building Integrated Concentrating Photovoltaics: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(1), 603 –611 (2011) [doi:<http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.rser.2010.07.017>].
- [3] A. Slaoui, “Électricité photovoltaïque - Principes,” *Techniques de l’ingénieur*.
- [4] “<http://solarsystems.com.au/>” (14 March 2013).
- [5] “Concentrix-Soitec,” <<http://www.soitec.com/fr/technologies/concentrix/>> (10 April 2013).
- [6] “<http://www.solaria.com/>” (14 March 2013).
- [7] “<http://www.morgansolar.com/>” (14 March 2013).
- [8] T. M. de Jong, D. K. G. de Boer, and C. W. M. Bastiaansen, “Surface-relief and polarization gratings for solar concentrators,” *Opt. Express* 19(16), 15127–15142 (2011) [doi:[10.1364/OE.19.015127](https://doi.org/10.1364/OE.19.015127)].
- [9] K. Yoshioka, K. Koizumi, and T. Saitoh, “Simulation and fabrication of flat-plate concentrator modules,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 75(3-4), 373 –380 (2003) [doi:[http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0927-0248\(02\)00183-6](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0927-0248(02)00183-6)].
- [10] T. Uematsu, Y. Yazawa, T. Joge, and S. Kokunai, “Fabrication and characterization of a flat-plate static-concentrator photovoltaic module,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67(1-4), 425 –434 (2001) [doi:[http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0927-0248\(00\)00311-1](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0927-0248(00)00311-1)].
- [11] J. M. Castro, D. Zhang, B. Myer, and R. K. Kostuk, “Energy collection efficiency of holographic planar solar concentrators,” *Appl. Opt.* 49(5), 858–870 (2010) [doi:[10.1364/AO.49.000858](https://doi.org/10.1364/AO.49.000858)].
- [12] D. Chemisana, M. V. Collados, M. Quintanilla, and J. Atencia, “Holographic lenses for building integrated concentrating photovoltaics,” *Applied Energy* 110, 227–235 (2013) [doi:[10.1016/j.apenergy.2013.04.049](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.049)].
- [13] “Prism Solar technologies, Inc.,” <<http://www.prismsolar.com/>> (10 April 2013).
- [14] J. E. Ludman, “Holographic solar concentrator,” *Appl. Opt.* 21(17), 3057–3058 (1982) [doi:<http://dx.doi.org/10.1364/AO.21.003057>].
- [15] V. Gâté, Y. Jourlin, M. Langlet, F. Vocanson, O. Parriaux, G. Bernaud, C. Veillas, and A. Cazier, “New low-cost high-efficiency solar module: diffracting deflector module,” in *SPIE Proceedings* 8438, p. 84380W–84380W, SPIE (2012) [doi:[10.1117/12.921366](https://doi.org/10.1117/12.921366)].
- [16] N. Lyndin, “Modal and C Methods Grating Software,” <<http://www.mcgrating.com/>> (13 December 2012).
- [17] “SGG DIAMANT,” Saint Gobain Glass, <<http://fr.saint-gobain-glass.com/product/934/sgg-diamant>> (8 January 2013).
- [18] E. Gamet, “Ecriture au vol par masque de phase de grands réseaux de période submicronique,” *Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint Etienne* (2006).
- [19] Y. Bourgin, Y. Jourlin, O. Parriaux, A. Talneau, S. Tonchev, C. Veillas, P. Karvinen, N. Passilly, A. R. Md Zain, et al., “100 nm period grating by high-index phase-mask immersion lithography,” *Opt. Express* 18(10), 10557–10566 (2010) [doi:[10.1364/OE.18.010557](https://doi.org/10.1364/OE.18.010557)].
- [20] Y. Bourgin, I. Vartiainen, Y. Jourlin, M. Kuittinen, F. Celle, S. Tonchev, O. Parriaux, and T. Niemi, “Three-grating monolithic phase-mask for the single-order writing of large-period gratings,” *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications* 6 (2011) [doi:[10.2971/jeos.2011.11016s](https://doi.org/10.2971/jeos.2011.11016s)].

## **Conclusion et perspectives**

Dans ce qui suit, nous faisons tout d'abord le bilan des travaux menés durant la thèse. Pour rappel, l'objectif était de produire par lithographie interférométrique dynamique des réseaux de diffraction de période submicrométrique à partir d'une résine tout inorganique formée par voie sol-gel, ceci dans une perspective applicative concernant des modules solaires photovoltaïques à défecteur diffractant.

Ainsi, une partie de la thèse a porté sur la mise au point d'une formulation sol-gel efficace, permettant la gravure de motifs à l'échelle submicrométrique. Le sol développé au cours de la thèse, à base de  $\text{TiO}_2$ , s'est révélé apte à une utilisation dans le cadre de composants optiques, puisque les films minces et réseaux en découlant présentent des caractéristiques optiques déterminantes pour cet usage, telles que transparence dans le visible et indice potentiellement élevé (supérieur à 2). En outre, ce matériau se prête à des fonctionnalités multiples, par exemple basées sur son activité photocatalytique ou sa superhydrophilie photoinduite. Dans le cadre de cette thèse, ce matériau déposé sous forme de couches minces sol-gel a été rendu photosensible (films  $\text{TiO}_2$ -BzAc) dans le domaine de l'UV (355 nm), le rendant compatible avec les outils de lithographie pour réaliser des microstructures, ceci selon un comportement de résine tout inorganique similaire à celui d'une résine organique négative traditionnelle. Des films de  $\text{TiO}_2$  ont pu être structurés sur de grandes surfaces avec une périodicité submicrométrique à la fois par un système classique de photolithographie par masque d'amplitude et par lithographie interférométrique dynamique (LID).

Pour réaliser la lithographie, le procédé de LID a été transposé d'un banc de laboratoire vers un équipement industriel d'écriture laser haute résolution (Dilase 750, Kloé). Ce transfert industriel s'est accompagné d'une optimisation de la ligne optique pour permettre une surface d'insolation de plusieurs  $\text{mm}^2$ . Plusieurs systèmes d'élargissement de ligne ont été étudiés, le choix final se portant sur un système de lentille de Powell, pour former la ligne, couplé à deux lentilles permettant de collimater dans une direction et de focaliser dans une autre le faisceau incident. On obtient alors une ligne homogène de quelques centimètres de long et de quelques centaines de microns de large. La technologie LID par masque de phase présentant une profondeur de champ presque infinie (mais toutefois limitée par le recouvrement des ordres diffractés), elle est compatible avec l'écriture de microstructures à haut facteur de forme. L'application de la LID au Dilase 750 de Kloé s'est conclue par la fabrication de réseaux de

## Conclusion

---

diffraction sur les films sol-gel TiO<sub>2</sub>-BzAc sur des surfaces de 9 cm x 2 cm, à une vitesse de quelques dizaines de microns par seconde, ainsi que sur des résines organiques classiques, sur des surfaces de 8" à des vitesses atteignant 2,5 mm/s. Dans les deux cas, les réseaux de diffraction obtenus présentent des périodes submicrométriques.

Le concept du module à déflecteur diffractant a été validé par des simulations montrant qu'il est possible de dévier une partie du flux solaire incident vers les cellules solaires par l'intermédiaire de réseaux de diffraction dont la période, la profondeur et l'indice peuvent et doivent encore faire l'objet d'optimisations importantes. Ainsi, pour des réseaux dont la période, déterminée par calcul pour être optimale, est de 600 nm, la diffraction de l'onde incidente intégrée sur une gamme de longueurs d'onde doit permettre de défléchir plus de 50% de la lumière incidente. Le concept a été validé par la réalisation de premiers démonstrateurs. Bien que les résultats soient bien inférieurs à ceux attendus (moins de 5% de flux dévié et absorbé par les cellules), le concept a été validé par des mesures I(V) sur des cellules commerciales. Les réseaux réalisés n'ont toutefois pas démontré les caractéristiques attendues, notamment au niveau de la période. Les raisons principales proviennent du masque de phase qui présentait une transmission dans l'ordre 0 supérieure à 4% créant ainsi un interférogramme sous le masque avec une périodicité proche de celle du masque de phase. Ce point n'est pas un verrou bloquant car plusieurs pistes (déjà validées) peuvent être exploitées pour réduire la transmission dans l'ordre 0 et obtenir un interférogramme à haut contraste.

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs réalisations et résultats ont pu être atteints et valorisés sous forme de publications et conférences internationales.

L'essentiel des résultats se résume par :

- Un développement et une optimisation des couches sol-gel TiO<sub>2</sub> photogravables en réduisant la dose nécessaire à 1200 mJ à 355 nm.
- Un transfert industriel complet d'une technique d'écriture de réseaux de diffraction par lithographie dynamique mettant en œuvre des masques de phase ; ce transfert a été réalisé sur une machine d'écriture de lithographie laser haute résolution (Dilase 750 de Kloeé). Il a conduit à une machine unique combinant un module (ou une option) d'écriture de structures périodiques cohérentes, avec une écriture laser directe. Cette combinaison peut en particulier trouver un intérêt pour les systèmes photoniques complexes associant microstructures non périodiques (par exemple guides d'onde) et structures périodiques (tels que des réseaux de diffraction, cristaux photoniques), utilisables par exemple pour des capteurs ou du prototypage.

## Conclusion

---

- Le design et la modélisation d'un module photovoltaïque à déflecteur diffractant avec une solution diffractive sur couches sol-gel fonctionnelles pour augmenter le rendement global des modules. Cette solution de modules à concentration peut être poursuivie pour des cellules à haut rendement et des modules de dimensions moyennes (400 x 400 cm<sup>2</sup> par exemple) qui justifieraient d'avantage le coût supplémentaire, associé à l'écriture des microstructures sur couches fonctionnelles, à l'échelle industrielle.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses puisque la thèse a permis de mettre en place un outil combinant plusieurs technologies. Cet outil peut être maintenant optimisé et exploité pour répondre à des applications précises. C'est ainsi que ces travaux ont permis de lancer un projet soutenu par la région Rhône-Alpes, dans le cadre de l'ARC Energie, pour l'écriture de structures périodiques sur substrats à géométrie cylindrique, c'est-à-dire sur des substrats non-conventionnels permettant d'exploiter la microstructuration réalisée en une seule étape lithographique.

Concernant le système d'écriture laser, il est évident que le masque de phase représentant l'élément clé, il doit être optimisé par l'utilisation systématique de masques de phase haut indice ou par l'utilisation de masques de phase achromatiques (à 3 réseaux) qui conduiront à des interférogrammes à haut contraste. Toute la ligne optique doit également être optimisée avec des composants optiques adaptés à la longueur d'onde d'insolation pour éviter les réflexions multiples donnant lieu à des inhomogénéités (franges) macroscopiques.

Concernant les couches sol-gel TiO<sub>2</sub>, plusieurs perspectives peuvent être poursuivies en direction de l'amélioration du process d'écriture sur sol-gel, notamment le contrôle plus fin de la sensibilité ou encore la non-linéarité du sol gel permettant de réaliser des formes diverses et variées.

Les sur-structures obtenues par un retrait de la matière, mises en évidence sous l'effet de recuit doivent être exploitées. En effet, elles peuvent conduire à une microstructuration induite de fréquence spatiale double du fondamental photo-inscrit. Il est nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu afin de contrôler les profils réalisés, en combinant astucieusement la photosensibilité et les effets thermiques des couches sol-gel. Cette voie ouvre une brèche pour dépasser les limites de la diffraction. On peut ainsi imaginer écrire des microstructures de l'ordre de 100 nm avec une longueur d'onde d'insolation de 355 nm !

Enfin, et à plus long terme, les perspectives concernent des travaux sur la couche sol-gel TiO<sub>2</sub>. Dans ce travail de thèse, nous avons démontré la possibilité de microstructurer en une seule étape

## Conclusion

---

lithographique des couches diélectriques hauts indices, en l'occurrence  $\text{TiO}_2$ . Cette technologie peut maintenant être transférée vers d'autres matériaux semi-conducteurs ( $\text{SnO}_2$ , ITO,  $\text{ZnO}$ , ...) ou diélectriques ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ...) pour exploiter de nouvelles propriétés intrinsèques à ces matériaux.









---

---

# **Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur film TiO<sub>2</sub> sol-gel par Lithographie Interférométrique Dynamique**

## **Résumé**

Cette thèse présente l'écriture de motifs périodiques 1D ou 2D, sur des films sol-gel réalisés par lithographie interférométrique dynamique. Elle a pour objectif la fabrication d'éléments optiques diffractifs dont les propriétés sont utilisées dans le traitement de la lumière visible et du proche infrarouge. Les outils technologiques compatibles nécessaires à l'obtention de ces éléments optiques ont été développés durant la thèse en combinant des matériaux fonctionnels, comme le TiO<sub>2</sub>, apportés par la voie sol-gel à une technique de lithographie permettant une microstructuration directe sur de grande surface. Ces deux technologies ont été transférées du laboratoire à un équipement semi-industriel avec succès. Cette étude a été guidée par une application des réseaux de diffraction aux modules solaires photovoltaïques. Un démonstrateur de module à déflecteurs diffractant, permettant d'augmenter le rendement global du module, a été produit et testé durant la thèse dont les résultats ont été comparés aux simulations effectuées en amont.

Mots clés : Lithographie, sol-gel, réseaux de diffraction, microstructuration, nanostructuration.

## **Abstract**

This PhD thesis deals with the writing of 1D or 2D periodic patterns on sol-gel based substrates by dynamic interferometric lithography. The aim is the manufacturing of diffractive optical elements whose properties are used in the treatment of the visible light and near infrared wavelengths. Compatible technological tools for obtaining the optical elements have been developed during the thesis by combining functional materials, such as TiO<sub>2</sub>, made by the sol-gel method and a lithography technique for direct microstructuring on large area. Both technologies have been successfully transferred from the laboratory scale to a semi-industrial equipment. This study was guided by the application of diffraction gratings for photovoltaic solar modules. A demonstrator module using diffracting deflectors, in order to increase the global PV module yield, was produced and tested in the thesis and compared to simulations.

Keywords: Lithography, sol-gel, diffraction gratings, microstructuration, nanostructuration.