



Laboratoire de Physique des Isolants et d'Optronique, E.A. 3254

Etude de la photolithogravure sur PZT pour la réalisation d'un guide d'onde

Rapport de stage de D.E.A.

Présenté par :

Godet Ludovic

D.E.A. Sciences des Matériaux 2001/2002

Directeur de Stage : M. Hartmut Gundel, professeur à l'université de Nantes

Laboratoire d'accueil : LPIO

SOMMAIRE

I. <u>Introduction</u>	1
II. <u>Généralités</u>	2
II.1. Le PZT	2
<i>A. La ferroélectricité</i>	2
<i>B. La structure pérovskite</i>	5
<i>C. Le PZT élaboré au sein du L.P.I.O</i>	7
II.2. La conception du guide d'onde	8
II.3. Techniques d'intégration	11
<i>A. Dépôt des couches minces</i>	11
<i>B. La photolithographie</i>	11
<i>C. Techniques alternatives de lithographie</i>	13
III. <u>Expérience</u>	14
III.1. Mise en œuvre de la lithogravure	15
<i>A. Choix de la résine</i>	15
<i>B. Etude des paramètres de la photolithographie</i>	17
<i>C. Choix de la solution de gravure</i>	19
<i>D. Réalisation du masque spécifique</i>	22
III.2. Réalisation du guide d'onde	25
IV. <u>Conclusion</u>	31
V. <u>Annexes</u>	32
VI. <u>Bibliographie</u>	44

Remerciements

Merci au professeur Hartmut Gundel qui m'a accueilli dans son laboratoire, qui m'a encadré pendant plus de six mois, en étant disponible à tout moment pour répondre à mes questions et qui m'a permis de suivre un stage d'une semaine au C.C.M.O. (Centre Commun de Microélectronique de l'Ouest) où j'ai pu réaliser des transistors.

Merci au Docteur Dominique Averty qui m'a accompagné lors de mes nombreuses séances de microscope électronique à balayage.

Merci à Julien Cardin pour m'avoir guidé dans mes recherches et pour ses explications en optique, à Patrick Derval pour le support technique qu'il m'a apporté.

Merci aussi à toutes les autres membres du L.P.I.O. (Laboratoire de Physique des Isolants et Optronique) pour leur bonne humeur et leur soutien.

I. Introduction

Les secteurs des télécommunications et de l'information sont aujourd'hui en plein développement, notamment avec le succès mondial d'Internet. Cet essor nécessite des transmissions plus rapides, de meilleure qualité et pour un moindre coût. Actuellement, une des voies étudiées pour répondre aux exigences créées par ces industries de pointe est celle des matériaux optiques et plus particulièrement des matériaux sensibles à l'effet Pockels (ou l'effet électro-optique linéaire), c'est à dire présentant un indice de réfraction variable en fonction d'un champ électrique appliqué sur le matériau. Ces matériaux seront très utiles pour l'optique intégrée comme par exemple pour la réalisation de guide d'onde intégré.

Les scientifiques ont donc cherché des matériaux susceptibles de satisfaire les nécessités actuelles. Une des pistes retenues pour le moment est celle des matériaux ferroélectriques comme le PZT (Zircono-Titanate de Plomb). Ils semblent en effet présenter d'excellentes propriétés pour ce genre d'application, car ils sont faciles à manipuler et offrent une longue durée de vie. De plus, ils présentent une bonne transparence dans le visible et le proche infrarouge. Ces qualités laissent supposer que le PZT en couche mince permettra de développer des applications intégrées nécessitant un guidage optique à faibles pertes et des propriétés optiques actives aux longueurs d'onde des réseaux de télécommunication à $1.3\mu\text{m}$ et $1.55\mu\text{m}$.

La première partie de ce rapport de stage est consacrée aux rappels des notions de base sur la ferroélectricité, aux rappels généraux sur la structure cristalline type pérovskite et une brève présentation du PZT utilisé au L.P.I.O. (Laboratoire de Physique des Isolants et Optronique). On expliquera ensuite le principe d'un guide d'onde, ainsi que les différentes techniques d'intégration, notamment la photolithographie.

La deuxième partie sera consacrée à la mise en œuvre de la lithogravure et à l'explication des motifs du masque réalisé par Autocad 2000. Nous traiterons enfin de la réalisation du guide en mettant en évidence les conditions expérimentales et les résultats obtenus.

II. Généralités

Après quelques rappels généraux sur les Zircono-Titanates de Plomb (PZT) incluant quelques notions de base sur la ferroélectricité et la structure pérovskite ainsi qu'une brève présentation du PZT utilisé au LPIO, nous expliquerons le principe d'un guide d'onde. Nous décrirons enfin les différentes techniques d'intégration dont la photolithographie, technique nécessaire pour la réalisation d'un dispositif intégré tel que le guide d'onde dans notre cas.

II.1. Le PZT

A. La ferroélectricité

L'observation qualitative d'un phénomène « piézoélectrique » a été faite par un minéralogiste français, l'abbé R. Haüy (1817). Cependant, la découverte de la piézoélectricité est attribuée à Pierre et Marie Curie (1880)[1]. La première application industrielle est apparue en 1916-1917 avec le transducteur piézoélectrique mis au point par Paul Langevin. Ce générateur d'ondes ultrasonores permet de réaliser des mesures physiques. En 1920, Valasek découvre la ferroélectricité en constatant que l'on pouvait inverser la polarisation d'un cristal de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, le tartrate de sodium de potassium en appliquant un champ électrique [2].

« Piézo » est un préfixe grec qui signifie serrer ou presser. Certains cristaux ont la propriété de se polariser sous l'influence d'une certaine contrainte mécanique : c'est l'effet piézoélectrique direct, schématisé sur la Figure 1a. L'effet piézoélectrique est réversible : ces mêmes cristaux se déforment lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (Figure 1b). Le déplacement des charges se fait dans une direction privilégiée sous les efforts de traction ou de compression dans la structure cristalline du matériau.

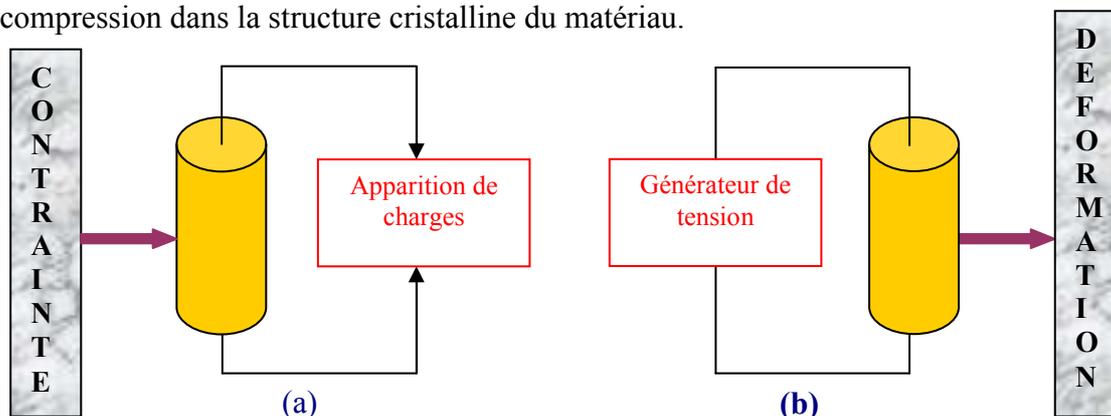


Figure 1: Illustration des effets piézoélectriques : (a) Effet direct : Sous l'effet d'une contrainte, il apparaît des charges, (b) Effet indirect : L'application d'une tension engendre une déformation.

A l'échelle cristalline, la piézoélectricité se manifeste par la création de moments dipolaires élémentaires résultant de la séparation des centres de gravité des charges négatives et des charges positives suite aux déformations sous l'action des contraintes. Les propriétés de symétrie des cristaux ont donc une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité et ce phénomène s'observe uniquement dans des matériaux non conducteurs.

Sur les 32 classes cristallines (Figure 2), onze présentent un centre de symétrie et ne peuvent pas être piézoélectrique. Il y a donc 21 classes dépourvues de centre de symétrie dont 20 sont piézoélectriques. Dans celles-ci, il y a 10 classes pyroélectriques ou polaires, c'est-à-dire qu'elles possèdent une polarisation électrique en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. La direction privilégiée du cristal est appelée axe polaire. La structure non-centro symétrique n'existe en général que dans une certaine gamme de température, au-dessous de la température de Curie. En augmentant la température, la structure du cristal devient centrosymétrique ; la disparition de la polarisation induisant le courant pyroélectrique.

Les ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques possédant plusieurs axes polaires et pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être orientée sous l'action d'un champ électrique externe. Un matériau de la classe ferroélectrique est donc caractérisé par

- l'apparition d'une polarisation spontanée et rémanente dans une certaine gamme de température.
- l'existence de deux ou plusieurs axes polaires qui est due à sa structure cristalline.
- la possibilité d'orienter la polarisation spontanée le long des axes polaires sous l'action d'un champ électrique extérieur.

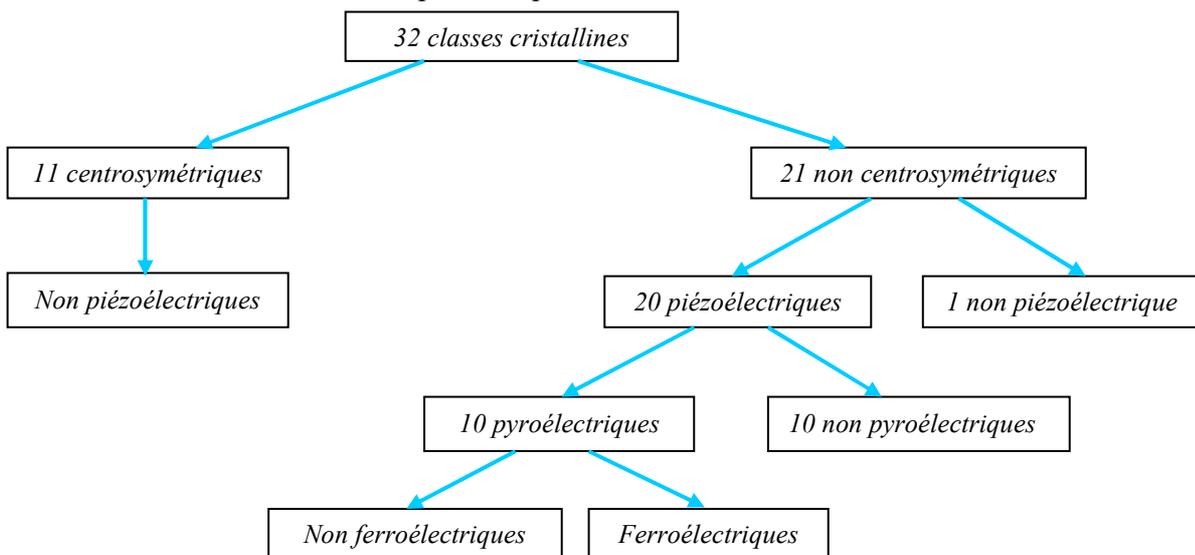


Figure 2 : Organisation des 32 classes cristallines

Les ferroélectriques peuvent se présenter sous différentes formes, soit sous forme de monocristaux, soit sous forme de céramiques ou de couches minces. Le volume d'un solide dont le réseau cristallin est parfait et continu (non interrompu) est appelé monocristal. Du fait de sa structure cristalline, celui-ci ne peut être polarisé que dans la direction de ces axes polaires. En général, le volume d'un tel monocristal est divisé en plusieurs « domaines », (régions adjacentes) dont les moments dipolaires sont arrangés le long des directions permises de façon à minimiser l'énergie libre du système (au sein d'un domaine, tous les dipôles ont la même orientation voir Figure 3a, *Domaines*). On parle alors d'un monocristal multi-

domaines et les frontières entre les domaines sont appelées murs de domaine. Un mur de domaine peut se déplacer (notamment sous champ électrique) en agrandissant un domaine et en diminuant le volume d'un autre. Si tout le volume d'un monocristal consiste en un seul domaine, on parle d'un monocristal mono-domaine. Dans un monocristal, la polarisation spontanée ne peut être donc orientée seulement dans la direction des axes polaires déterminée par la structure cristalline.

Une céramique classique (frittée) est constituée de grain, chaque grain pouvant être considéré comme un monocristal. L'orientation d'un grain par rapport à un autre est aléatoire et ils sont séparés par les « joints de grains » (Figure 3a, *Grains, Joint de grains*). Du fait de la répartition aléatoire des grains, la polarisation macroscopique résultante pour une céramique ferroélectrique vierge est nulle. Cependant, l'application d'un champ électrique extérieur permet une réorientation des moments dipolaires dans les grains et donc dans chaque domaine. Il en résulte un alignement de la polarisation dans la direction la plus proche du champ appliqué (Figure 3b), tout en respectant les directions permises le long des axes polaires. Lorsque le champ est supprimé, une polarisation rémanente subsiste.

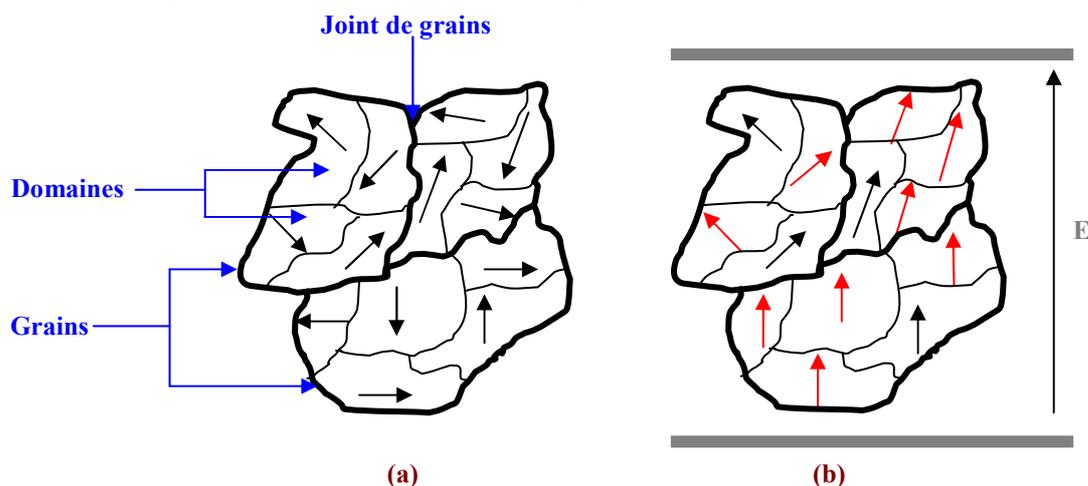


Figure 3 : Représentation de l'orientation des domaines d'une céramique de PZT sans champ électrique (a) et avec un champ électrique E suffisant pour inverser la polarisation des domaines[3]

Une couche mince ferroélectrique présente en général des propriétés situées entre celles d'un monocristal et d'une céramique du fait de sa faible épaisseur. En fait, si la plupart des couches minces sont des céramiques, c'est-à-dire qu'elles sont constituées de grains, on aspire à obtenir une orientation préférentielle, voir des couches épitaxiales, par des méthodes d'élaboration adéquates.

Macroscopiquement, la visualisation du cycle d'hystérésis $P=f(E)$ permet d'observer la polarisation spontanée, ce qui est illustré par la Figure 4 pour un monocristal (a) et une céramique PZT (b).

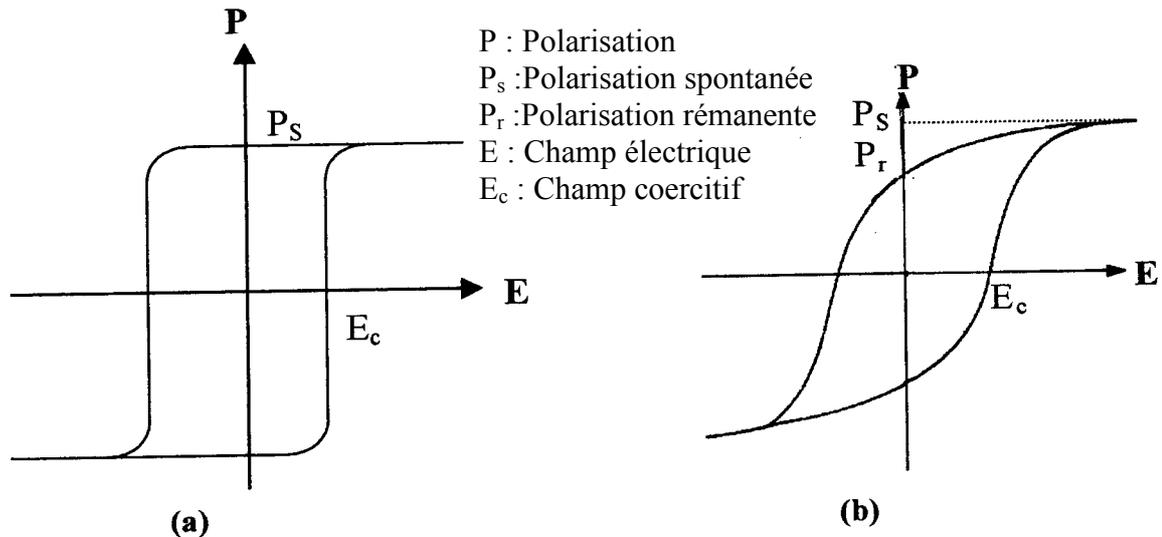


Figure 4 : Cycle d'hystérésis $P=F(E)$ obtenu pour un monocristal de TGS (a) [4] et une céramique de PZT (b) [5]

La polarisation est saturée à $\pm P_s$ pour des valeurs de champ importantes et la polarisation rémanente $\pm P_r$ correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. La polarisation rémanente macroscopique induite par l'orientation microscopique des dipôles n'est stable que dans des gammes de température données. A la température de Curie, il se produit une transition de phase. Le matériau passe de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique et le matériau devient un diélectrique classique ayant une relation linéaire entre le champ électrique appliqué et le déplacement diélectrique.

B. La structure cristalline du PZT

Le matériau PZT (Zircono-Titanate de Plomb), de formule générale $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ cristallise dans la structure de type pérovskite ABO_3 . Dans sa forme la plus simple, au-dessus de la température de Curie, on est en présence de la phase paraélectrique qui a une structure cubique (voir Figure 5).

En prenant l'ion A comme origine de la maille, on a:

- des cations A de grand rayon, bivalents et de coordination douze, disposés suivant un arrangement cubique
- un cation B de rayon plus faible, tétravalent et de coordination six, au centre du cube
- d'oxygène au centre des six faces du cube. Les ions oxygènes forment un octaèdre au centre duquel se trouve l'ion B.

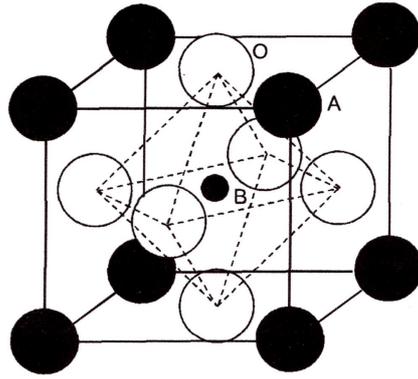


Figure 5 : Présentation de la structure pérovskite cubique

Les substitutions par des atomes de tailles différentes sur les sites A et B entraînent l'apparition de distorsions dans la maille. Elles impliquent des modifications profondes des caractéristiques qui seront détaillées dans le paragraphe suivant. GOLDSCMIT [6] définit un facteur de tolérance t :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

R_A : Rayon de l'atome A
 R_B : Rayon de l'atome B
 R_O : Rayon de l'atome O

Pour la structure pérovskite, t varie entre 0.8 et 1.05 :

- Si $t=1$, tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- Si $t<1$, l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- Si $t>1$, c'est l'ion B qui peut se déplacer dans la maille.

Dans la phase paraélectrique, le barycentre des charges positives correspond à celui des charges négatives et la polarisation du matériau est nulle. Au-dessous de la température de Curie T_c , une distorsion de la maille cubique apparaît et le PZT passe de la phase paraélectrique à une phase ferroélectrique. Les barycentres des charges positives et négatives ne sont plus confondus.

Différentes structures correspondant à un état ferroélectrique existent (voir Figure 6):

- une structure tétragonale pour un pourcentage de titane par rapport au zirconium (y) supérieur à 0.45 (dominance du titane).
- une structure rhomboédrique pour $y<0.5$ (dominance du zirconium).
- la zone A correspond à la phase antiferroélectrique.

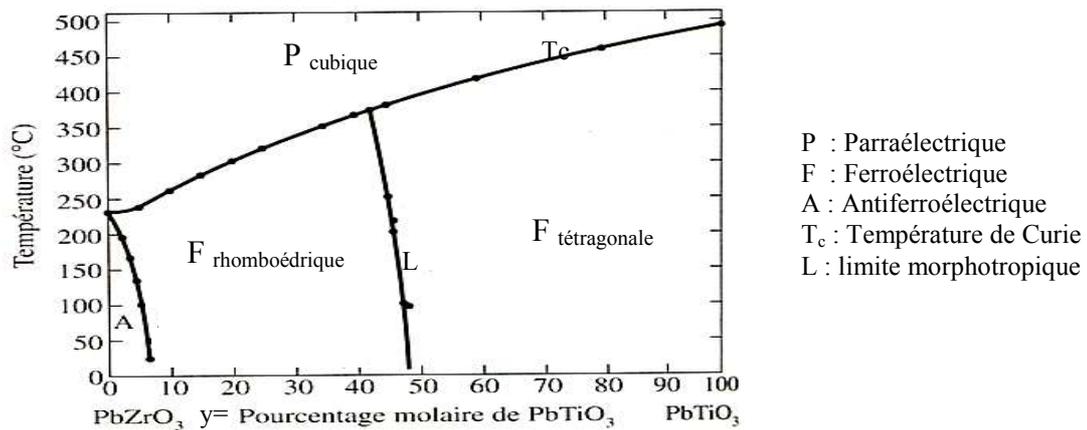


Figure 6 : Diagramme de phase du PZT[7]

La limite morphotropique (indépendante de la température) qui sépare les phases rhomboédrique et tétragonale se trouve pour une pourcentage molaire en PbTiO₃ compris entre 0.45 et 0.5.

La phase ferroélectrique rhomboédrique représente les PZT doux. Les PZT durs sont représentés par la phase tétragonale et présentent un champ coercitif E_c plus élevé que la phase rhomboédrique.

Suivant les différentes phases de la maille pérovskite, les axes polaires ne possèdent pas la même orientation. Pour un système tétragonal, la polarisation s'effectue suivant 6 directions équivalentes de la maille cubique <100>. Lorsque le système est rhomboédrique, 8 directions de polarisation sont possibles. Elles correspondent aux axes <111> de la maille cubique. Les distorsions de la maille et les axes polaires sont illustrées Figure 7.

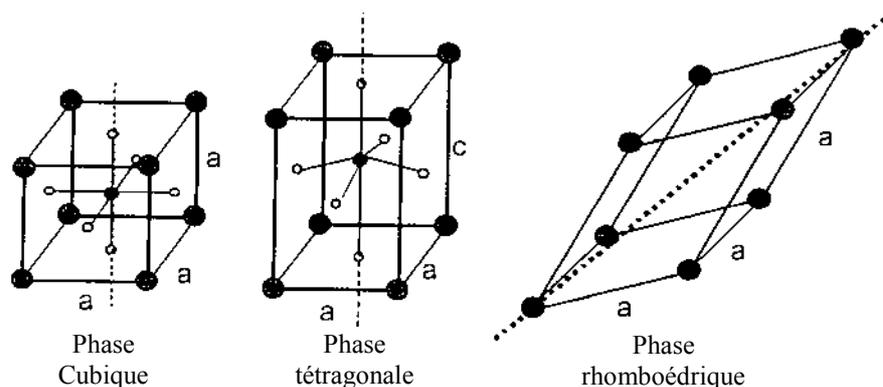


Figure 7 : Déformations possibles de la structure de PZT[3]

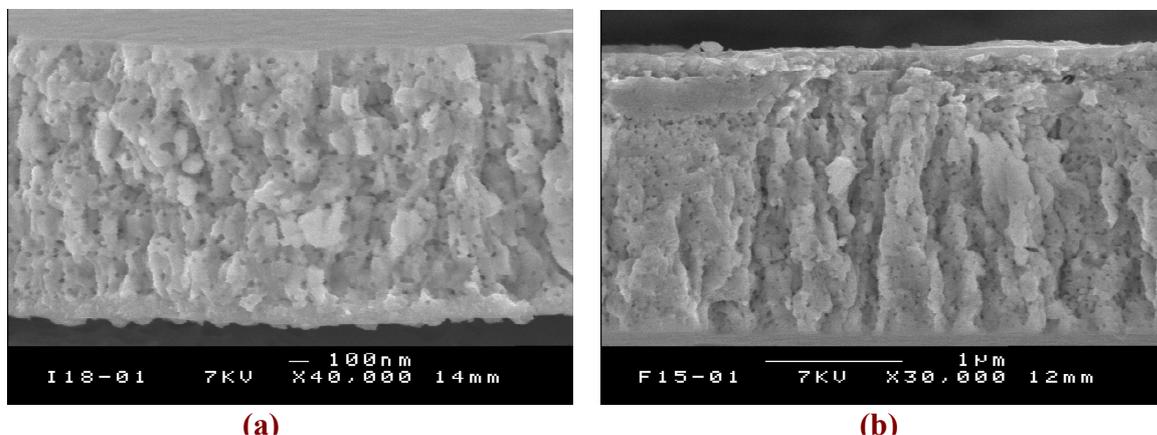
C. Le PZT élaborée au sein du L.P.I.O.

La méthode utilisée pour réaliser les couches minces ferroélectriques du type PZT au L.P.I.O. est la méthode C.S.D. (« Chemical Solution Deposition », dépôt de solution chimique) qui s'effectue à l'air libre. Cette technique possède de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques que sont l'ablation laser [8, 9, 10], la pulvérisation [11, 12, 13], les procédés

M.O.C.V.D.(« Metal Organic Chemical Vapor Deposition » [14], dépôt chimique en phase vapeur), la déposition par jet gazeux [15] ou encore la sérigraphie [16]. En effet, l'élaboration de PZT par dépôt chimique en solution, outre son faible coût économique, présente des avantages tels que la possibilité d'obtenir des couches d'épaisseur variable (de quelques nm à quelques μm) ainsi que la facilité de dopage par des terres rares comme le Lanthane réputé pour améliorer la transparence. De plus, elle ne nécessite pas de technique sous vide et permet l'obtention d'une couche mince homogène (préparation d'une solution chimique, dépôt de la solution sur le substrat par simple trempage, « dip coating » ou par centrifugation, « spin coating ») avec un contrôle constant des paramètres de fabrication. Les couches minces peuvent être obtenues par simple ou multi dépôts et on peut traiter des substrats de grande taille. On obtient alors des échantillons mono ou multi-couches.

Les films minces peuvent être caractérisés grâce au M.E.B.(Microscope Electronique à Balayage). Celui-ci permet de visualiser les surfaces et les coupes des échantillons. Les ferroélectriques étant isolants, des phénomènes de charges apparaissent à la surface. L'observation n'est possible qu'après une métallisation de la surface.

Généralement, deux types de structure sont observés sur les PZT multicouches réalisés au laboratoire, une structure en grain qui se rencontre pour le PZT cristallisé en phase ferroélectrique (cf Figure 8a [3]) et une structure colonnaire qui est souvent caractéristique de la phase antiferroélectrique (cf Figure 8b [3]).



(a) **(b)**
Figure 8 : Photo M.E.B montrant des coupes de PZT, (a) : PZT 6 couches cristallisées en phase ferroélectrique, (b) PZT 6 couches cristallisées en

II.2. La conception du guide d'onde

Pour guider une onde lumineuse, le milieu guidant (par exemple une fibre) doit posséder un indice de réfraction supérieur à celui du milieu qui l'entoure afin d'obtenir une réflexion totale du rayon lumineux. On a représenté sur la Figure 9 le principe de propagation d'un faisceau lumineux en réflexion totale entre deux milieux d'indice différent. Pour qu'il y ait réflexion totale, l'angle d'incidence i du rayon lumineux doit vérifier la relation suivante :

$$i > i_{\text{lim}} \quad \text{avec} \quad \sin i_{\text{lim}} = n_0/n_1 < 1$$

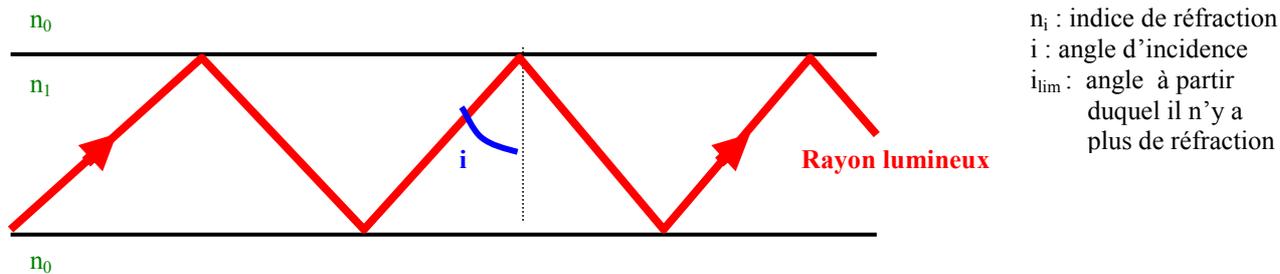


Figure 9 : Propagation guidée d'un rayon laser entre 2 milieux dans les conditions de réflexion totale $n_1 > n_0$

Si un milieu diélectrique est soumis à un champ électrique, la réponse du milieu inclut une contribution linéaire et non linéaire de la polarisation d'expression :

$$P(E) = P_0 + \epsilon_0 \cdot \chi_1 \cdot E + \epsilon_0 \cdot \chi_2 \cdot E^2 + \epsilon_0 \cdot \chi_3 \cdot E^3 \dots [17]$$

$P(E)$: Polarisation sous un champ électrique.

E : Module du champ électrique de l'onde optique.

ϵ_0 : Permittivité du vide

χ_1 : Tenseur de susceptibilité électrique du premier ordre, représentant les effets optiques linéaires (ie absorption et réfraction).

χ_2 : Tenseur de susceptibilité électrique du second ordre, à l'origine de la génération de seconde harmonique et de l'effet Pockels.

χ_3 : Tenseur de susceptibilité électrique du troisième ordre, à l'origine de la génération de la troisième harmonique et de l'effet Kerr optique.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'effet non linéaire d'ordre deux et à l'effet électro-optique. Une application directe, dans les systèmes à transmission par fibre optique, est la modulation de phase ou d'amplitude d'une onde optique par application d'un champ électrique porteur de l'information. L'effet électro-optique peut être décrit dans un milieu anisotrope comme la variation des indices de réfraction ordinaire (n_0) et extraordinaire (n_e) lors de l'application d'un champ électrique $\vec{E}(0,0,E_z)$ perpendiculaire à la couche étudiée (effet Pockels transverse[15]) :

$$\begin{aligned} 2\Delta n_0 &= n_0^3 \cdot r_{13} \cdot E_z \\ 2\Delta n_e &= n_e^3 \cdot r_{33} \cdot E_z \end{aligned} \quad [18] \quad \begin{array}{l} r_{13}, r_{33} : \text{coefficients du} \\ \text{tenseur électro-optique} \end{array}$$

Quand une onde lumineuse de longueur d'onde λ se propage sous certaines conditions dans un milieu doté d'un tel effet, les variations des indices induisent une modulation de la phase $\Delta\phi$ de cette onde :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (\Delta n_0 - \Delta n_e) L \quad [18]$$

Un modulateur d'amplitude électro-optique classique de type Mach-Zender est représenté Figure 10. Un faisceau laser de longueur d'onde L constant est couplé par fibre dans le matériau réceptif à l'effet Pockels. Après une première propagation dans le guide d'onde de section carrée, le faisceau est séparé en deux parties qui sont véhiculées par les deux branches du guide avant d'être recombinaées. A la sortie du modulateur, le faisceau peut être transmis par une fibre au détecteur. Dans les deux branches du guide ayant des longueurs égales et un indice de réfraction identique, les faisceaux se propagent en phase et sont donc recombinaés de manière constructive. Ainsi, l'intensité totale traverse l'interféromètre si on ne considère pas les pertes inévitables.

Afin de profiter de l'effet Pockels, des électrodes sont placées sur l'une des deux branches. Lorsqu'une tension est appliquée, l'indice de réfraction de la branche avec l'électrode est modifié. Par conséquent, les signaux lumineux émergeant des deux chemins sont déphasés et des interférences apparaissent à la sortie du modulateur. On module l'interférence en faisant varier la valeur du module du champ électrique appliqué. L'obtention d'un déphasage π entraîne un signal égal à zéro en sortie. L'interféromètre Mach-Zender représente donc un dispositif pour l'étude de l'effet Pockels dans un matériau électro-optique, ainsi qu'une application en tant que modulateur permettant de transformer une information électrique en signal optique.

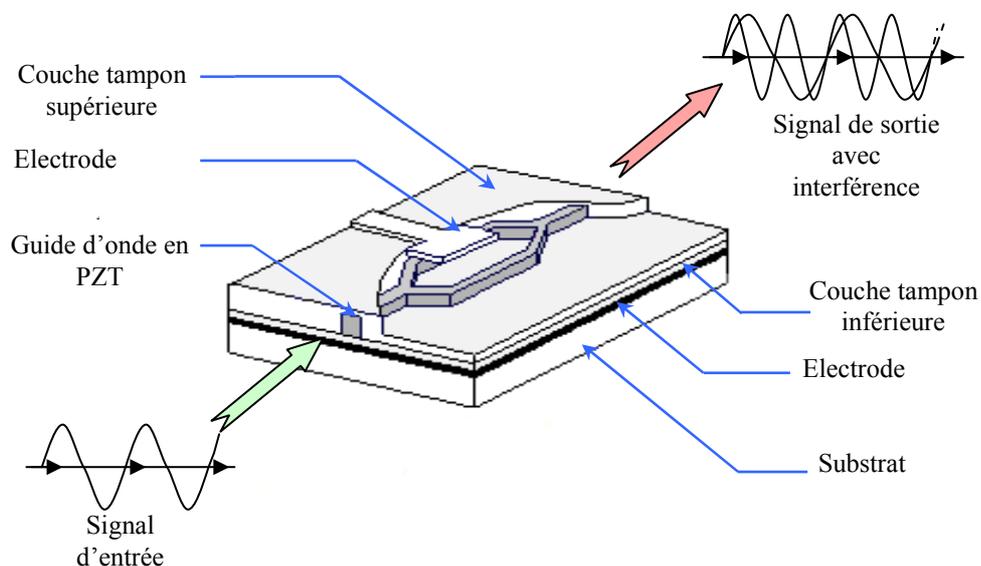


Figure 10 : Représentation d'un guide d'onde Mach-Zender [19]

Les couches tampons montrées également sur la Figure 10 sont utilisées afin d'éviter un claquage lors de l'application du champ et dans le but d'obtenir une différence d'indice de réfraction particulière entre les différentes couches.

II.3. Technique d'intégration

A. Dépôt de couches minces

Pour des utilisations en optique intégrée comme par exemple pour un guide d'onde, on a besoin de déposer des électrodes métalliques sur le substrat. Pour cela, on utilise un procédé de métallisation par effet Joule avec de l'aluminium par exemple (Figure 11).

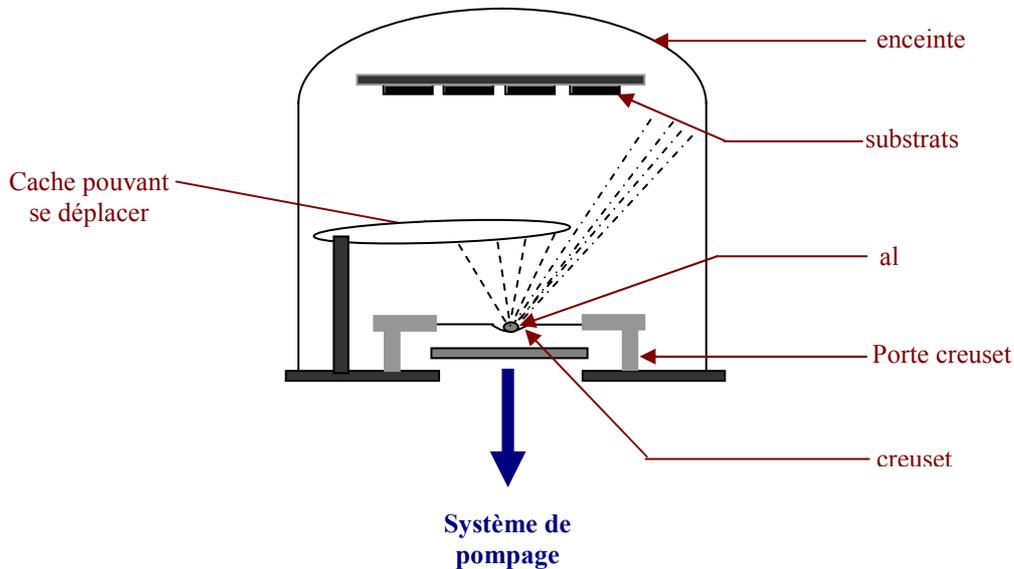


Figure 11 : Schéma du bâti d'évaporation d'aluminium sous vide

L'aluminium est très électropositif. Le dépôt s'effectuant en phase vapeur, il est impératif que l'enceinte soit exempte de toute espèce oxydante. Il faut donc réaliser un vide poussé (10^{-6} mbar). Le creuset d'aluminium est chauffé électriquement afin de dégazer toutes les impuretés adsorbées. Il est ensuite traversé par un fort courant électrique (jusqu'à 200A). L'aluminium est alors vaporisé et les échantillons se métallisent.

L'épaisseur déposée est contrôlée par un quartz excité par un oscillateur. L'ensemble est préalablement accordé à la fréquence propre du quartz. Lors du dépôt, la fréquence propre du quartz se modifie en fonction de l'épaisseur de métal déposée. La mesure du battement obtenue par le désaccord oscillateur-quartz permet de remonter à l'épaisseur déposée en considérant un oscillateur harmonique (quartz) dont la masse (donc l'épaisseur) est légèrement modifiée.

B. La photolithographie

La photolithographie est une technique très répandue. Elle utilise une source lumineuse pour insoler l'échantillon. elle peut être optique grâce à une lampe à vapeur de mercure qui produit des UV et possède des raies à 365 nm (I), 405 nm (G) et 436 nm (E), ou DUV (« Deep Ultra Violet ») grâce aux lasers KrF (248 nm) et ArF (193 nm).

Le principe de la lithographie est de reproduire le dessin d'un masque sur de la résine déposée sur un substrat (voir Figure 12). Pour cela, on dépose une pellicule de résine (de 1 à 10 μm d'épaisseur) puis, on effectue une insolation au travers d'un masque. Ceci permet le transfert de l'information du masque sur la résine, en induisant des modifications chimiques sur la résine insolée. Puis, lors du développement de la résine ainsi modifiée, il y a révélation de l'information. On peut obtenir deux types de motifs, soit un motif identique à celui du masque dans le cas de l'utilisation d'une résine positive, soit le négatif de ce motif, si on utilise une résine négative.

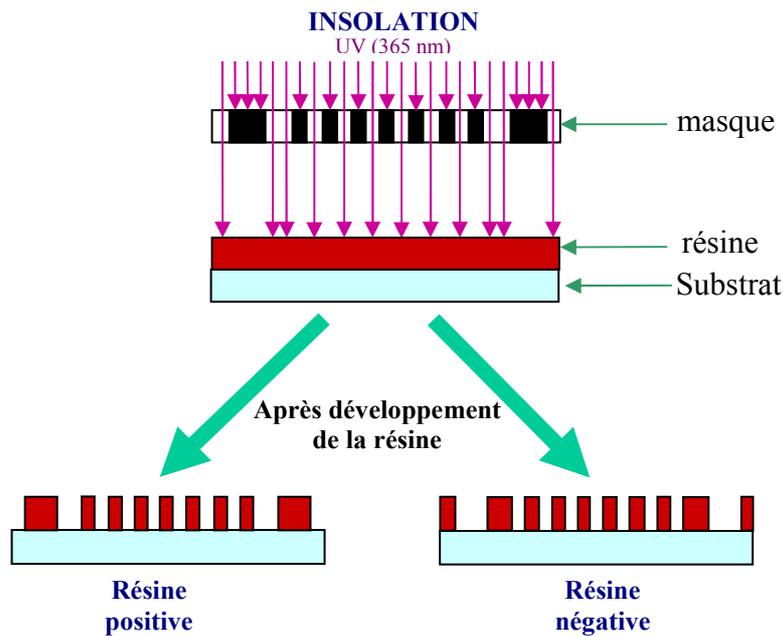


Figure 12 : Motifs obtenus après insolation et développement de résines positives et négatives

Suite au transfert du motif du masque, dans le cas d'une photolithographie classique, une gravure de la couche qui se trouve sous les motifs de la résine est effectuée. Pour cela on dispose notamment de deux techniques, la gravure sèche par plasma et la gravure humide par voie chimique.

La gravure sèche par plasma permet une gravure anisotrope (Figure 13a), tandis qu'une gravure par voie chimique donne une gravure isotrope (Figure 13b).



Figure 13 : Gravure anisotrope (a) et isotrope (b)

On peut aussi utiliser les motifs de la résine pour obtenir des structures sans gravure grâce à la technique du ‘Lift-off’ (Figure 14). Celle-ci consiste à réaliser le dépôt d’une couche mince au dessus des motifs de la résine. Dans le cas d’une électrode, on peut effectuer un dépôt par évaporation thermique. Le métal se dépose au fond des motifs et sur le dessus de la résine ; puis la résine est enlevée grâce à un « Remover ». Cependant, pour que le « Remover » puisse attaquer la résine sous la couche métallique, les fronts de montée de la résine doivent être bien verticaux et la couche de résine suffisamment épaisse. Si ces conditions sont remplies, seul le métal déposé au fond des motifs reste sur le substrat. On a donc obtenu des électrodes structurées, représentant les motifs du masque de photolithographie.

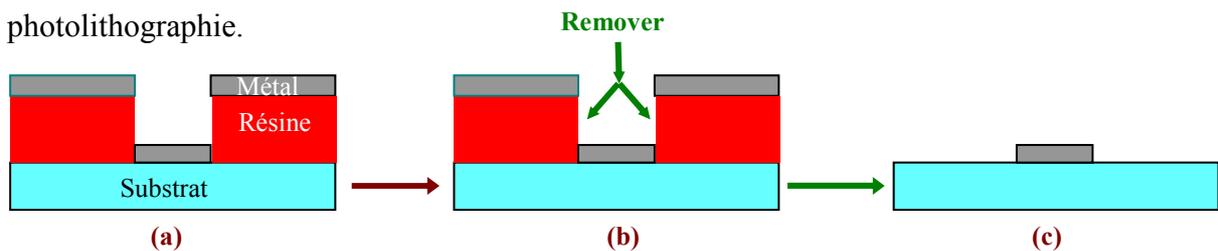


Figure 14 : Technique du Lift-off , (a) :Substrat avec le motif en résine et le métal déposé par métallisation, (b) Action du Remover sur la résine, (c) Substrat sans la résine

Dans le cas où plusieurs opérations successives sont requises (une lithographie suivie d’un procédé de lift-off par exemple), nous avons recouru à un aligneur de masque afin de superposer les motifs obtenus par la première lithographie avec le deuxième masque. On utilise un aligneur de masque dont le principe est représenté dans la Figure 15.

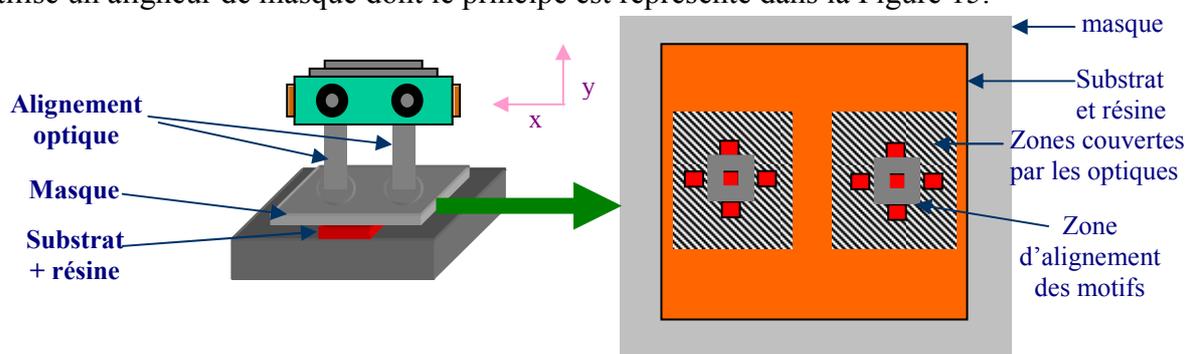


Figure 15 : Principe de l’aligneur de masque

Il est donc composé de deux binoculaires qui permettent de visualiser simultanément deux zones éloignées de l’échantillon. La possibilité de rotation et de translation dans les directions x et y permet un alignement précis du masque et du substrat. Le masque et le substrat sont en contact sous vide.

C. Techniques alternatives de lithographie

Une des techniques alternatives à la photolithographie est la lithographie électronique (résolution de l’ordre de quelque nm) qui permet une reproduction directe des motifs (sans

masque) sur une résine sensible aux électrons grâce à un faisceau d'électrons qui balaye la surface en inscrivant directement les motifs sur la résine. Le développement de la résine est ensuite effectué de manière classique.

On peut également utiliser de nouvelles sources de lumière comme les lasers F_2 (157 nm) et Ar_2 (126 nm) ou encore un plasma Xe excité par le laser Nd : YAG (10-14 nm). On peut également utiliser un rayonnement synchrotron dans le cadre de la lithographie par rayons X. Chaque source nécessite l'utilisation d'une résine particulière qui est compatible et sensible à la longueur d'onde d'émission de la source.

De plus, d'autres techniques permettant d'atteindre des résolutions inférieures au micron sont en court de développement comme par exemple la lithographie par μ -contact qui consiste à utiliser un tampon trempé dans un encreur puis appliqué sur le substrat (Figure 16). Après séparation, du tampon, le motif est reproduit sur le substrat.

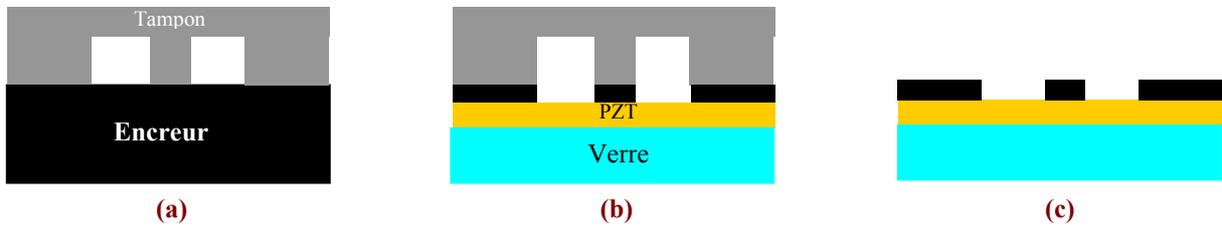


Figure 16 : Technique de μ -impression : (a) Encreur, (b) Impression et (c) séparation

Il y a aussi la lithographie par nano-impression qui a une résolution allant jusqu'à 30 nm et qui se déroule à haute pression. Elle consiste à graver directement le motif désiré sur la résine grâce à une forme prédéfinie que l'on introduit dans la résine. Ceci constitue l'impression du motif. On effectue ensuite le démoulage (Figure 17).

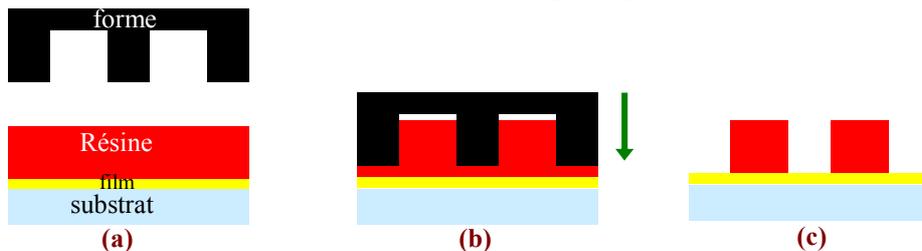


Figure 17 : Technique de nano-impression : (a) alignement de la forme avec le substrat, (b) impression de la forme et (c) démoulage de la forme.

III. Expérience

Comme déjà mentionné dans le chapitre II.2., la mise en place de la photolithographie a pour objectif d'étudier des matériaux électro-optiques actifs. Le dispositif classique Mach-Zender (cf Figure 10) étant assez complexe à réaliser (deux dépôts d'électrode, deux couches tampons), nous avons choisi un dispositif plus simple (Figure 18a) qui permet également de mettre en évidence les propriétés de guidage de la lumière. Le guide d'onde est déposé sur un

substrat isolant (verre) et les électrodes sont placées à droite et à gauche du guide plutôt que dessus et dessous. La section du guide pour la branche équipée des électrodes est représentée Figure 18b. Cette structure peut être réalisée avec seulement deux étapes successives de photolithographie grâce à deux masques différents. On grave dans un premier temps le PZT, puis on réalise les électrodes. Entre les deux lithographies, on a recours à un aligneur de masque qui permet de superposer les motifs du deuxième masque avec ceux obtenus lors de la première opération. Dans le cas présent, il s'agit d'aligner le guide d'onde de PZT et les électrodes en Aluminium.

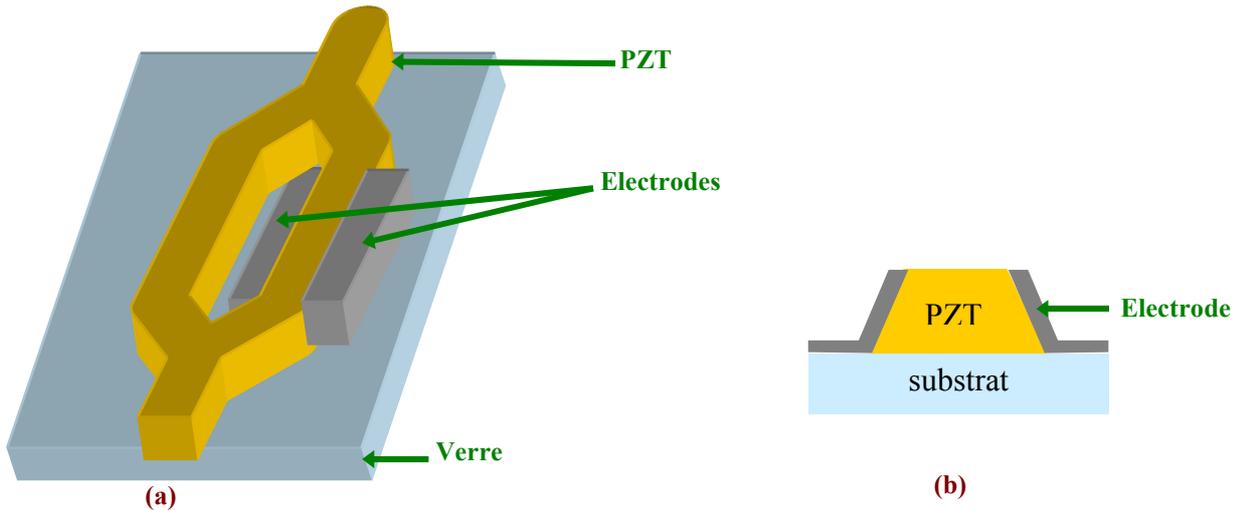


Figure 18 : (a) Représentation d'un guide d'onde Mach-Zehnder en PZT
(b) vue en coupe de la branche du guide possédant les électrodes

Pour mettre au point les études sur la gravure on utilise un masque existant au laboratoire, avant de réaliser et de commander le nouveau masque.

III.1. Mise en œuvre de la photolithographie

A. choix de la résine

Pour mettre au point la lithographie, nous disposons de deux types de résine : une résine positive (Shipley S1818) et une résine négative (Nano Su-8 2007 de MicroChem), toutes les deux étant sensibles aux UV proches (l'insoleuse utilisée émet à $\lambda=365$ nm).

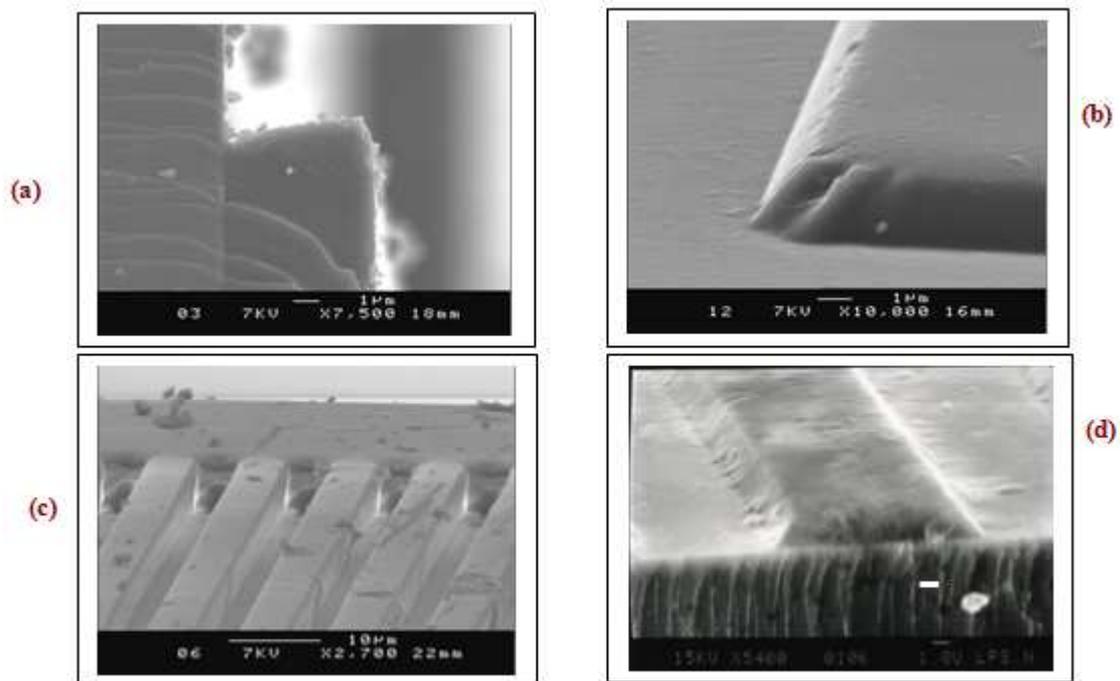
La résine comprend trois composés :

-La résine : Elle constituera la couche de masquage, elle est peu sensible à l'insolation aux UV. Elle possède la plupart des propriétés recherchées (tenue mécanique, résistance aux acides, stabilité dans le temps).

-Le solvant : Il permet d'ajuster la fluidité et la viscosité de la solution afin de permettre un étalement uniforme sur le substrat.

-L'activateur : c'est un composé photosensible dont la décomposition produit de nombreux radicaux libres très actifs. Ces radicaux vont modifier chimiquement les propriétés de la résine.

L'insolation induit donc une modification des propriétés de la résine. Pour la résine positive, la résine insolée forme *un acide carboxylique* soluble dans les solvants aqueux basiques et la réaction se propage isotropiquement pendant l'insolation. On obtient alors des profils qui ne sont pas verticaux (Figure 19b et 19c). Tandis que pour la résine négative, l'opération se produit en deux étapes. L'insolation provoque tout d'abord la formation d'un acide fort, puis la réaction se poursuit en se propageant d'une manière verticale pendant le recuit sur plaque chauffante grâce à l'effet d'activation produit par l'acide. L'utilisation des deux résines donne des fronts de montée différents. En effet, le front de montée de la résine négative est plus vertical (Figure 19a et 19c) que celui de la résine positive comme le montrent la Figure 19b et 19d.



**Figure 19 : (a), (c) profile de la résine négative après développement
(b), (d) profile de la résine positive après développement**

On remarque que pour la résine négative, on obtient une ouverture plus large au niveau du substrat qu'à la surface de la résine, ce qui est très intéressant pour la technique du Lift-Off (voir Figure 19c et 20a). En effet, le profil obtenu avec la résine négative devrait permettre au « Removeur » d'attaquer la résine située sous l'électrode, alors que ce ne sera pas le cas avec de la résine positive (Figure 20b).



Figure 20 : schéma représentant le dépôt métallique et l'action du Removeur sur les profils de : (a) la résine négative et (b) la résine positive

B. Etude des paramètres de la lithographie

Comme on a vu précédemment, l'épaisseur de la résine doit être adaptée à la technique de lithographie utilisée (lithogravure classique ou lift-off). Nous avons donc étudié l'épaisseur de la résine en fonction des paramètres de tournette. Le schéma du processus de dépôt est donné Figure 21. On active la tournette dès que l'on a déposé quelques gouttes de résine sur l'échantillon (Figure 21a). Puis, il y a la phase d'accélération de l'ordre de 2s (Figure 21b) suivit d'une phase à vitesse constante qui permet un étalement homogène de la résine (Figure 21c). Enfin, il y a la phase de décélération qui dure elle aussi 2s. Pour les caractérisations, nous n'utiliserons pas les contours de l'échantillon car il y a un effet d'accumulation de résine sur les bords (donc une couche de résine plus épaisse).

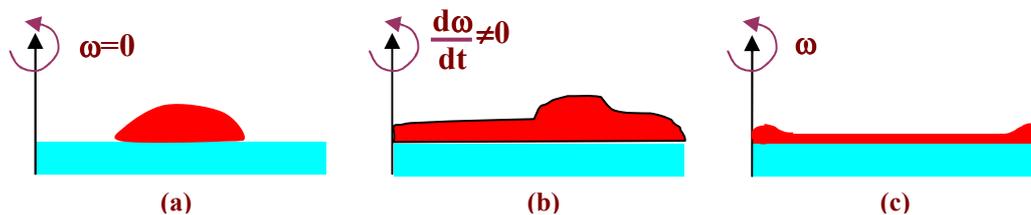


Figure 21 : Représentation de l'évolution du spin coating en fonction du temps (ω :vitesse de coating):
(a) Déposition de la résine, (b) Phase d'accélération, (c) étalement à vitesse constante.

La vitesse de tournette modifie l'épaisseur des couches obtenues alors qu'une modification de l'accélération n'entraîne pas de variation de l'épaisseur (l'accélération sera fixée à 5000 tr/min). La durée de rotation pour l'obtention d'une couche homogène a été évaluée à 30s. Nous avons donc pu étalonner l'épaisseur des deux résines en faisant varier la vitesse de centrifugation de 1000tr/min à 7000tr/min. Grâce au M.E.B., nous obtenons une épaisseur de couche allant de 1 à 4 μm pour la résine positive et de 5 à 10 μm pour la résine négative (voir Figure 22). Quelques microphotographies des sections des couches de résine sont présentées dans l'Annexe 1. Nous constatons que plus la vitesse de tournette est élevée, moins la couche de résine déposée est épaisse. Au-dessous de 2000 tr/min, on obtient des couches pas totalement homogènes, nous travaillerons donc avec une vitesse de rotation plus élevée.

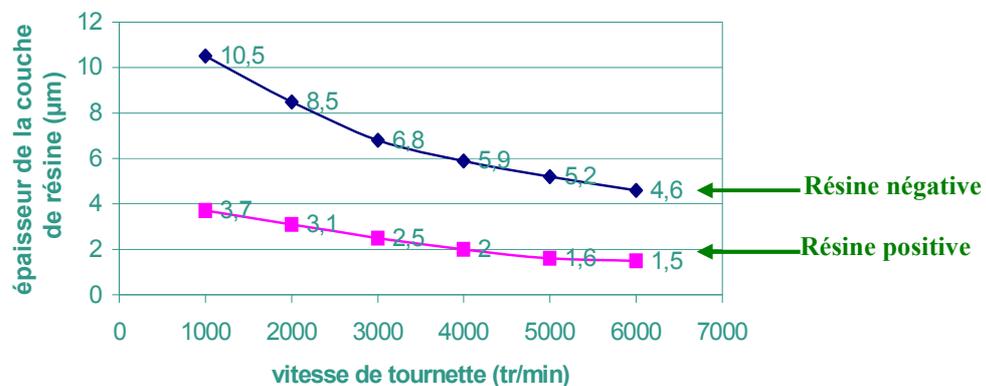


Figure 22 : Epaisseur des deux résines en fonction de la vitesse de tournette.

Le temps d'insolation des échantillons est également un paramètre important. Des microphotographies d'échantillons recouverts d'une couche de résine positive et insolés 10s, 20s et 30s sont représentées dans l'Annexe 2. Le temps d'insolation est le seul paramètre qui varie entre les trois échantillons. L'insolation est donc suivi du même processus de développement. Si l'on n'insole pas suffisamment le transfert de l'information ne se produit pas sur toute l'épaisseur de la résine. Donc lors du développement, on obtient des motifs pas suffisamment révélés (Photo n°5). Au contraire, si on insole trop longtemps, on obtient des profils de résine très inclinés (Photo n°7). L'exemple d'une insolation correcte est montrée Photo n°6 où l'on peut voir un profil de résine avec des pentes bien accentuées.

Tout comme l'épaisseur de la résine, le temps de développement dépend de la vitesse de spin coating. Pour chaque épaisseur de résine, on doit adapter le processus de développement. On recherche donc le temps minimal pour lequel la résine a totalement disparue.

Dans le cas de la résine positive, on utilise le développeur Shipley 351 dilué à 20 %. Si le développeur est trop concentré, les différences entre les temps de développement pour les différentes épaisseurs sont trop faibles ce qui peut induire un sur-développement de la résine. Par contre, des temps plus long de développement (en utilisant un développeur trop dilué) amplifient l'attaque du développeur sur la résine non exposée. On peut voir l'effet d'un sous-développement sur la photo n°8 et l'effet d'un sur-développement sur la photo n°9 de l'Annexe 3. Pour un sous-développement, la réaction chimique n'a pas eu le temps nécessaire pour se réaliser totalement. Tandis que pour un sur-développement, on obtient des profils de résine arrondis. La Figure 23, représente l'évolution du temps de développement en fonction de la vitesse de rotation pour la résine positive et pour la résine négative ; dans le cas de la résine négative, nous utiliserons le développeur PG Su8 pur. Il s'avère qu'on trouve toujours le même temps de développement quelque soit l'épaisseur de la couche de résine.

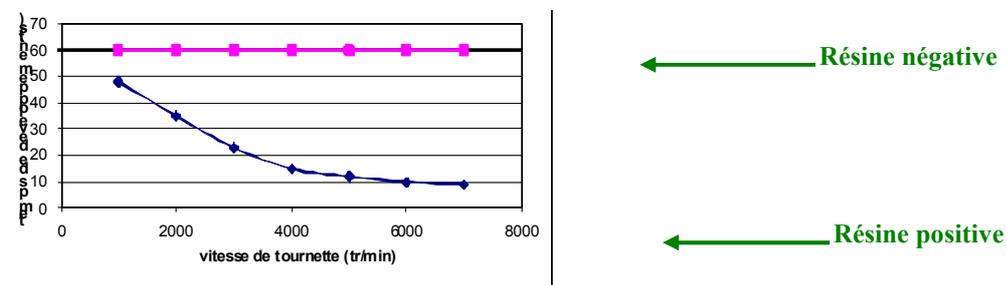


Figure 23 : Représentation de l'évolution du temps de développement en fonction de la vitesse de rotation, pour la résine négative et positive

Pour la résine négative, on rencontre un problème d'adhésion de la résine sur le substrat pour de faible vitesse de rotation. En effet, une couche trop épaisse provoque un effondrement des motifs très fins du à un problème d'adhérence sur le substrat (Figure 24a et 24b). On travaille donc à 5000tr/min pour être dans les conditions les plus favorables (Figure 24c et 24d).

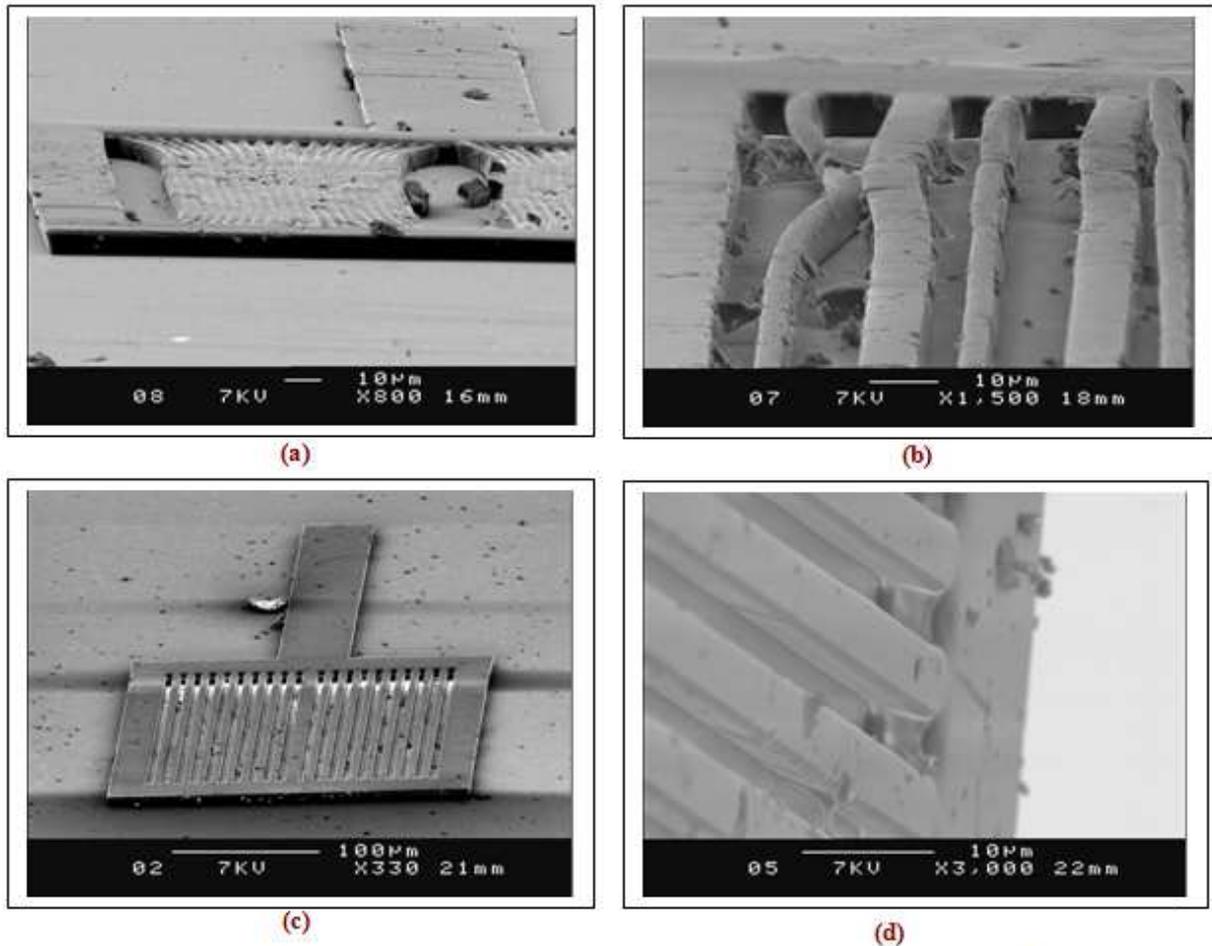


Figure 24 : Photo MEB illustrant les problème d'adhésion de la résine négative déposée à 3000 tr/min : (a) avec les motifs les plus fins et (b) avec les motifs moins fins, et à 5000 tr /min :(c) avec les motifs les plus fins et (d) avec les motifs moins fins

Une fois l'information du masque lithographique transférée sur la couche photosensible, on peut effectuer la gravure au travers des motifs de la couche de résine.

C. Choix de la solution de gravure

Quatre acides, H_2SO_4 , HF, HCl, HNO_3 , , ont été utilisés pour effectuer des essais de gravure. L'utilisation de la solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) n'apporte aucun résultat quel que soit le temps de gravure et sa concentration. Dans le cas de l'acide fluorhydrique concentré (HF), aucun résultat n'a également été obtenu. Les résines sont moins résistantes que le PZT. L'utilisation de l'acide chlorhydrique (HCl), engendre une gravure des couches de PZT, d'une manière désordonnée, ce qui est illustrée par la Figure 25.

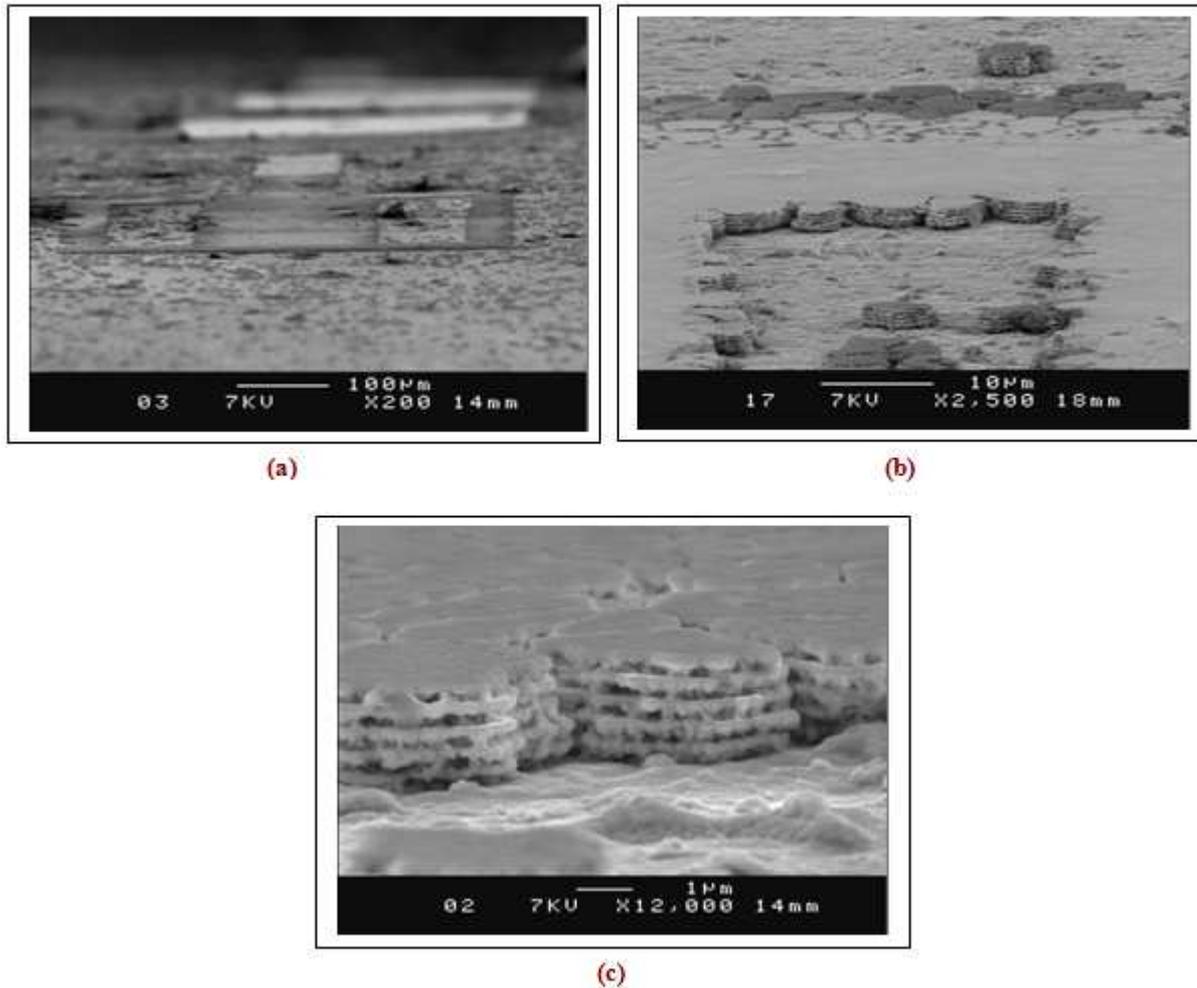


Figure 25 : Gravure de PZT multi-couches par HCL, pour différents agrandissements.

En effet, on constate que le film multi-couches de PZT est gravé jusqu'au substrat, et on discerne le motif de l'électrode (Figure 25a et 25b). Cependant, on remarque des sortes de « gros îlots ». Lorsque l'on fait un zoom (Figure 25c), on voit que ces îlots sont dus aux infiltrations d'acide chlorhydrique dans le PZT. Apparemment, l'acide chlorhydrique attaque plus facilement les zones autour de ce qui semble être des joints de grains, ainsi que l'interface entre les couches individuelles de PZT. La structure multi-couches est alors bien révélée après gravure.

Les essais avec l'acide nitrique (HNO_3), donnent aussi des résultats insatisfaisants comme le montre les microphotographies de la Figure 26. En effet, on peut discerner les motifs de l'électrode, mais le PZT se décolle par plaque. Par contre, on ne distingue plus les différentes couches et le phénomène d'infiltration ne se produit pas comme pour la gravure avec HCL (Figure 26b).

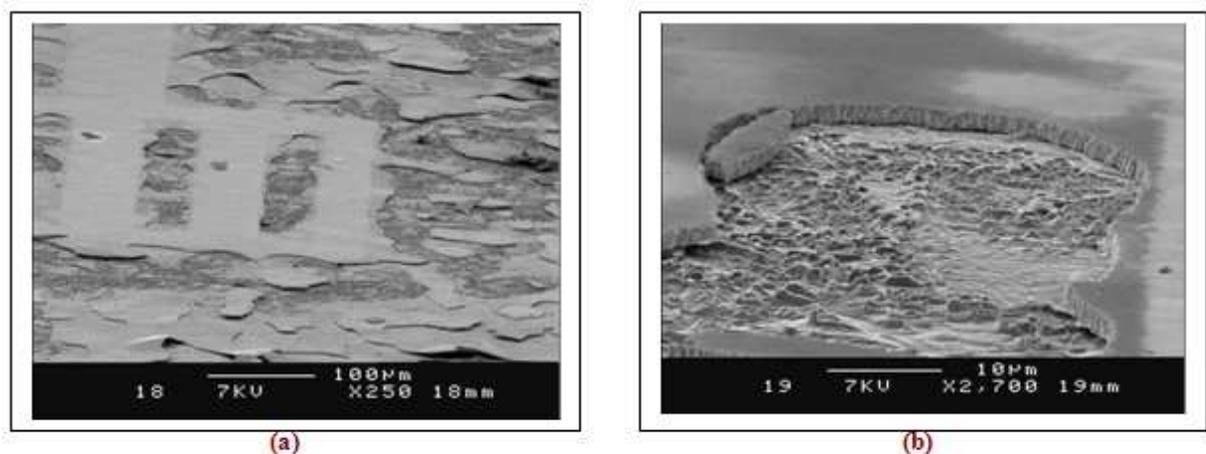


Figure 26 : Gravure de PZT multi-couches par HNO_3 pour différents agrandissements

Constatant que l'utilisation des acides purs ne donne pas une gravure satisfaisante, nous avons ensuite utilisé un mélange d'acide composé de 50% d'acide nitrique et 50% d'acide chlorhydrique donnant de meilleurs résultats qu'avec les acides purs. La gravure avec le mélange non dilué n'est pas satisfaisant car le PZT est trop vite gravé sous la résine. Par contre, une dilution à 10% de la solution donnent de meilleurs résultats. En effet, comme le montre la Figure 27, la gravure ne laisse pas apparaître d'îlots et n'entraîne pas de décollement de plaque, elle se déroule beaucoup plus uniformément. Cependant on remarque que les profils sont loin d'être verticaux et que le PZT est attaqué sur environ 10 μm de large tout autour des bords des motifs.

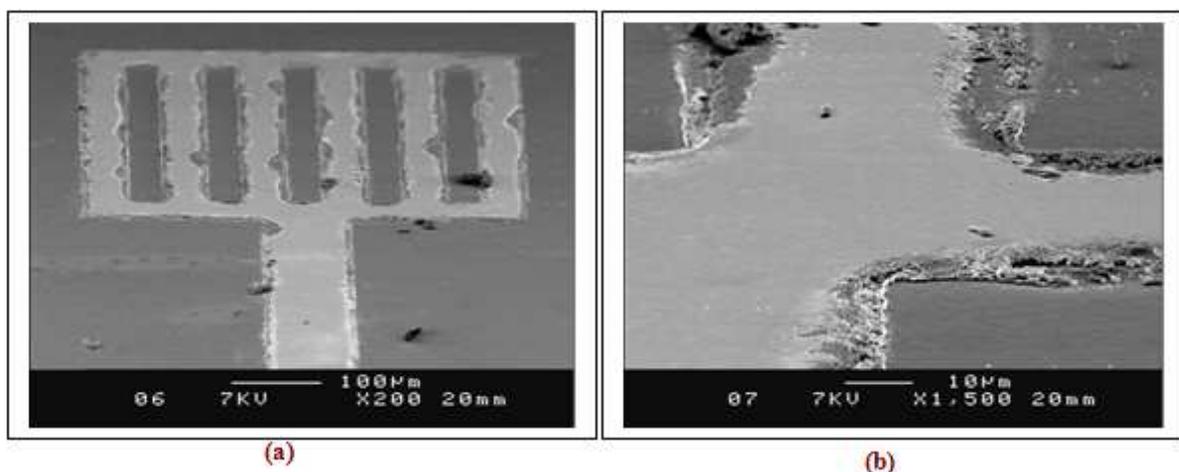


Figure 27 : Gravure de PZT multicouches plongée 1 minute 20s dans le mélange d'acide HCL et HNO_3 (50,50%), avec différents agrandissements

En nous inspirant des travaux de A.Miller et J.Bernestein [20], nous avons également utilisé un mélange d'acides : HNO_3 , HCL et HF (en pourcentage respectif 49%, 49% et 2%). La Figure 28, nous permet de comparer les résultats de la gravure avec le mélange HNO_3 , HCL et HF (Figure 28 a) et avec le mélange HNO_3 , HCL (Figure 28 b). Nous en concluons que l'ajout de l'acide fluorhydrique permet d'obtenir de profils de gravure plus verticaux. Par

contre, le substrat de verre est aussi attaqué ce qui n'était pas le cas avec le mélange HNO₃ et HCL. Ceci est dû à l'ajout de l'acide fluorhydrique.

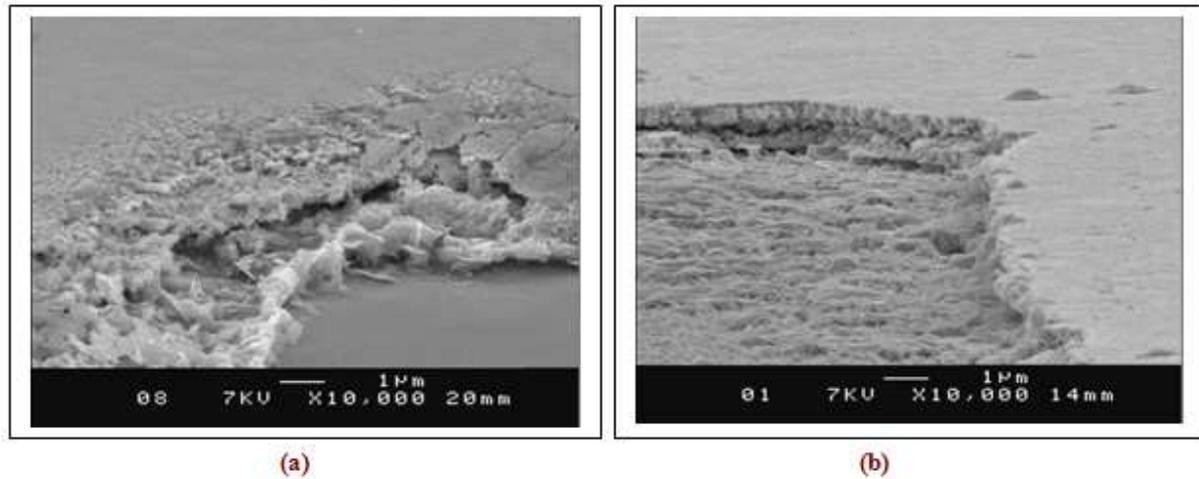


Figure 28 : Gravure du PZT multicouches avec HCL, HNO₃ en (a) et avec HCL, HNO₃ et HF en (b)

Le transfert des motifs du masque photolithographique sur la résine étant satisfaisant, et vu les essais prometteurs de la gravure décrits dans le présent chapitre, nous allons procéder à la spécification d'un masque pour la réalisation du guide d'onde montré précédemment (Figure 18a).

D. Réalisation du masque spécifique

En tenant compte des résultats préliminaires de la lithogravure décrite dans le chapitre précédent, la conception du masque photolithographie prévoit un recouvrement partiel entre la structure PZT gravée et l'électrode comme le montre la Figure 29. En fonction de la largeur totale des motifs, (allant de 2 µm à 100 µm) un recouvrement de 0.5 à 10 µm a été choisi. Selon le fournisseur du masque, la précision globale est de 0.25µm sur toute la surface du masque.

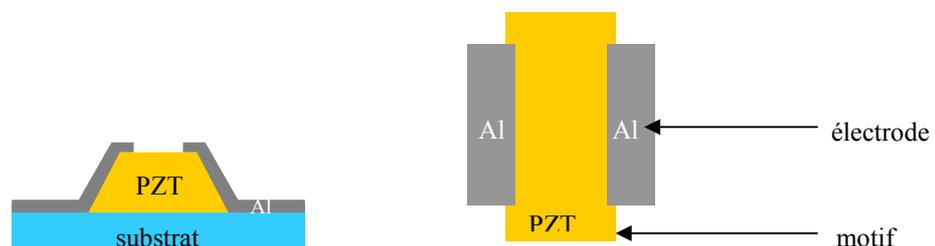


Figure 29 : Vue en coupe (a) et vue de dessus (b) de la superposition des électrodes avec le guide

Comme l'on dispose de deux types de résine, deux masques seront fabriqués à partir de notre dessin, l'un étant le négatif de l'autre. Le masque réalisé se compose de 4 zones de mêmes dimensions (19000*19000 µm) comme le montre la Figure 30 et l'Annexe 4.

1	2
2*	1*

Figure 30 : schéma représentant les 4 zones du masque

Dans les deux carrés 1 et 2 sont dessinés les différents motifs que l'on veut réaliser sur le PZT (voir Annexe 5 et 6), les deux carrés 1* et 2* contenant les motifs pour la réalisation des électrodes (voir Annexes 7 et 8). En tournant le masque de 180°, une superposition des motifs correspondants est prévue (1 avec 1* et 2 avec 2*). Dans cet objectif, des motifs d'alignement ont été ajoutés dans chacun des quatre carrés comme cela sera présenté plus loin.

Dans le carré 1, des guides d'onde linéaires sont représentés sous forme de rectangles. Ceux-ci étant de longueur constante (1.9 cm) et de largeur variant de 2 µm à 100 µm (Figure 31). On en dénombre 2X18 répartis de la façon suivante (cf Annexe 5):

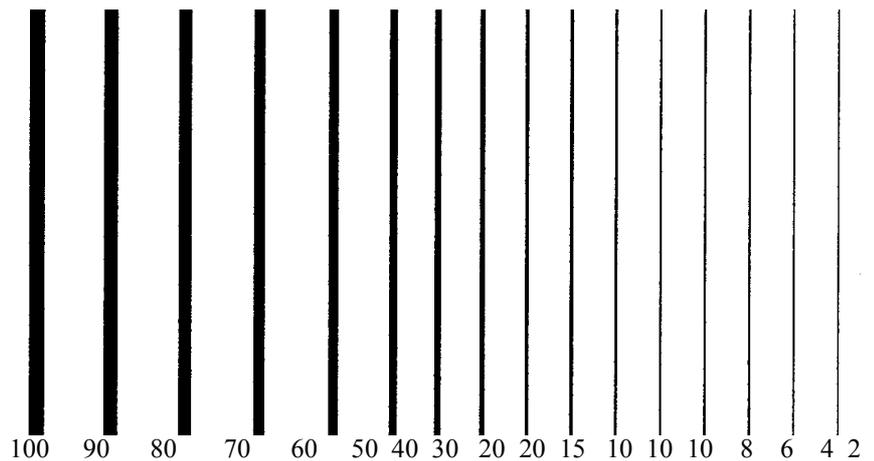


Figure 31 : Représentation des différentes largeurs des guides d'onde linéaire en µm

Les largeurs différentes de ces motifs permettront à la fois de déterminer la résolution de la gravure du PZT et d'étudier la propagation de la lumière en fonction de la section du guide.

Dans le carré 2 sont représentés 13 guides d'onde de type Mach-Zender (voir Figure 32). Deux types : des lignes discontinues (7) et des lignes continues (6). L'intégralité des motifs est représentée dans l'Annexe 8. Pour chaque type de « bifurcation » différents angles et différentes largeurs de guide (de 40 à 5 µm) sont prévus et sont destinés à une étude plus approfondie de la propagation de la lumière.

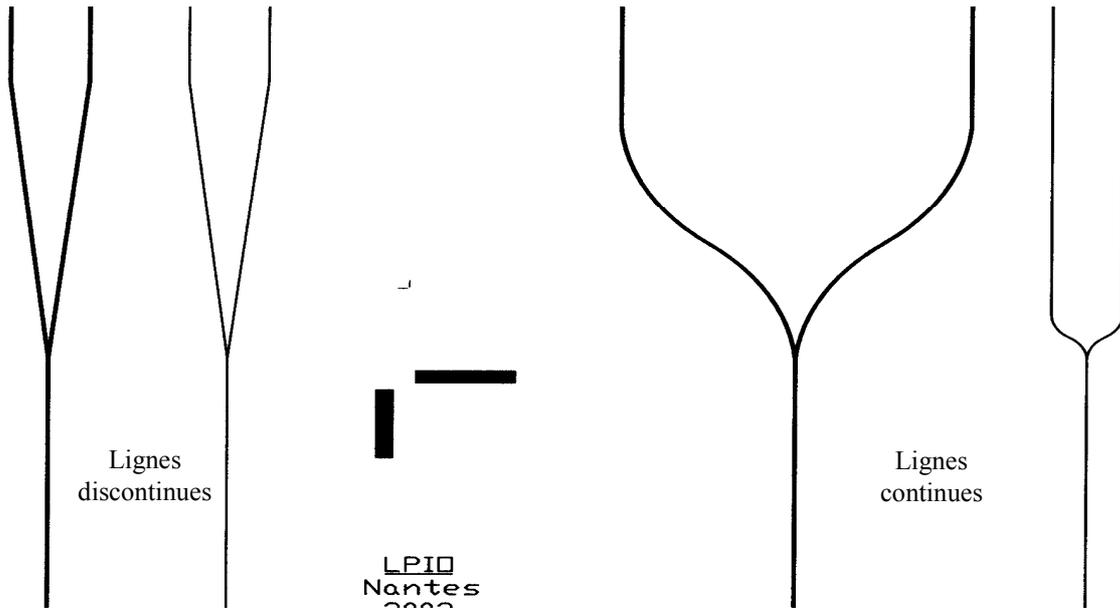


Figure 32 : lignes continues et discontinues

Comme déjà mentionné précédemment, on dispose de motifs d'alignement sur le masque (Figure 33). Les motifs des Figure 32a et 33a sont présents sur le PZT suite à la première lithogravure.

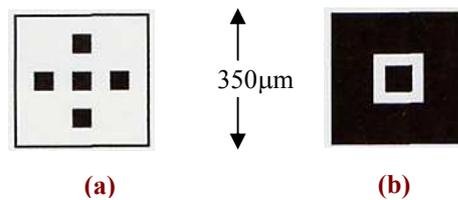


Figure 33 : Motifs d'alignement grossier, (a) motif présent dans les quatre coins des carrés 1* et 2*, (b) motif présent dans les quatre coins des carrés 1 et 2

Les deux motifs de la Figure 33 permettent un alignement grossier à $5\ \mu\text{m}$ près du masque et du substrat. Ensuite, pour affiner l'alignement, on utilise les motifs plus précis de la Figure 34.

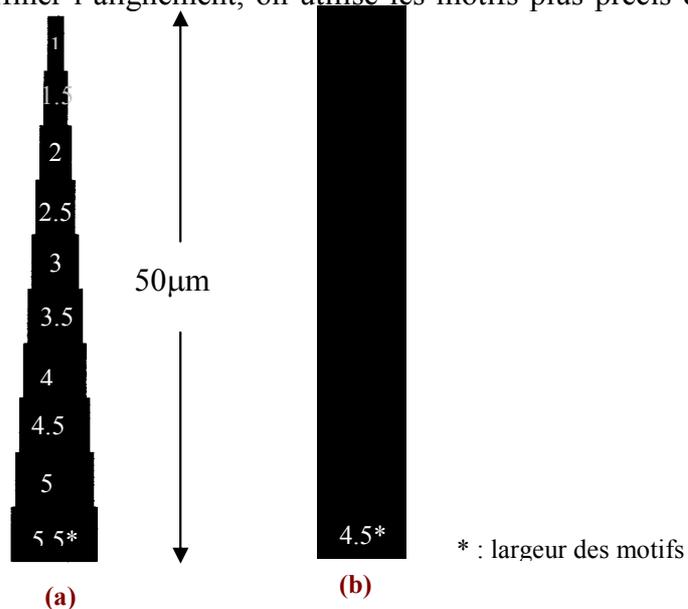


Figure 34 : Représentation des petits motifs d'alignements, (a) motif présent dans les quatre coins des carrés 1* et 2*, (b) motif présent dans les quatre coins des carrés 1 et 2

Théoriquement, ils permettent un alignement du masque et du substrat à 0.250 μm près. On retrouve ces motifs dans les directions horizontale et verticale, afin de pouvoir aligner le masque suivant ces deux directions. Le motif de la Figure 34a est constitué de rectangles allant 5.5 μm à 1 μm de largeur (avec des pas de 0.25 μm). Le motif de la Figure 34b est un rectangle simple de 4.5 μm de large qui doit être superposé de façon symétrique avec les rectangles précédents.

On a aussi réalisé des carrés pleins et creux, 12 de chaque sortes. Les deux séries de carrés allant de 200 \times 200 μm à 2 \times 2 μm comme on le voit dans la Figure 35. Ils sont utilisés afin de vérifier si le développement de la résine et la gravure ont bien été effectués. En effet, lorsque l'on ne voit plus les petits carrés pleins, cela implique que l'on a effectué une sur-gravure ou un sur-développement, au contraire lorsque l'on ne voit pas les petits carrés creux, cela implique que l'on a pas assez développé ou pas assez gravé.

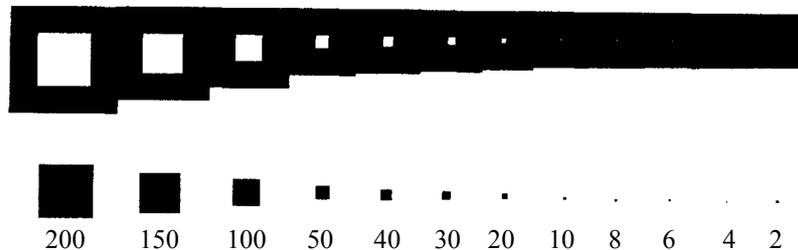


Figure 35 : Motifs pour déterminer la qualité du développement et de la gravure.

III.2. Réalisation du guide d'onde

Dans cette partie, on va décrire les différentes étapes de la lithographie ainsi que les paramètres utilisés afin de la réaliser.

Première étape : La préparation des substrats

Cette étape est capitale. En effet, les guides que nous allons réaliser sont micrométriques et la moindre poussière les rendrait inutilisables. Idéalement, toute la photolithographie se déroule en salle blanche à température ($T_a=19^\circ\text{C}$) et humidité contrôlées. La préparation du substrat vise à assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité de la couche de photorésine sur le substrat. Pour cela, la surface du substrat doit être intacte, très propre et exempte d'impuretés. Nous effectuons donc un nettoyage au propanol sous ultrasons de nos échantillons. La déshydratation sur plaque chauffante à $T_1 = 100^\circ\text{C}$ pendant 2 minutes des échantillons permet l'évaporation de toute l'humidité présente sur la surface du substrat et donc une meilleure adhésion de la résine.

Deuxième étape : Le dépôt de la résine par spin coating

On verse la photorésine sensible dans une éprouvette propre que l'on recouvre d'un film de paraffine pour éviter les odeurs et surtout tout dépôt de poussière. L'échantillon est plaqué par aspiration sur un support tournant. On verse alors quelques gouttes de résine, celles-ci sont réparties sur la lame de verre par simple centrifugation lors de la rotation. Les paramètres de tournette optimisés sont les suivants:

- Temps de rotation: $t = 30\text{s}$
- Accélération: $a = 5000\text{tr/min}$
- Vitesse de centrifugation : Résine positive: $v_+ = 2000 \text{ tr/min}$ ($e = 3.1 \mu\text{m}$)
Résine négative: $v_- = 5000 \text{ tr/min}$ ($e = 5.2 \mu\text{m}$)

Troisième étape : la cuisson de la résine

Cette étape consiste au séchage à chaud de la couche de résine. Ce recuit permet de réduire les solvants qui sont retenus dans la résine, améliorant ainsi l'adhésion, la photosensibilité et la résistance de la couche.

La cuisson s'effectue immédiatement après la centrifugation, sur une plaque chauffante et ses effets sont les suivants :

- réduction de l'épaisseur de la couche de résine
- durcissement de la résine
- propriété photosensible établie
- amélioration de l'adhésion

Une cuisson à une température trop élevée provoque la décomposition des structures polymériques photosensibles de la résine tandis qu'une température de cuisson trop basse n'évapore pas convenablement les solvants.

On effectue le recuit à $T_2=100^\circ\text{C}$, pendant 3 minutes pour les deux résines.

Quatrième étape: l'exposition et le transfert du masque

Cette étape va permettre de transférer le motif du masque sur la résine. Une illumination en lumière ultraviolette induit un changement de solubilité de toutes les résines lithographiques. Durant l'exposition, la radiation incidente effectue un changement chimique dans le film de résine, qui crée une solubilité différentielle dans les solvants entre la résine exposée et non exposée. Le masque utilisé est une plaque de verre recouverte d'une couche de chrome

photogravée dans laquelle est dessinée le motif que l'on cherche à reproduire. Nous illuminons la plaquette recouverte de résine à travers le masque par une lampe UV émettant dans notre cas à 365 nm.

Nous avons fixé le temps d'insolation t_i à 20s pour éviter les phénomènes de sur-développement et sous-développement (Annexe 3).

Cinquième étape : « Post Exposure Bake », le recuit post-exposition

Cette étape consiste à effectuer un recuit après l'illumination. Elle n'est nécessaire que pour la résine négative, car elle permet de révéler le motif du masque. En effet, suite à l'insolation, on ne voit pas de motif, l'échantillon est comme avant l'exposition. Les motifs apparaissent qu'après cette étape. L'augmentation de température permet à la réaction induite par l'insolation de se poursuivre. Cette étape n'est pas nécessaire pour la résine positive car la réaction s'est totalement déroulée pendant la phase d'insolation (les motifs apparaissent aussitôt l'insolation effectuée).

Le temps de recuit post-exposition de la résine négative est fixé à 3 minutes à $T_3 = 95^\circ\text{C}$.

Sixième étape : le développement de la résine

La sixième étape permet d'obtenir le motif masque en ôtant les parties insolées pour la résine positive et les parties non insolées pour la résine négative. Pour cela, nous trempions l'échantillon dans le développeur en agitant doucement.

Pour la résine positive, on laisse l'échantillon pendant 23 secondes dans le développeur Shipley 351 dilué à 20% avec de l'eau. Puis on rince abondamment avec une pipette remplie d'eau distillée pendant une minute.

Pour la résine négative, on trempe l'échantillon dans le développeur PG Su8 pur pendant 60 secondes. Puis, on rince l'échantillon avec du propanol pendant 10s.

On sèche les échantillons grâce à un jet d'azote comprimé.

Septième étape : le 'Hard Bake', le recuit post développement

Une cuisson à température élevée après le développement permet d'éliminer les solvants retenus dans la photorésine, augmentant ainsi l'adhésion de la résine au substrat, améliorant la dureté de la photorésine (moins perméable au produit chimiques). L'échantillon avec la résine positive est placé sur la plaque chauffante pendant 2 minutes à $T_4=120^\circ\text{C}$. Alors que celui avec la résine négative est placé sur la plaque pendant 2 minutes à $T_5=175^\circ\text{C}$.

La couche de résine est donc prête pour la gravure chimique en solution.

Huitième étape : la gravure chimique en solution

On effectue un mélange d'acide afin d'effectuer la gravure. A savoir, il est composé de :

- 50 ml d'acide chlorhydrique à 37% dilué à 10% avec de l'eau
- 50 ml d'acide nitrique à 70% dilué à 10% avec de l'eau
- 2ml d'acide fluorhydrique à 68% pur.

Ensuite nous faisons chauffer la solution d'acide à 70°C afin d'obtenir de meilleurs résultats. Puis, le substrat (verre, PZT, résine) y est plongé pendant 70 secondes. Nous constatons que la couche de PZT devient blanchâtre, et on observe des morceaux de PZT qui se détachent du substrat. Lorsque de nombreux morceaux de PZT se précipitent au fond du becher, la gravure est terminée. Enfin, nous rinçons l'échantillon avec une pipette d'eau distillée déminéralisée et nous le passons dans un bain à ultra son afin de terminer le nettoyage et nous effectuons le séchage à l'aide d'un jet d'azote comprimé.

Pour finir nous coupons nos échantillons avec une pointe diamant afin d'obtenir des échantillons de 5 mm sur 5 mm que nous collons sur des plots destinés au MEB que nous métallisons avec de l'or-paladium.

Nous avons réalisé plusieurs fois les gravures dans les mêmes conditions pour s'assurer de la reproductibilité de celles-ci (voir Annexe 11).

Lors de l'observation au MEB, on constate que la gravure chimique est bien isotrope car le PZT est gravé sous la résine comme on pouvait le penser. Ce phénomène est illustré Figure 36 et dans l'Annexe 9.

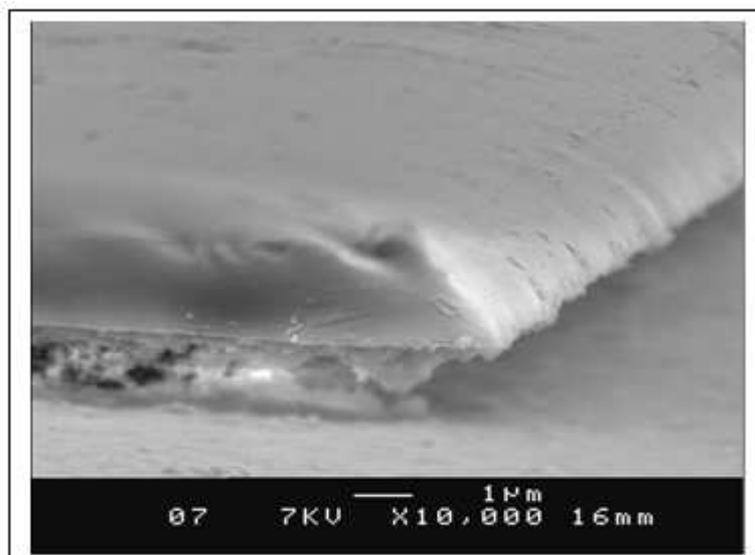


Figure 36 : Photo MEB d'une couche de PZT gravée avec la couche de résine positive au dessus (2000 tr/min)

On observe que la couche de PZT est gravée sous la résine d'une épaisseur un peu plus épaisse que la couche de PZT (environ $1.5\mu\text{m}$ pour une couche de PZT d'un μm). de même on constate que la couche de résine est aussi attaquée par l'acide car elle ne fait que $2\mu\text{m}$ pour $3.1\mu\text{m}$ initialement). On remarque le même phénomène pour la résine négative (Photo n° 14 de l'Annexe 9). Avant la gravure, nous disposons de $5.2\mu\text{m}$ d'épaisseur alors qu'après la gravure la couche de résine ne mesure plus que $4\mu\text{m}$. Ce résultat implique que l'on aura toujours des motifs de PZT plus petit que ceux de la résine développée. C'est pour cela que pour l'alignement des électrodes, nous avons fait en sorte que les électrodes aient 0.5 à $10\mu\text{m}$ de plus en largeur afin d'être sûr d'obtenir le résultat souhaité (voir III.I. Figure 18b).

On effectue des gravures de couches minces de PZT réalisées dans les mêmes conditions avec de la résine positive et de la résine négative. Nous constatons que les meilleurs profils de gravure s'obtiennent avec la résine positive comme on peut le voir sur les Figure 37a et 37b.

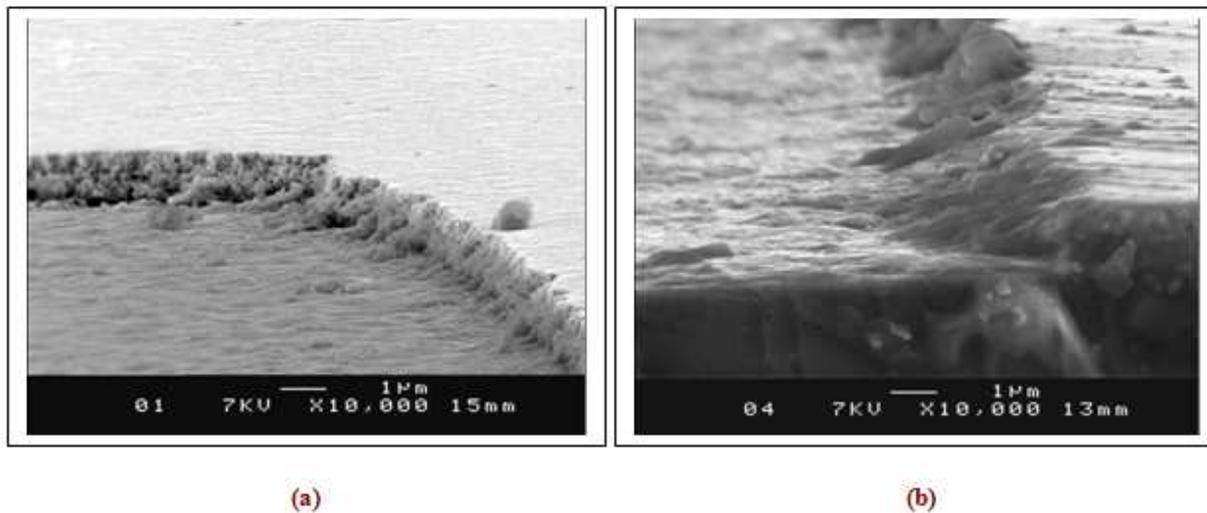


Figure 37 : Profil de gravure de couches minces de PZT, avec la résine positive en (a) et la résine négative (b) en appliquant le protocole établi précédemment

Nous avons commencé par réaliser des gravures avec les guides d'onde linéaires en utilisant la résine positive qui semble être plus appropriée. On obtient les résultats illustrés sur la Figure 38.

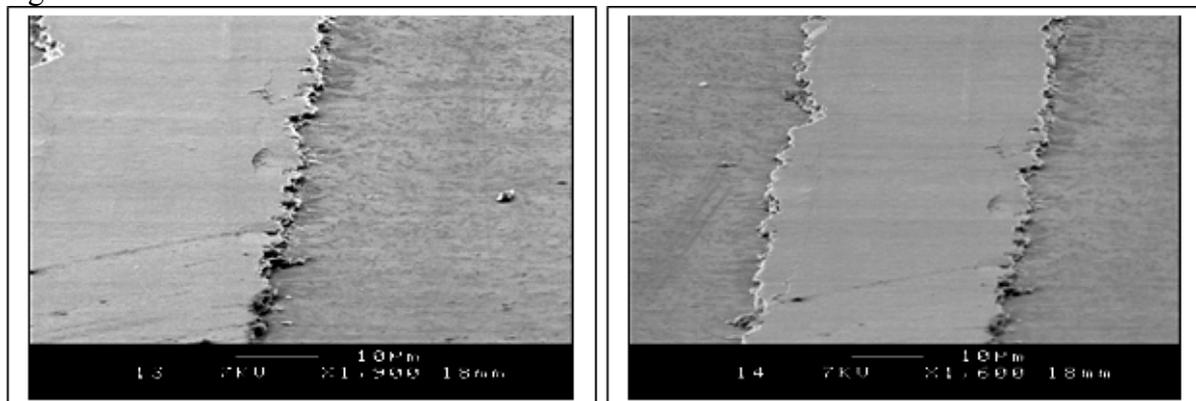


Figure 38 : Guide d'onde linéaire gravé à partir de couches minces de PZT et de la résine positive

De plus, la Figure 39 illustre les problèmes liés aux craquelures qui apparaissent pendant le dépôt de la couche mince créant des discontinuités sur les bords de la couche de résine qui s'amplifient lors de la gravure du PZT ; la solution de gravure pouvant s'infiltrer dans les craquelures.

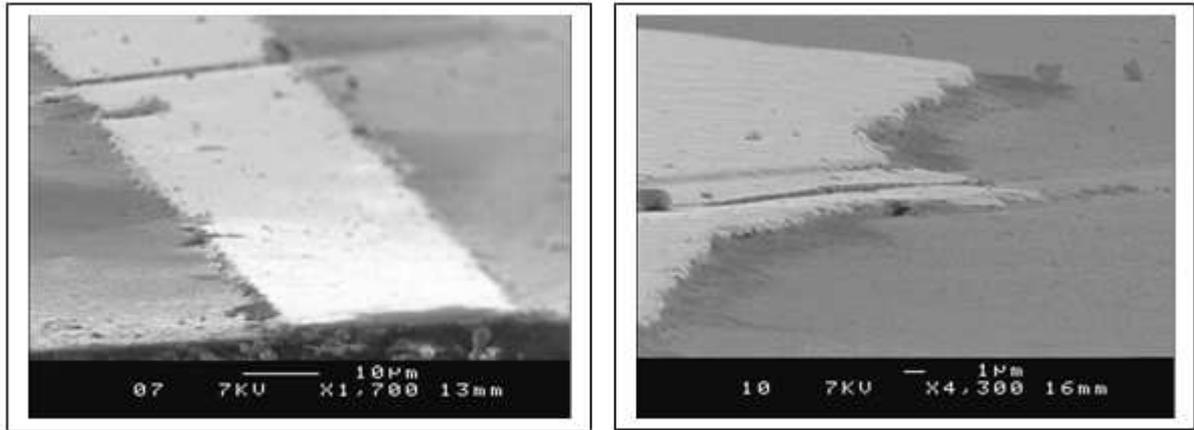


Figure 39 : Représentation des craquelures présentes dans la couche de PZT

Le guide d'onde ne pourra donc pas propager une onde lumineuse. Nous avons enfin effectué des tests avec des structures Mach-Zender (voir Annexe 12). La séparation des deux branches est représentée Figure 40.

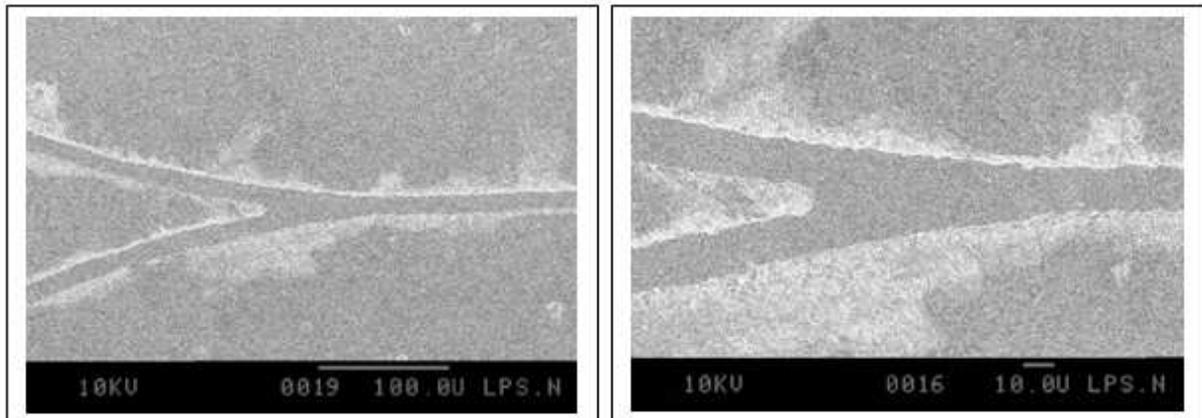


Figure 40 : bifurcation des deux branches du guide d'onde de type Mach-Zender en PZT

IV. Conclusion

Lors de ce projet, nous avons réalisé une étude sur la photolithographie dans le but de réaliser un guide d'onde de type Mach Zender dans des couches minces ferroélectriques. Le matériau ferroélectrique réalisé et utilisé pour notre étude est le Zircono-Titanate de plomb plus communément appelé PZT. Celui-ci est réalisé au LPIO par dépôt chimique en solution. Nous avons fait varier différents paramètres afin d'optimiser nos résultats sur deux résines différentes.

Après avoir étudié le profil et l'épaisseur de chacune d'entre elles, nous avons pu établir les résultats suivants :

- La résine positive permet un emploi optimal pour la lithographie du PZT.
- En revanche, la résine négative sera d'avantage utilisée dans le cadre du lift-off.

Nous avons ensuite poursuivi l'étude, afin d'obtenir les gravures les plus correctes possibles, nous avons utilisé différents acides. Nous avons montré qu'un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique permet d'obtenir les meilleurs profils.

Cette étude est en revanche non exhaustive et il serait intéressant de poursuivre l'expérience en variant les concentrations et les proportions d'acide dans la solution de gravure. Ceci pourrait nous permettre d'obtenir des profils plus rectilignes. Les craquelures observées dans les couches de PZT entraînent des ruptures ou des discontinuités dans les guides d'onde gravés rendant impossible la propagation lumineuse. Ceci constitue donc un facteur limitant pour la réalisation du guide. Pour résoudre ce problème, on pourra adapter les coefficients de dilatations thermiques du substrat et du PZT, et éviter les chocs thermiques par un refroidissement lent à la sortie du four.

V. Bibliographie

- [1] Barbo L., « Curie le rêve scientifique », Belin, 1999
- [2] Lines M.E et Glass A. M., « Principles and applications of ferroelectric and related materials » Clarendon Press, Oxford, 1977
- [3] Seveno R., « Réalisation et caractérisation de couches minces ferroélectriques et antiferroélectriques de PZT », thèse de doctorat de l'université de Nantes, 2000
- [4] Fatuzzo E. et Mertz W. J., « Ferroelectricity », North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967
- [5] Lines M.E et Glass A. M., « Principles and applications of ferroelectric and related materials » Clarendon Press, Oxford, 1977
- [6] Galasso F.S., « Structure properties and preparation of perovskite-type compounds », Pergamon, Oxford, UK, 1969
- [7] Kittel C., « Physique de l'état solide », Dunod, 1998
- [8] Klarmann R., Hemberger J., Biegel W. et Stritzker B., *Ferroelectrics*, 2000, **241**, 133-40
- [9] Shur V. Y., Ponomarev N. Y., Tonkacheva N. A., Makarov S. D., Nikolaeva E. V., Shishkin E. I., Suslov L. A., Salashchenko N. N. et Klyuenkov E. B., *Phis. Solid State*, 1997, **39** (4), 609-10
- [10] Verardi P., Dinescu M., Craciun F., Dinu R., Sandu V., Tapfer L. et Capello A., *Sensors and Actuators*, 1999, **74**, 41-44
- [11] Defaÿ E., Semmache B., Dubois C., LeBerre M. et Barbier D., *Sensors and Actuators*, 1999, **74**, 77-80
- [12] Scott J. F., Kammerdiner L., Parris M., Traynor S., Ottenbacher V., Shawabkeh A. et Oliver W. F., *J. Appl. Phys.*, 1988, **64** (2), 787-92
- [13] Kim D. J., Kim T. S., Lee J. K. et Jung H. J., *J. Mater. Res.*, 1998, **13** (12), 3442-8
- [14] Kim D., Kim T. Y., Chung I., Chung C. W. et Lee J. S., *Integrated Ferroelectrics*, 1997, **17**, 67-79
- [15] Schroth A., Maeda R., Akedo J. et Ichiki M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**, 5342-44
- [16] Vechembre J., Sagalowicz L. et Setter N., *Ferroelectrics*, 1999, **224**, 145-52
- [17] Huignard J.P., « Présentation de l'Effet Electro-Optique » Ecole d'Eté d'Opto-électronique, p289

[18] Hagen R., « Optical nonlinearities in chemistry – possible application aux fibres optiques multimodes et monomodes », 1992, www.ep4.phy.uni-bayeurth.de

[19] Gauthier M. et Guichard P, les matériaux polymères organiques pour l'optique non linéaire, TER maîtrise de chimie 1999

[20] Miller A. et J. Bernstein, « A novel wet etch for patterning lead zirconate-titanate (PZT) thin films », Integrated Ferroelectrics, 2000, Vol 29, P225-231

ANNEXE 1 : Epaisseur de résine pour les deux résines

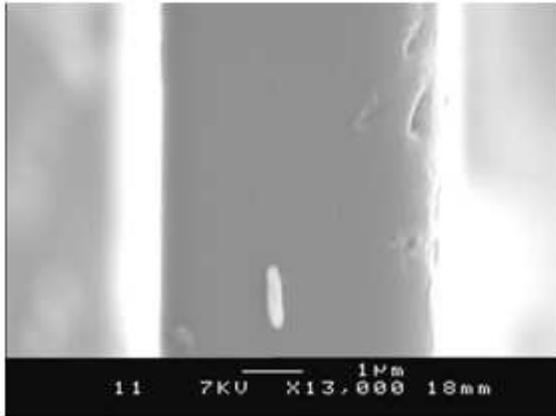


Photo M.E.B. n°1 : Coupe transversale de la résine négative déposée à 6000 tr/min

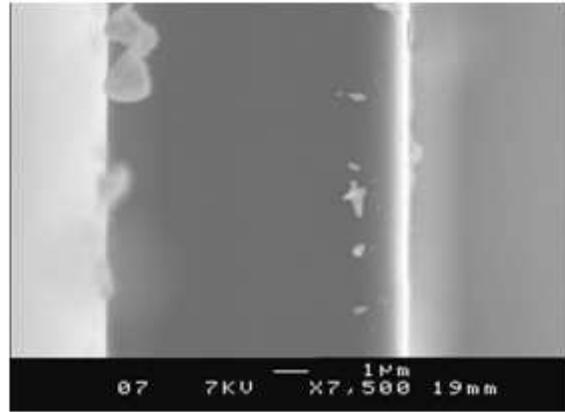


Photo M.E.B. n°2 : Coupe transversale de la résine négative déposée à 2000 tr/min

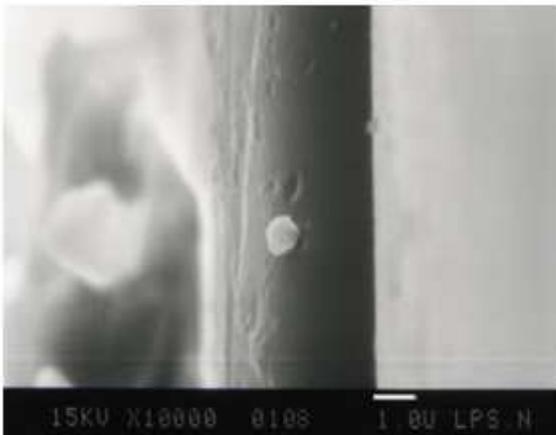


Photo M.E.B. n°3 : Coupe transversale de la résine positive déposée à 2000 tr/min



Photo M.E.B. n°4 : Coupe transversale de la résine positive déposée à 6000 tr/min

ANNEXE 2 : Temps de développement

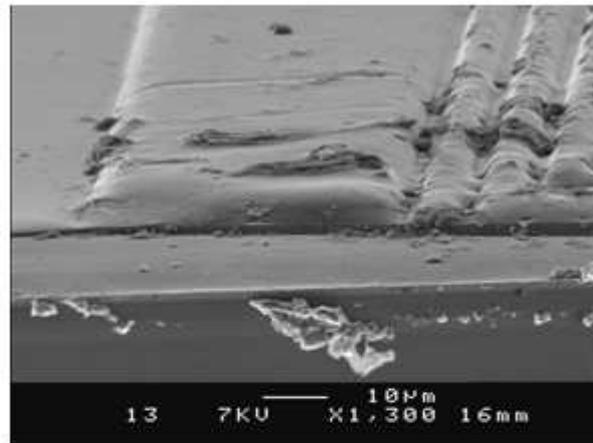


Photo MEB n°5 : Résine positive insolée 10 secondes et développée

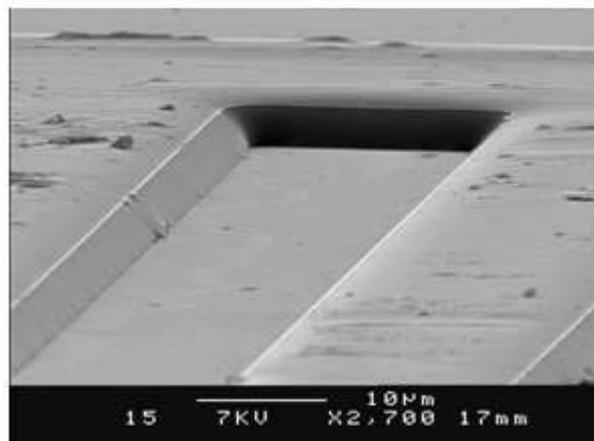


Photo MEB n°6 : Résine positive insolée 20 secondes et développée

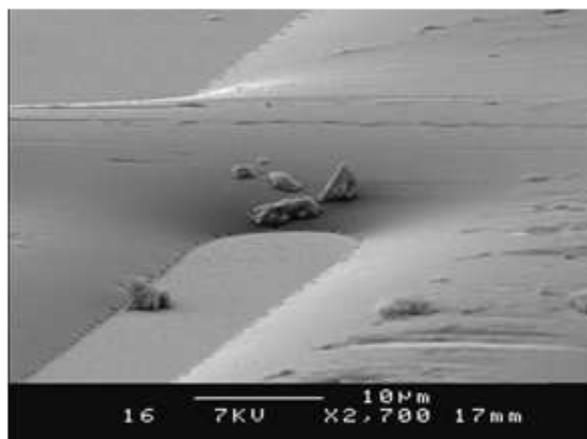


Photo MEB n°7 : Résine positive insolée 30 secondes et développée

ANNEXE 3 : Temps d'insolation

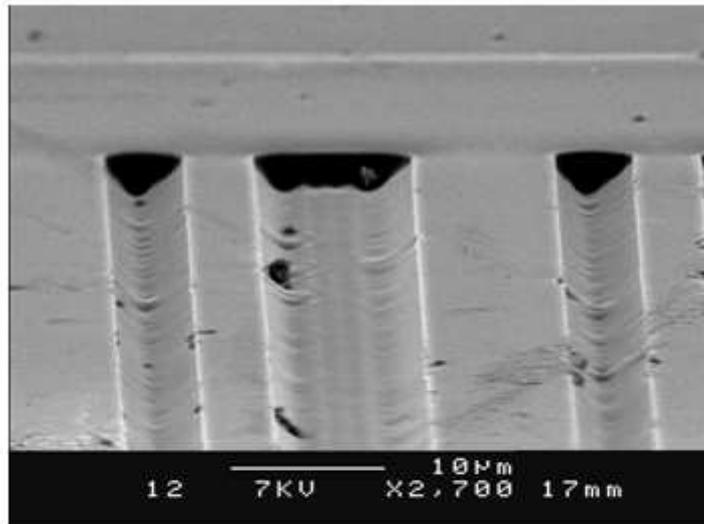


Photo MEB n°8 : Un sous-développement de la résine

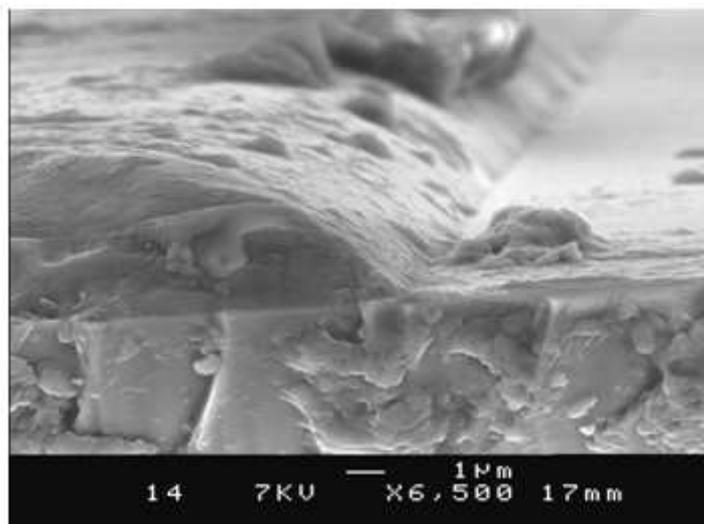


Photo MEB n°9 : Un sur-développement de la résine

Annexe 9 : PZT et résine gravés

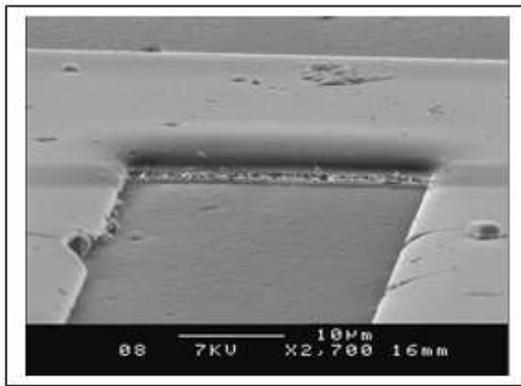


Photo MEB n°10 : PZT et Résine positive v=2000 tr/min

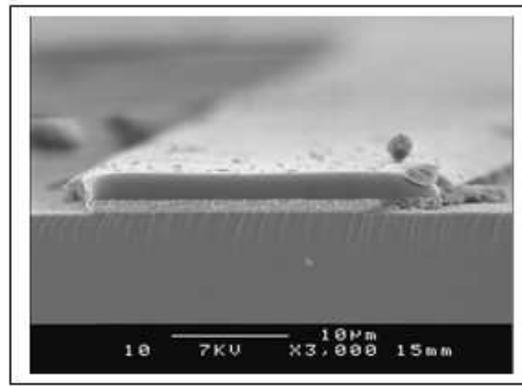


Photo MEB n°11 : PZT et résine positive v=2000 tr/min

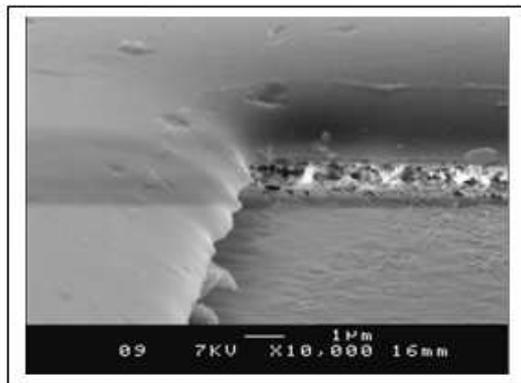


Photo MEB n°12 : PZT et Résine positive v=2000 tr/min

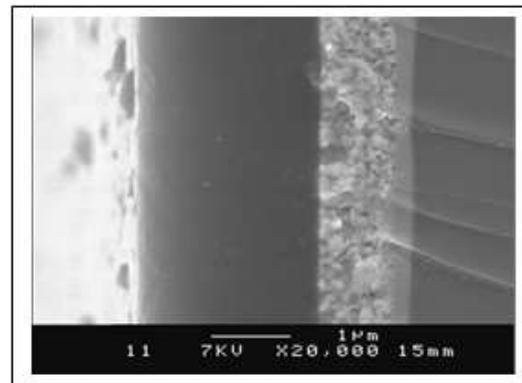


Photo MEB n°13 : PZT et Résine positive v=2000 tr/min

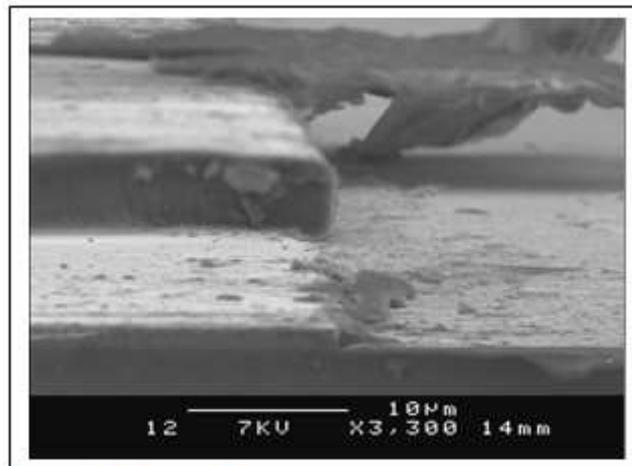


Photo MEB n°14 : PZT et Résine négative v=5000tr/min

ANNEXE 10 : Protocole de la lithogravure

Résine positive (paramètres)	Ta=19°C	Résine négative (paramètres)
T ₁ = 100°C sur plaque chauffante pendant 2 min	Etape n°1 : Déshydratation des substrats	T ₁ = 100°C sur plaque chauffante pendant 2 min
Accélération a=5000 tr/min Vitesse v=2000tr/min Temps t=30s	Etape n°2 : Dépôt de la résine par spin coating	Accélération a=5000 tr/min Vitesse v=5000tr/min Temps t=30s
T ₂ =100°C sur plaque chauffante pendant 3 min	Etape n°3 : Cuisson de la résine	T ₂ =100°C sur plaque chauffante pendant 3 min
Temps d'insolation t _i =20s	Etape n°4 : Exposition et transfert du masque	Temps d'insolation t _i =20s
Etape inutile	Etape n°5 : Recuit post- exposition	T ₃ =95°C sur plaque chauffante pendant 3 min
Temps de développement t _d =23s	Etape n°6 : Développement de la résine	Temps de développement t _d =60s
T ₄ =120°C sur plaque chauffante pendant 2 min	Etape n°7 : Recuit post- développement	T ₅ =175°C sur plaque chauffante pendant 2 min
Temps de gravure t _g =70s	Etape n°8 : Gravure chimique en solution	Temps de gravure t _g =70s