



**HAL**  
open science

# Développement de composants optiques asphériques avec traitement de multicouches réfléchives pour l'analyse X

Aurélie Hardouin

## ► To cite this version:

Aurélie Hardouin. Développement de composants optiques asphériques avec traitement de multicouches réfléchives pour l'analyse X. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT: . tel-00265515

**HAL Id: tel-00265515**

**<https://pastel.hal.science/tel-00265515>**

Submitted on 19 Mar 2008

**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.



**THÈSE DE DOCTORAT**

**SPECIALITE : PHYSIQUE**

*Ecole Doctorale « Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications et des Systèmes »*

Présentée par :

**Aurélie HARDOUIN**

Sujet :

**Développement de composants optiques asphériques avec traitement de multicouches réfléchives pour l'analyse X**

Soutenue le 18 Décembre 2007 devant les membres du jury :

M. Daniel BOUCHIER

Président

M. Michel LEQUIME

Rapporteur

M. Eric ZIEGLER

Rapporteur

M. Philippe JONNARD

Examineur

M. Sébastien HEDACQ

Examineur

M. Franck DELMOTTE

Directeur de thèse



*A Pierre*

*A ma famille*



# Remerciements

---

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre Xenocs (Sassenage) et le Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (LCFIO) de l'Université Paris-Sud (Orsay). J'ai eu l'occasion de partager mon temps de travail entre ces deux structures d'accueil, tout en bénéficiant d'un tutorat motivant et passionné, ce qui m'a été extrêmement formateur. A ce titre, je tiens à remercier tout particulièrement les personnes qui m'ont encadré durant ces trois ans.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma reconnaissance au directeur du LCFIO, Pierre Chavel, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à Marie-Françoise Ravet pour l'intégration dans son équipe, pour m'avoir toujours donné les moyens nécessaires permettant de mener à bien mes travaux et d'avoir suivi ce travail avec beaucoup d'attention.

Toute ma gratitude va à mon directeur de thèse, Franck Delmotte, de m'avoir proposé ce sujet, encadré et soutenu durant cette thèse, de m'avoir transmis avec bonne humeur et pédagogie ses savoir-faire aussi bien sur les techniques de dépôt que sur les caractérisations des couches minces, ainsi que d'avoir partagé avec moi de nombreuses heures d'expériences. Merci pour ta grande disponibilité, sans quoi je n'en serais peut être pas là en ce moment ! Ce fut un réel plaisir pour moi d'avoir travaillé avec toi pendant ces 3 années.

Je tiens également à remercier Peter Hoghoj, président de Xenocs, pour m'avoir accueilli au sein de son entreprise.

Je souhaite remercier particulièrement Claude Montcalm, qui a co-encadré ma thèse pendant presque 2 ans et qui est aujourd'hui parti pour de nouveaux horizons à l'autre bout de notre planète. Merci pour tes excellents conseils et pour avoir su m'orienter lorsque j'en avais besoin.

Je tiens à exprimer un grand merci à Sébastien Hedacq, qui m'a intégrée au sein du groupe dépôt et qui a été présent pour moi à chaque étape de ma thèse, notamment après le départ de Claude. Merci pour ton soutien, ta disponibilité, ta gentillesse, et ton professionnalisme.

Je suis reconnaissante envers Daniel Bouchier, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je désire remercier Philippe Jonnard, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, et particulièrement Michel Lequime et Eric Ziegler d'avoir été les rapporteurs.

Je tiens également à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu des collaborations fructueuses, sans qui je n'aurais pu présenter autant de résultats.

Merci à Andrew Aquilla et Eric Gullikson de la ligne 6.3.2. de l'Advanced Light Source à Berkeley, pour toutes les mesures de réflectivités qu'ils ont effectué pour mon travail, ainsi que pour leur grande disponibilité lorsque nous sommes allés passer 2 semaines sur leur ligne synchrotron avec Franck.

Je tiens à exprimer le plaisir que j'ai eu de travailler avec Angelo Giglia et Stefano Nannarone de l'équipe de la ligne BEAR à Trieste, pour leur disponibilité et leur assistance technique y compris nocturnes.

Un grand merci à Jean-Michel André, Philippe Jonnard, Karine Le Guen et Hélène Maury du Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, pour leur collaboration. Hélène, le Japon fut pour moi une excellente expérience, qui fut d'autant plus agréable en ta compagnie.

Merci à Franck Fortuna et Hervé Cruguel de m'avoir formé sur la manip d'XPS et de m'avoir fait confiance pour son utilisation.

Les mesures AFM, décisives pour mon travail, n'auraient pas pu voir le jour sans les compétences de Pascal Aubert, de l'Université d'Evry.

Je tiens également à dire un grand merci à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à mon travail et au bon déroulement de ma thèse.

Merci Buntha de bien avoir voulu partager ton bureau avec moi, ce fut un réel plaisir pour moi. Merci pour ta convivialité et ta passion envers tout ce que tu entreprends.

Françoise, merci pour nos échanges sur les multicouches et pour tous les moments de détente passés ensemble. Ta bonne humeur restera à jamais dans ma mémoire.

Fanfan et Bruno, merci pour la mise à jour des GRX et pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Christophe, grand dégustateur de disco pizza, merci pour ton agréable compagnie durant toutes les heures d'expériences passées ensemble. Bon courage pour la rédaction !

Arnaud, tous ces moments passés ensemble à l'occasion de nos pauses clopes me manquent déjà. Bonne continuation à toi.

Julien, Sébastien, bon courage pour la suite et merci encore. Mathieu, merci pour tes conseils et ton soutien. Gaid, Arnaud B. et J-B, merci pour les pauses café et pour votre bonne humeur qui a égaillé mes journées. Monica : It was a great pleasure to meet you, I wish you all the best in the future.

Du côté de Xenocs, je tiens particulièrement à remercier toute l'équipe dépôt : Caroline et Benoist, merci pour votre bonne humeur et votre aide à tout point de vue. Je tiens à adresser un

grand merci à Johan pour son support informatique mais surtout humain. Céline, Nicola, Charlotte, Claudie, Tony, Philippe, Alexandre, Enrica, Elodie, merci pour ses moments passés ensemble et à très bientôt dans nos montagnes.

Je ne remercierai jamais assez tout le personnel de l'Institut d'Optique et de Xenocs avec qui j'ai eu un grand plaisir de travailler dans une ambiance chaleureuse et conviviale.

Je remercie également mes parents, qui ont largement contribué à faire de moi ce que je suis aujourd'hui. Je ne pourrais jamais leur communiquer assez ma reconnaissance et ma gratitude à leur égard. Merci à ma sœur, Estelle, qui n'a pas pu assister à ma soutenance mais qui a certainement pensé à moi plus que n'importe qui !

Finalement, merci aux filles (qui se reconnaîtront sans doute) pour nos WE de folie qui m'ont permis de décompresser lorsque j'en avais besoin, et à très bientôt pour de nouvelles aventures...

Mes dernières pensées vont à Pierre : merci de m'avoir soutenu.



---

# Développement de composants optiques asphériques avec traitement de multicouches réflectives pour l'analyse X

---

Introduction .....	13
Chapitre 1 : Etat de l'art et objectifs .....	19
1. Principe des miroirs interférentiels multicouches .....	19
2. Les multicouches dans la gamme spectrale 180-530 eV .....	20
3. Les composants optiques asphériques pour les rayons X et XUV .....	24
4. Description et principe de l'EPMA .....	25
Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux .....	31
1. Moyens d'élaboration des miroirs interférentiels multicouches .....	31
1.1. Principe de la pulvérisation cathodique .....	31
1.2. Description des moyens de dépôt .....	33
1.2.1 MP800S : machine de dépôt du LCFIO .....	33
1.2.2 TOM : machine de dépôt de Xenocs .....	36
1.2.3 Comparaison des machines de dépôt .....	37
2. Moyens de simulation et de caractérisation des dépôts .....	40
2.1. Simulation .....	40
2.2. Réflectométrie des rayons X en incidence rasante .....	42
2.2.1 GRX1 : réflectomètre en incidence rasante du LCFIO .....	42
2.2.2 Seifert : réflectomètre en incidence rasante de Xenocs .....	44
2.2.3 Analyse d'une courbe de réflectivité .....	45
2.3. Réflectométrie XUV .....	52
2.3.1 Description des lignes de mesure avec le rayonnement synchrotron .....	52
2.3.2 Mesure de la réflectivité .....	55
Chapitre 3 : Etude de différents couples de matériaux pour $180 < E < 530$ eV .....	61
1. Etude théorique par simulation .....	62
1.1. Choix des matériaux .....	62
1.2. Optimisation des structures multicouches .....	63
2. Etude de multicouches Cr/Sc pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote .....	67

2.1.	Optimisation du procédé de dépôt et des performances de multicouches Cr/Sc pour un angle de rasance de 23° .....	67
2.1.1	Etude menée au LCFIO.....	68
2.1.2	Etude menée chez Xenocs.....	75
2.2.	Etude de multicouches Cr/Sc de plus faible période.....	78
2.3.	Etude de stabilité des multicouches Cr/Sc .....	81
2.3.1	Etude de stabilité temporelle.....	81
2.3.2	Etude de stabilité thermique.....	84
3.	Etude de multicouches pour la raie d'émission $K\alpha$ du Bore .....	88
3.1.	Etude et optimisation de multicouches Mo/B <sub>4</sub> C.....	88
3.1.1	Développement du procédé de dépôt des multicouches Mo/B <sub>4</sub> C.....	89
3.1.2	Etude et optimisation de la tenue mécanique des multicouches .....	90
3.2.	Etude de stabilité temporelle.....	95
4.	Etude de multicouches pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène .....	97
4.1.	Etude de différents couples de matériaux .....	97
4.2.	Etude de stabilité.....	98
4.2.1	Etude de stabilité temporelle.....	99
4.2.2	Etude de stabilité thermique.....	100
5.	Bilan et discussion .....	102
6.	Conclusion .....	104
Chapitre 4 : Réalisation de composants optiques asphériques .....		111
1.	Description générale de la problématique.....	111
2.	Développement du procédé de dépôt à gradient de période .....	113
2.1.	Etude de faisabilité sur une optique 1D avec un dépôt à uniformité radiale .....	113
2.1.1	Spécifications sur le gradient de période .....	114
2.1.2	Optimisation du procédé de dépôt à gradient de période.....	116
2.2.	Spécifications sur le gradient de période pour une optique 3D .....	123
2.3.	Réalisation du dépôt à gradient de période sur une optique 3D.....	125
2.3.1	Etude d'uniformité .....	125
2.3.2	Calibration en énergie .....	129
2.3.3	Réalisation d'un prototype d'optique pour l'EPMA.....	132
3.	Caractérisation complète d'un prototype d'optique pour l'EPMA.....	136
3.1.	Mesures comparatives entre l'optique 3D et son témoin.....	136
3.2.	Mesures effectuées sur la ligne centrale de l'optique .....	137
3.3.	Mesures effectuées sur les bords de l'optique .....	140

3.4.	Conclusion sur les mesures de réflectivité effectuées sur l'optique 3D .....	142
4.	Conclusion .....	144
Chapitre 5 : Etude et développement de couches antireflets pour la raie d'émission La du silicium.....		
		149
1.	Etude théorique par simulation .....	150
1.1.	Revêtements antireflets parfaits .....	152
1.2.	Robustesse des différents revêtements antireflets.....	153
2.	Optimisation du procédé de dépôt de l'antireflet.....	156
2.1.	Développement du procédé de dépôt au LCFIO.....	157
2.1.1	Etude et optimisation des couches de SiO <sub>2</sub> .....	157
2.1.2	Réalisation et performances des couches antireflets de SiO <sub>2</sub> .....	161
2.2.	Transfert du procédé de dépôt chez Xenocs .....	167
2.2.1	Etude de la composition des couches de SiO <sub>2</sub> .....	167
2.2.2	Intégration d'une couche antireflet en SiO <sub>2</sub> sur une optique asphérique.....	170
3.	Performances de l'antireflet sur une optique asphérique pour l'EPMA .....	171
3.1.	Mesures comparatives entre les optiques avec et sans traitement antireflet .....	171
3.2.	Effet de l'antireflet sur la réflectivité des optiques 3D .....	173
4.	Conclusion .....	175
Conclusion et Perspectives .....		
		179
Annexes .....		
		183
Annexe 1 :	Etude de multicouches Cr/Sc pour un angle d'incidence de 45°.....	185
Annexe 2 :	La réplique.....	191
Annexe 3 :	Procédure d'alignement des optiques pour l'EPMA pour les mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron.....	193
Annexe 4 :	Développement du procédé de dépôt à gradient pour une optique réflective pour l'EPMA, pour la détection du bore .....	199
Annexe 5 :	Principe de la photoémission et description de l'appareillage utilisé.....	211



# Introduction

---

La région des longueurs d'onde XUV, comprise entre le rayonnement X et le rayonnement ultraviolet, offre de grandes possibilités scientifiques et technologiques. Ces courtes longueurs d'onde  $\lambda$ , typiquement comprises entre 2 et 60 nm ( $20 < E < 600$  eV)<sup>a</sup>, permettent, par exemple, le diagnostic de plasmas denses [1] ou la gravure de motifs nanométriques en photolithographie [2]. Cette région est caractérisée par les forts coefficients d'absorption des matériaux qui atténuent la lumière en quelques micromètres. Ceci ne permet pas l'utilisation de lentilles de réfraction en transmission pour focaliser un faisceau et conduit à concevoir et réaliser des systèmes optiques en réflexion. Pour ce faire, des miroirs interférentiels multicouches, dont le principe est d'additionner en phase les réflexions successives obtenues dans un milieu stratifié périodique, à la manière des réflexions de Bragg dans les cristaux naturels, sont couramment utilisés (comme réflecteurs). Ces miroirs sont généralement composés d'un empilement périodique de couches minces de deux matériaux ayant un fort contraste d'indice à l'énergie ou à la longueur d'onde d'utilisation. Le matériau le plus absorbant, dit « de fort indice » ou réflecteur, est à comparer aux plans atomiques dans les cristaux et le matériau le moins absorbant, dit « de bas indice » ou espaceur, au vide entre les plans atomiques. Un choix judicieux des couples de matériaux permet de créer des structures « sur mesure » équivalentes aux cristaux (qui donnent de la diffraction dans le domaine des longueurs d'onde proches des distances interatomiques (0,1 à 0,5 nm)), mais ayant des périodes adaptées au domaine XUV (périodes typiquement comprises entre 1,5 nm et 30 nm).

Dans la gamme spectrale comprise entre 180 et 550 eV, et plus particulièrement pour la gamme appelée « fenêtre de l'eau » ( $284$  eV  $< E < 543$  eV), de nombreuses multicouches sont utilisées pour des incidences proches de la normale, pour la microscopie X ayant des applications en biologie [3, 4]. En revanche, très peu de données relatives aux multicouches pour des incidences plus rasantes, utilisées notamment pour la spectroscopie de rayons X et pour des analyses X de matériaux, sont disponibles dans la littérature. C'est ce constat qui a motivé ce travail de développement de nouveaux composants optiques pour l'analyse X, dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (LCFIO) et Xenocs, société développant et fabriquant des composants optiques pour rayons X et des systèmes de délivrance de faisceaux de rayons X.

---

<sup>a</sup>  $E$  (eV) =  $1239.8 / \lambda$  (nm)

La fabrication de ce type de composants nécessite de maîtriser l'élaboration du réflecteur, constitué d'un revêtement multicouche, qui a une influence majeure sur les performances du produit final. Cette maîtrise passe par l'étude théorique des propriétés physiques de nouveaux couples de matériaux, puis par le développement et l'optimisation des procédés de dépôt associés. Les propriétés optiques des multicouches réfléchissantes ne sont pas les seuls critères à prendre en compte. Etant donné que ces multicouches sont destinées à être industrialisées, l'évolution temporelle et thermique sont alors deux facteurs à considérer pour évaluer la fiabilité des performances de ces miroirs dans des conditions d'utilisation et de stockage.

Dans le cadre de l'application qui fait l'objet de ces travaux (analyse par microsonde électronique ou Electron Probe Micro Analysis : EPMA), le rôle de l'optique est de focaliser sur le détecteur le faisceau de rayons X émis par l'échantillon analysé, tout en sélectionnant la raie d'émission étudiée. L'analyse par EPMA présente également l'avantage de permettre la détection d'éléments présents à l'état de traces dans une matrice. L'optique a donc pour fonction de collecter un maximum de signal autour de la raie d'émission à sélectionner, sans que ce dernier ne soit trop perturbé par celui d'autres éléments contenus dans l'échantillon à analyser.

Afin d'optimiser les performances de la microsonde, une optique asphérique telle qu'un ellipsoïde peut être utilisée afin de pouvoir focaliser en deux dimensions le faisceau incident sur le détecteur, ce qui permet d'obtenir plus de flux et de diminuer les limites de détection de l'appareil. L'idée est de compenser la variation de l'angle d'incidence des différents faisceaux arrivant par rapport à la surface de l'optique, grâce à l'utilisation d'optiques revêtues de multicouches à gradient latéral d'épaisseur, afin de satisfaire la loi de Bragg en tout point. Pour ce faire, une optimisation de la période de la multicouche en tout point de l'optique est nécessaire pour satisfaire cette variation d'angles d'incidence. Cette optimisation requiert une étude poussée passant tout d'abord par des simulations afin de prévoir le profil d'épaisseur en fonction du rayon de l'optique, puis par une étude d'uniformité des couches déposées avec les moyens d'élaborations, et finalement par la réalisation du gradient de période, conformément aux tolérances très strictes, pour la réalisation de prototypes d'optiques pour l'EPMA. De plus, il a été nécessaire de trouver des solutions originales en termes de structure multicouche dans la gamme spectrale XUV, pour atténuer les raies d'émission parasites dues à la matrice de l'échantillon analysé par EPMA, tout en conservant une bonne réflectivité à l'énergie à laquelle on analyse l'élément choisi.

Dans le premier chapitre de ce mémoire de thèse, nous présenterons le principe de base des miroirs interférentiels multicouches, puis l'état de l'art relatif aux multicouches conçues pour des énergies comprises entre 180 et 530 eV, et leur principale problématique dans cette gamme spectrale. Nous verrons ensuite comment l'utilisation de composants optiques asphériques, revêtus de multicouches réfléchissantes, permet de focaliser des rayons X par réflexion. Finalement, nous décrirons le principe général de l'application pour laquelle des composants optiques ont été développés au cours de cette thèse : analyse par microsonde électronique.

Dans le deuxième chapitre, les principaux dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse seront décrits. Deux machines de dépôt ont été utilisées, l'une située au LCFIO et utilisée pour le développement des multicouches, l'autre située chez Xenocs et utilisée pour le transfert et la réalisation de composants optiques. Dans un premier temps, les deux systèmes utilisés pour l'élaboration des multicouches seront présentés et comparés. Dans un deuxième temps, nous présenterons les moyens de simulation et de caractérisation des multicouches.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude et au développement de revêtements multicouches pour différentes raies d'émission (gamme spectrale allant de 180 à 530 eV). Nous décrivons la méthodologie qui nous a permis de trouver les couples de matériaux et les structures des multicouches pour chaque raie à sélectionner. Puis, une étude expérimentale de miroirs multicouches Cr/Sc pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote ( $E = 392,4$  eV) est présentée. Cette étude porte sur l'optimisation du procédé d'élaboration des multicouches Cr/Sc et sur leur stabilité. Nous nous intéressons ensuite à l'étude expérimentale ayant permis la mise au point et l'optimisation de miroirs multicouches pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  du bore ( $E = 183,3$  eV). Cette dernière étude a consisté à sélectionner expérimentalement le couple de matériaux nous semblant le mieux adapté pour réfléchir la raie du bore, en vérifiant la faisabilité de couples de matériaux étudiés ainsi que leurs performances, tenue mécanique et stabilité.

Le quatrième chapitre de ce mémoire décrit l'étude et la réalisation de composants optiques asphériques, basés sur l'utilisation des multicouches présentées au chapitre 3, dans le cas particulier de la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote ( $E = 392,4$  eV). Après avoir expliqué les raisons pour lesquelles nous avons besoin de réaliser ce type de composants, une première étude expérimentale ayant pour objet de démontrer la faisabilité du composant optique asphérique a été menée au LCFIO. Cette étude a nécessité le développement d'un procédé de dépôt à gradient de période. La méthodologie utilisée lors de ce développement a été transférée chez Xenocs pour la réalisation de prototypes. Les moyens d'élaboration des multicouches ayant des caractéristiques différentes, une optimisation du procédé de dépôt a été néanmoins nécessaire. Finalement, la

caractérisation complète d'un prototype d'optique pour l'EPMA a été réalisée avec le rayonnement synchrotron, et fait l'objet d'une analyse détaillée.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous avons cherché à améliorer les revêtements multicouches développés jusqu'alors pour atténuer les raies d'émissions parasites dues à la matrice de l'échantillon à analyser lors d'une mesure par EPMA. Nous avons optimisé théoriquement et expérimentalement les couches supérieures des structures multicouches afin d'obtenir un effet antireflet à l'énergie souhaitée. Une étude théorique par simulation nous a permis de choisir le revêtement antireflet le plus adapté à l'application visée. Puis, nous avons développé le procédé de dépôt de cet antireflet au LCFIO, qui a ensuite été transféré chez Xenocs afin d'intégrer l'antireflet sur une optique pour l'EPMA. Pour terminer, des mesures comparatives de réflectivité ont été effectuées avec le rayonnement synchrotron pour évaluer les performances des optiques avec et sans traitement antireflet.

## Références de l'Introduction

---

- [1] H. Tang, O. Guilbaud, G. Jamelot, D. Ros, A. Klisnick, D. Joyeux, D. Phalippou, M. Kado, M. Nishikino, M. Kishimoto, K. Sukegawa, M. Ishino, K. Nagashima, and H. Daido, “Diagnostics of laser-induced plasma with soft X-ray (13.9 nm) bimirror interference microscopy”, *App. Phys. B* **78**(7-8), 975-977 (2004)
  
  - [2] P. P. Naulleau, K. A. Goldberg, E. Anderson, J. P. Cain, P. Denham, K. Jackson, A.-S. Morlens, S. Rekawa, and F. Salmassi, “Extreme ultraviolet microexposures at the Advanced Light Source using the 0.3 numerical aperture micro-exposure tool optic”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**(6), 2962-2965 (2004)
  
  - [3] H.M. Hertz, G.A. Johansson, H. Stollberg, J. de Groot, O. Hemberg, A. Holmberg, S. Rehbein, P. Jansson, F. Eriksson and J. Birch, “ Table-top X-ray microscopy : Sources, optics and applications”, *J. Phys. IV* **104**, 115-119 (2003)
  
  - [4] H. Stollberg, S. Yulin, P. A. C. Takman and H. M. Hertz, “High-reflectivity Cr/Sc multilayer condenser for compact soft x-ray microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 123101 (2006)
-



# Chapitre 1 : Etat de l'art et objectifs

---

Dans ce chapitre, nous présentons, dans un premier temps, le principe de base des miroirs interférentiels multicouches. Dans un deuxième temps, nous décrivons l'état de l'art des multicouches conçues pour des énergies comprises entre 180 et 530 eV, ainsi que la principale problématique de ces multicouches dans cette gamme spectrale. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous verrons comment les composants optiques asphériques revêtus de multicouches réfléchissantes permettent de focaliser des rayons X. Finalement, nous décrivons le principe général de l'application pour laquelle des composants optiques ont été développés au cours de cette thèse : l'analyse par microsonde électronique (EPMA : Electron Probe Micro Analysis).

## 1. Principe des miroirs interférentiels multicouches

Un miroir interférentiel multicouche est généralement constitué d'un empilement périodique de deux matériaux (cf. figure 1), dont le matériau le plus absorbant est dit « réflecteur », et l'autre est dit « espaceur ». Le principe des miroirs multicouches est le suivant : si une simple interface ne reflète qu'une petite fraction d'un faisceau de lumière incident, une multicouche ayant un grand nombre d'interfaces pourra générer une réflectivité substantielle si toutes les portions réfléchies par ces interfaces s'additionnent en phase. Une telle interférence constructive se produira à un angle de rasance et une longueur d'onde (ou énergie) voulus si les épaisseurs des couches satisfont la loi de Bragg corrigée :

$$2d \sin \theta \sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \theta}} = m\lambda, \text{ avec } \delta \ll 1, k \ll 1, k \ll \delta \quad (1.1)$$

où  $m$  est un entier représentant l'ordre de Bragg,

$\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement,

$\theta$  l'angle de rasance,

$\tilde{n}$  l'indice complexe moyen de l'empilement,  $\tilde{n} = (1-\delta) + i k$  où  $k$  est le coefficient d'absorption et  $(1-\delta)$  la partie réelle de l'indice.

D'après l'équation de Bragg, nous pouvons constater que le miroir multicouche de période  $d$  est un élément dispersif : chaque longueur d'onde pour chaque ordre de Bragg est réfléchi à un angle particulier. Cependant, en raison de l'absorption, une longueur d'onde est réfléchi pour une plage angulaire  $\Delta\theta$ . Une multicouche peut être caractérisée par sa réflectivité et sa résolution angulaire  $\Delta\theta/\theta$  à une longueur d'onde donnée ou, si nous regardons à angle fixe, par sa résolution spectrale  $\Delta\lambda/\lambda$ .

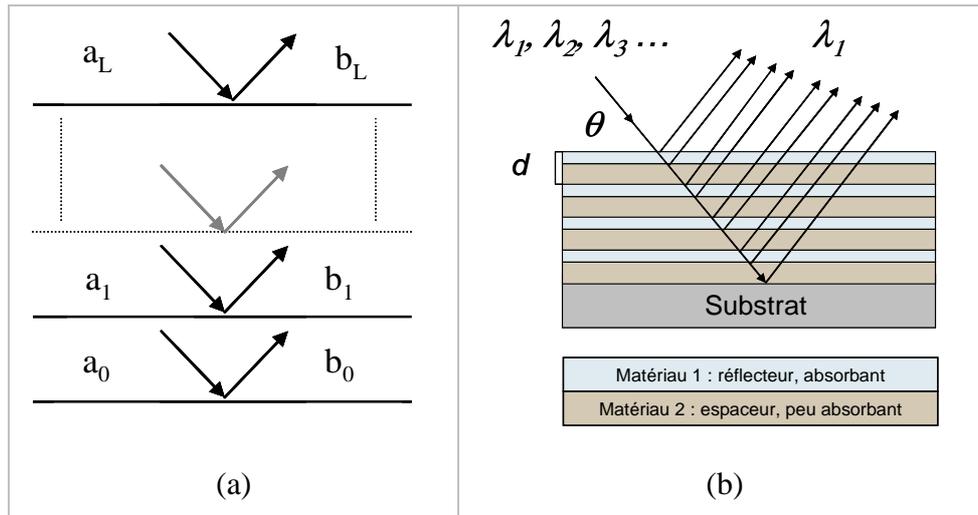


Figure 1 : (a) Schéma d'un empilement multicouche.  $a_j$ ,  $b_j$  sont les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde réfléchi sur la  $j^{\text{ème}}$  interface. (b) Sélection d'une longueur d'onde  $\lambda$  par interférence dans une multicouche périodique, sous une incidence rasante  $\theta$ .

Le pouvoir réflecteur d'une multicouche est proportionnel au contraste optique entre les deux matériaux constituant l'empilement, c'est à dire à la différence entre leurs indices de réfraction et leurs coefficients d'absorption ( $R \propto \Delta n^2 + \Delta k^2$ ). Les indices varient de manière très abrupte au voisinage des seuils d'absorption.

## 2. Les multicouches dans la gamme spectrale 180-530 eV

Dans la gamme spectrale comprise entre 180 eV et 530 eV, six seuils d'absorption principaux sont à considérer : le seuil K du bore ( $E = 188$  eV,  $\lambda = 6,59$  nm), le seuil K du carbone ( $E = 284$  eV,  $\lambda = 4,36$  nm), le seuil  $L_3$  du scandium ( $E = 398$  eV,  $\lambda = 3,11$  nm), le seuil  $L_3$  du titane ( $E = 453$  eV,  $\lambda = 2,74$  nm), le seuil  $L_3$  du vanadium ( $E = 512$  eV,  $\lambda = 2,42$  nm), et le seuil K de l'oxygène ( $E = 543$  eV,  $\lambda = 2,28$  nm). Les multicouches développées pour cette gamme d'énergie ont des périodes  $d$  de l'ordre de 1 à 10 nm, selon l'énergie et l'angle d'incidence du rayonnement incident.

Dans la littérature, la plupart des multicouches dans cette gamme spectrale sont utilisées en incidence proche de la normale. La figure 2 représente une revue des réflectivités mesurées en incidence normale pour les principaux couples de matériaux étudiés dans cette gamme d'énergies [1].

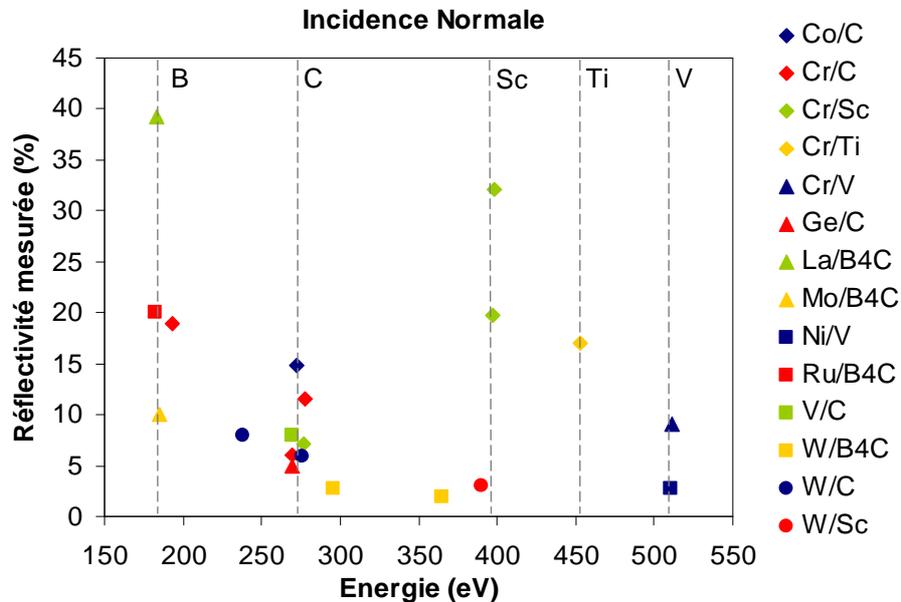


Figure 2 : Résultats expérimentaux de réflectivités mesurées en incidence normale sur différents couples de matériaux dans la gamme d'énergie 180-530 eV [1].

La fabrication de multicouches de faible période est particulièrement utile en incidence normale pour la gamme spectrale appelée « fenêtre de l'eau » ( $284 \text{ eV} < E < 543 \text{ eV}$ ), définie par les seuils d'absorption du carbone et de l'oxygène. Cette gamme spectrale est particulièrement attractive pour la microscopie X ayant des applications en biologie. En effet, un très bon contraste peut être obtenu à partir de cellules biologiques vivantes, car l'absorption de l'oxygène (et donc de l'eau) est très faible dans cette gamme d'énergies alors que l'absorption des cellules biologiques qui contiennent du carbone est élevée. De tels miroirs multicouches en incidence normale peuvent aussi être utilisés pour des applications en astronomie (télescopes EUV), pour la lithographie X, et pour les diagnostics de plasmas denses.

D'après les résultats montrés en figure 2, nous pouvons remarquer que la meilleure réflectivité expérimentale en incidence normale est de 39,3% proche du seuil d'absorption du bore pour une multicouche La/B<sub>4</sub>C, obtenue par Y. Platonov (Osmic). En ce qui concerne le seuil d'absorption du carbone, la plus haute réflectivité expérimentale ( $R = 14,8\%$ ) a été obtenue par I. Artyukov [2] avec une multicouche Co/C. Proche du seuil d'absorption du scandium, une très bonne réflectivité de 31,2% a été obtenue par F. Salmassi et *al.* à l'aide d'une multicouche Cr/Sc. Une seule valeur de

réflectivité ( $R = 17\%$ ) proche du seuil du titane est publiée à ce jour et a été obtenue par F. Salmassi et *al.* à l'aide d'une multicouche Cr/Ti. Finalement, en ce qui concerne le seuil d'absorption du vanadium, F. Salmassi et *al.* ont obtenu une réflectivité de 9,1 % à l'aide d'une multicouche Cr/V. Nous pouvons remarquer que toutes ces multicouches contiennent le matériau correspondant au seuil d'absorption proche duquel la multicouche est destinée à réfléchir.

Ces couples de matériaux peuvent aussi être utilisés pour des incidences plus faibles. La figure 3 représente une revue des réflectivités mesurées pour des incidences rasantes de  $45^\circ$  (cf. figure 3(a)) et de  $20^\circ$  à  $30^\circ$  (cf. figure 3(b)), pour les principaux couples de matériaux étudiés dans cette gamme spectrale. Ces multicouches sont notamment utilisées pour la spectroscopie de photoélectrons, pour des analyses X des matériaux. En effet, l'utilisation de miroirs multicouches permet d'obtenir de très bonnes performances, en diminuant le bruit de fond dans une large gamme spectrale, spécialement entre 180 et 530 eV. Pour des énergies supérieures à 500 eV, les cristaux naturels sont utilisés.

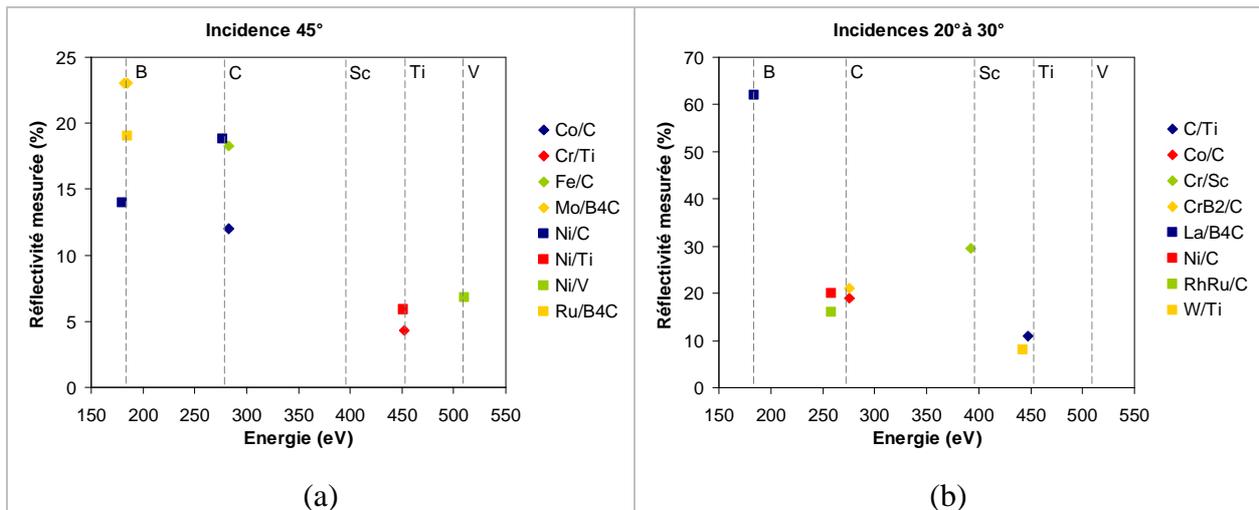


Figure 3 : Résultats expérimentaux de réflectivités mesurées (en polarisation s) sur différents couples de matériaux dans la gamme d'énergie 180-530 eV, pour des incidences de  $45^\circ$  (a), et pour des incidences rasante entre  $20^\circ$  et  $30^\circ$ .

Contrairement aux multicouches en incidence quasi-normale, il y a très peu de données bibliographiques sur les multicouches en incidences plus faibles pour la gamme spectrale comprise entre 180 et 530 eV, notamment pour des angles rasants de  $20^\circ$  à  $30^\circ$  (cf. figure 3).

Etant donné que, pour satisfaire la loi de Bragg dans cette gamme d'énergie, la période des multicouches doit être de quelques nanomètres, la principale problématique est l'influence de la rugosité interfaciale  $\sigma_{RX}$  sur les propriétés réfléchives des multicouches. En utilisant le modèle de Debye-Waller, cette influence peut être approximée de la manière suivante [2] :

$$R = R_{th} \exp\left[-\left(\frac{2\pi\sigma_{RX}}{d}\right)^2\right] \quad (1.2)$$

où,  $R$  est la réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1 à l'énergie considérée,  
 $d$  la période de la multicouche,  
 $R_{th}$  est la réflectivité théorique supposant des interfaces parfaites [3].

L'équation (1.2) montre que la rugosité interfaciale  $\sigma_{RX}$  réduit drastiquement la réflectivité lorsque la période  $d$  de la multicouche devient faible, et ceci spécialement pour des périodes de l'ordre de quelques nanomètres. Un exemple de simulations effectuées pour des multicouches de périodes  $d$  différentes, optimisées pour un angle rasant de  $80^\circ$ , qui montre l'influence de la rugosité interfaciale  $\sigma_{RX}$  sur la réflectivité des multicouches est représenté en figure 4.

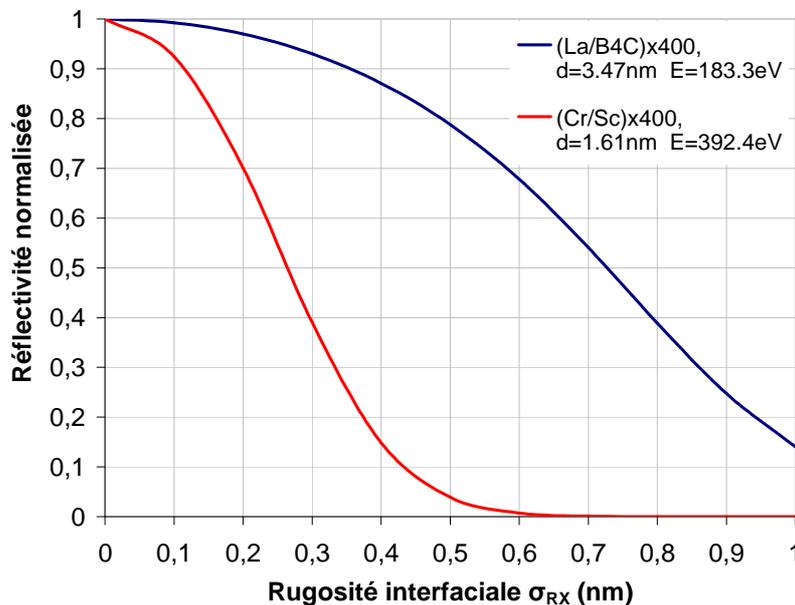


Figure 4 : Influence de la rugosité interfaciale  $\sigma_{RX}$  sur la réflectivité, pour des multicouches Cr/Sc et La/B<sub>4</sub>C de périodes  $d$  différentes, optimisées pour un angle rasant de  $80^\circ$ .

Afin d'améliorer la rugosité aux interfaces des multicouches il est nécessaire d'optimiser expérimentalement le procédé de dépôt et plusieurs méthodes peuvent être utilisées [4, 5, 6, 7, 8]. Ces méthodes seront détaillées au chapitre 3.

Dans ce mémoire nous nous intéresserons à l'étude et à l'optimisation de miroirs multicouches destinés à être utilisés pour sélectionner les raies d'émissions suivantes :

- la raie d'émission  $K\alpha$  du bore ( $E = 183,3$  eV), se trouvant juste avant le seuil d'absorption K du bore ( $E = 188$  eV),
- la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote ( $E = 392,4$  eV), se trouvant juste avant le seuil d'absorption K du scandium ( $E = 398$  eV),
- et la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène ( $E = 524,9$  eV), se trouvant juste avant le seuil d'absorption K de l'oxygène ( $E = 543$  eV).

### 3. Les composants optiques asphériques pour les rayons X et XUV

Afin d'effectuer une focalisation par réflexion, la surface réfléchissante (revêtue de multicouches) doit être courbe. Pour des incidences proches de la normale, un miroir concave sphérique peut être utilisé pour obtenir une bonne image d'un point objet sur l'axe optique. Ceci n'est plus le cas si le point objet est loin de l'axe optique, et les aberrations (astigmatisme, aberrations sphériques, coma) deviennent importantes pour des angles d'incidence rasants [9, 10, 11]. Il est possible de réduire ces aberrations à faible incidence, par l'utilisation d'un miroir asphérique, d'une paire de miroirs cylindriques avec des axes de révolution perpendiculaires, ou de systèmes à sections coniques [12]. De la même manière, il est possible d'asphériser [13] les surfaces des miroirs initialement sphériques utilisés en incidence normale, afin de limiter les problèmes principalement dus aux effets d'aberrations sphériques.

Des systèmes couramment utilisés pour effectuer une focalisation par réflexion en incidence normale peuvent être de type Schwarzschild (combinaison de deux miroirs sphériques concentriques) [13, 14, 15], ou encore de type Ritchey-Chrétien (combinaison de deux miroirs hyperboliques, le plus souvent utilisé pour des télescopes) [13].

Les systèmes les plus couramment utilisés pour effectuer une focalisation par réflexion en incidence rasante à partir de deux (ou plus) surfaces sphériques ou asphériques sont de deux types. Le premier type, connu sous le nom de Kirkpatrick-Baez (KB) [9, 16, 17], est composé de deux réflecteurs dont les plans méridiens sont perpendiculaires (croisés). Le second type, connu sous le nom de Wolter [18, 19], utilise une combinaison de surfaces à sections coniques coaxiales et confocales.

Le problème principal de ces systèmes est l'utilisation de deux réflecteurs, ce qui engendre des pertes de réflectivité par rapport à l'utilisation d'un seul réflecteur. L'idée de ce travail de thèse est d'utiliser des surfaces ellipsoïdes afin de focaliser dans deux dimensions avec une seule réflexion un point objet en un point image. Ce type de surface ellipsoïde a déjà été utilisé en incidence quasi-normale ( $\theta = 6^\circ$ ) au sein du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique par D. Joyeux et *al.* [20], pour la réalisation d'un microscope interférentiel permettant d'effectuer de l'imagerie d'un plasma émettant à  $E = 89 \text{ eV}$  ( $\lambda = 13,9 \text{ nm}$ ).

## 4. Description et principe de l'EPMA

La principale application des multicouches développées dans cette thèse est la microanalyse par sonde électronique (EPMA : Electron Probe Micro Analysis).

Cette technique est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un matériau excité par un faisceau incident d'électrons (cf. figure 5). Le faisceau d'électrons incident est focalisé sur l'échantillon à analyser, constituant ainsi une sonde très fine permettant une analyse localisée à l'échelle du micromètre (microsonde), ou même à l'échelle du nanomètre (nanosonde) [21].

Les éléments de base de tout appareillage de microanalyse X sont le système de production de la sonde électronique, la platine goniométrique permettant un positionnement précis de l'échantillon, le spectromètre des rayons X (cristal analyseur + détecteur) associé à un système d'acquisition et de traitement de données.

Le diamètre de la sonde sur l'échantillon dépend de la source d'électrons et du système optique de focalisation. Avec un canon à électrons couplé à une colonne électronique constituée de lentilles électromagnétiques, on peut descendre à un diamètre de sonde de l'ordre du nanomètre ou moins. Il faut toutefois que l'intensité totale du faisceau incident soit assez grande pour assurer un taux de comptage sur le détecteur suffisant. Le volume actif de l'échantillon est déterminé par la taille de la sonde, par l'énergie des électrons incidents et par la propagation des électrons dans l'échantillon.

Deux types de spectromètres existent : le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) et le spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS). Nous ne nous intéresserons qu'au second type de spectromètre (WDS) dans notre description (cf. figure 5). Le spectromètre à dispersion de longueur d'onde est constitué d'un cristal monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage.

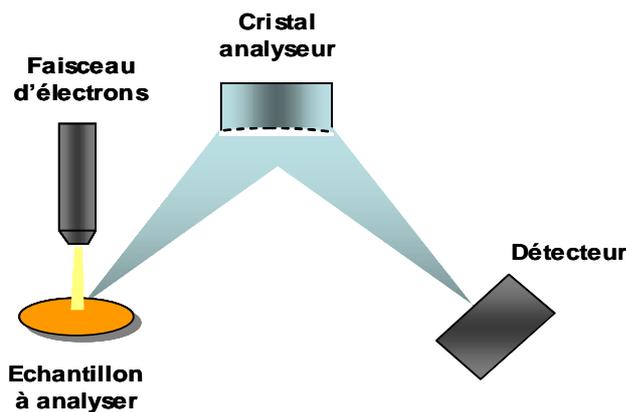


Figure 5 : Schéma de principe d'une microsonde électronique.

Le cristal analyseur (cf. figure 5) effectue un tri séquentiel en longueur d'onde selon la loi de Bragg ( $2d \sin \theta = m\lambda$ ). Il détecte les éléments du béryllium (Be,  $Z=4$ ) à l'uranium (U,  $Z=92$ ). Un spectromètre ne peut mesurer qu'une gamme de longueur d'onde restreinte, qui dépendra du type de monochromateur utilisé. Pour pouvoir mesurer l'ensemble des éléments, un minimum de quatre types de cristaux différents est nécessaire. Indépendamment du choix du spectromètre, la qualité de la mesure est fortement influencée par le type de cristal analyseur utilisé, et ce, plus particulièrement pour les éléments légers. L'émission des rayons X par excitation électronique est due à la réorganisation des électrons sur les niveaux d'énergie de l'atome à la suite de l'éjection d'un électron de cœur. L'énergie des transitions électroniques varie avec le numéro atomique du matériau. Ainsi, pour les éléments de numéro atomique supérieur à 9 (fluor), les raies d'émission peuvent être sélectionnées par des cristaux naturels. Pour les éléments légers, de numéro atomique  $4 \leq Z \leq 9$ , dont les raies d'émission sont à faibles énergies, on utilise des cristaux synthétiques, tels que les multicouches.

L'avantage des multicouches est qu'il est possible de contrôler leur période  $d$  lors de leur élaboration, et donc de satisfaire la loi de Bragg pour des éléments légers, qui requièrent des périodes plus grandes que les paramètres de maille des cristaux naturels. De plus, ces multicouches permettent d'optimiser le rapport signal sur bruit, en choisissant un couple de matériaux adapté, ou encore en concevant de nouveaux types d'empilements, permettant de rejeter les raies d'émission parasites.

La source de rayons X émise par l'échantillon est quasiment ponctuelle. Il est donc possible d'utiliser un spectromètre à cristal analyseur focalisant. Comme nous l'avons vu dans la partie 3 de ce chapitre, l'utilisation d'un composant optique asphérique tel qu'un ellipsoïde nous permettrait de focaliser les rayons X émis par l'échantillon sur le détecteur, et ce dans deux dimensions avec une seule réflexion. Ceci nous permettrait alors de collecter plus de flux, et d'atteindre des limites de détection encore plus faibles.

Comme nous avons pu le décrire dans ce chapitre, la géométrie du montage EPMA permet de focaliser les rayons X émis par un échantillon sur le détecteur. Afin de collecter le plus de flux possible sur le détecteur, nous avons choisi d'utiliser une optique asphérique telle qu'un ellipsoïde de révolution afin de focaliser en deux dimensions avec une seule réflexion les rayons X émis par l'échantillon. L'objectif de cette thèse est de mettre au point des revêtements multicouches performants, optimisés pour réfléchir une raie émise par un élément léger contenu sous forme de trace dans un échantillon à analyser, et dont les épaisseurs sont dites à gradient afin de compenser la variation d'angle d'incidence sur l'optique (cristal analyseur). Pour cela, différentes étapes ont été nécessaires. Dans un premier temps, nous avons optimisé les procédés de dépôt des multicouches, et donc leurs performances. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé ces multicouches optimisées afin de développer le procédé de dépôt à gradient de période au LCFIO, avant de le transférer chez Xenocs. Ces deux études ont abouti à la réalisation de prototypes d'optiques pour l'EPMA. Ces derniers ont finalement été améliorés, par l'ajout d'un antireflet, qui a pour but de permettre d'optimiser le rapport signal sur bruit lors de l'analyse d'un échantillon par EPMA.

## Figures du chapitre 1

---

Figure 1 : (a) Schéma d'un empilement multicouche. $a_j$ , $b_j$ sont les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde réfléchie sur la $j^{\text{ème}}$ interface. (b) Sélection d'une longueur d'onde $\lambda$ par interférence dans une multicouche périodique, sous une incidence rasante $\theta$ .....	20
Figure 2 : Résultats expérimentaux de réflectivités mesurées en incidence normale sur différents couples de matériaux dans la gamme d'énergie 180-530 eV [1].....	21
Figure 3 : Résultats expérimentaux de réflectivités mesurées (en polarisation s) sur différents couples de matériaux dans la gamme d'énergie 180-530 eV, pour des incidences de $45^\circ$ (a), et pour des incidences rasante entre $20^\circ$ et $30^\circ$ .....	22
Figure 4 : Influence de la rugosité interfaciale $\sigma_{RX}$ sur la réflectivité, pour des multicouches Cr/Sc et La/B <sub>4</sub> C de périodes $d$ différentes, optimisées pour un angle rasant de $80^\circ$ .....	23
Figure 5 : Schéma de principe d'une microsonde électronique.....	26

---

## Références du chapitre 1

---

- [1] <http://www-cxro.lbl.gov/multilayer/survey.html>
- [2] T. W. Barbee, “Multilayers for x-ray optics”, *Opt. Eng.* **25**, 898-915 (1986)
- [3] L. Nevot, P. Croce, “Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l’étude du polissage de quelques verres silicates”, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 761-779 (1980)
- [4] F. Schäfers, M. Mertin, D. Abramsohn, A. Gaupp, H. C. Mertins, N. N. Salashchenko, “Cr/Sc nanolayers for the water window : improved performance”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 349 (2001)
- [5] J. Birch, F. Eriksson, G. A. Johansson, H. M. Hertz, “Recent advances in ion-assisted growth of Cr/Sc multilayer X-ray mirrors for the water window”, *Vacuum* **68**, 275 (2003)
- [6] S. P. Vernon, D. G. Stearns and R.S. Rosen, “Ion-assisted sputter deposition of molybdenum-silicon multilayers”, *Appl. Opt.* **32**, 6969 (1993)
- [7] T. Kuhlmann, S. Yulin, T. Feigl, N. Kaiser, T. Gorelik, U. Kaiser, W. Richter, “Chromium-scandium multilayer mirrors for the nitrogen K $\alpha$  line in the water window region”, *Appl. Opt.* **41**, 2048 (2002)
- [8] F. Eriksson, N. Ghafoor, F. Schäfers, E. M. Gullikson, J. Birch, “Interface engineering of short period Ni/V multilayer X-ray mirrors”, *Thin Solid films* **500**, 84 (2006)
- [9] P. Kirkpatrick and A. V. Baez, “Formation of optical images by x-rays”, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 766 (1948)
- [10] V. E. Cosslett and W. C. Nixon, *X-ray microscopy*, p. 87, Cambridge University Press, London (1960)
- [11] A. Franks, “X-ray optics”, *Sci. prog. (London)* **64**, 371 (1977)
- [12] A. G. Michette, *Optical Systems for Soft X Rays* (Plenum Press, New York, 1986)
- [13] J. P. Chauvineau, J. P. Marioge, F. Bridou, G. Tissot, L. Valiergue and B. Bonino, “X-UV Optics in near-normal incidence realised at the Institut d’Optique”, *Proc. SPIE* **733**, 301-305 (1986).
- [14] D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation* (Cambridge University press, New York, 1999)
- [15] J. P. Delaboudinière, G. E. Artzner, J. Brunaud, A. H. Gabriel, J. F. Hochedez, F. Millier, X. Y. Song, B. Au, K. P. Dere, R. A. Howard, R. Kreplin, D. J. Michels, J. D. Moses, J. M. Defise, C. Jamar, P. Rochus, J. P. Chauvineau, J. P. Marioge, R. C. Catura, J. R. Lemen, L. Shing, R. A. Stern, J. B. Gurman, W. M. Neupert, A. Maucherat, F. Clette, P. Cugnon and E. L. Van Dessel, “EIT : Extreme-Ultraviolet Imaging Telescope for the SOHO Mission”, *Solar Physics* **162**, 291-312 (1995)

- [16] O. Hignette, P. Cloetens, G. Rostaing, P. Bernard and C. Morawe, "Efficient sub 100 nm focusing of hard X rays", *Rev. Scient. Instrum.* **76**(6), 063709 (2005)
- [17] F. Bridou, R. Mercier, A. Raynal, J. Y. Clotaire; G. Colas and P. Fournet, "Large field double Kirkpatrick-Baez microscope with nonperiodic multilayers for laser plasma imaging", *Rev. Scient. Instrum.* **73**(11), 3789-3795 (2002)
- [18] H. Wolter, "Ensembles de miroirs à incidence rasante réalisant des images à l'aide de rayons X", *Ann. Phys.* **10**, 94-114 (1952)
- [19] J. E. Koglin, C. M. Huber Chen, J. C. Chonko, F. E. Christensen, W. W. Craig, T. R. Decker, C. J. Hailey, F. A. Harrison, C. P. Jensen, K. K. Madsen, M. J. Pivovarov, M. Stern, D. L. Windt, E. Ziegler, "Hard X-ray optics : From HEFT to NuSTAR", *Proc. SPIE* **5488**, 856-867 (2004).
- [20] D. Joyeux, R. Mercier, D. Phalippou, M. Mullot, M. Lamare, "Design and realization of an interferometric microimaging system working in the EUV range", 7<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Lasers, Saint-Malo, in : *J. Phys. IV*, Vol **11**, 511-514 (2001)
- [21] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux* (Bordas, Paris, 1989)
-

# Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

---

Dans ce chapitre les principaux dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse sont décrits. Dans un premier temps, les deux systèmes utilisés pour l'élaboration des multicouches sont présentés et comparés. Dans un deuxième temps, nous présentons les moyens de simulation et de caractérisation des multicouches.

## 1. Moyens d'élaboration des miroirs interférentiels multicouches

Les miroirs interférentiels multicouches décrits dans ce mémoire ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Deux bâteaux de dépôts ont été mis à ma disposition, l'un localisé au LCFIO (MP800S), l'autre chez Xenocs (TOM). Leurs caractéristiques, avantages et limitations seront présentés, après une brève description du principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

### 1.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé basé sur la pulvérisation d'une cible solide à partir d'un plasma généré dans un gaz à basse pression. On peut distinguer deux types de pulvérisation cathodique : la pulvérisation cathodique simple et la pulvérisation cathodique en atmosphère réactive. Dans le premier cas, le plasma est créé dans un gaz neutre (argon) et dans l'autre cas, dans un milieu réactif. Suivant la nature de la cible, le plasma peut être activé de trois façons : par la génération courant continu (DC), par la génération d'une tension radio-fréquence (RF), et par la génération courant continu pulsé (DC pulsé).

Dans le cas de la pulvérisation cathodique en courant continu, la cible du matériau à déposer (cathode) est portée à une tension négative et le substrat sur lequel on désire réaliser le dépôt (anode) est relié généralement à la masse. La différence de potentiel appliquée entraîne l'ionisation du gaz (généralement de l'argon) par collisions des électrons accélérés par le champ électrique avec les atomes neutres. Un courant apparaît alors entre les deux électrodes. Les électrons sont attirés par l'anode et les ions positifs par la cathode. Sous l'impact de ces ions, la cible se pulvérise et des atomes sont éjectés vers le substrat. Les méthodes utilisant une tension continue sont inapplicables dans le cas de matériaux isolants. En effet, il se forme rapidement à la surface de la cible une zone

de charges d'espace qui arrête le processus de pulvérisation. Pour le dépôt de matériaux isolants, la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) ou la pulvérisation cathodique DC pulsé peuvent être utilisées. Dans le cas de la pulvérisation cathodique radiofréquence, par l'application d'une tension haute fréquence (13,56 MHz), il se crée une tension continue et négative à la cathode dite tension d'autopolarisation, grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons. C'est cette tension négative qui permet l'accélération des ions pour provoquer la pulvérisation de la cible. Dans le cas de la pulvérisation cathodique DC pulsé, la décharge est interrompue périodiquement de façon à réduire l'accumulation de charge à la surface de la cible. Avec une fréquence de pulsation adaptée (de 5 à 350 kHz), l'apparition de micro-arcs est réduite, et les procédés de dépôt en atmosphère réactive sont plus stables [1].

Lors du parcours des particules éjectées de la cible vers le substrat, un nombre plus ou moins important de collisions va modifier l'énergie cinétique et la direction de ces particules, en fonction de la pression du gaz. La probabilité de collision est souvent exprimée par le libre parcours moyen d'une particule qui représente la distance moyenne parcourue par celle-ci entre deux collisions successives. Ainsi, d'après la théorie cinétique des gaz, le libre parcours moyen ( $lpm$ ) d'un atome de masse  $M_s$  qui traverse un gaz constitué d'atomes  $M_g$  est donné par la relation suivante :

$$lpm^{-1} = \frac{\pi}{k_B T} p \frac{(\phi_s + \phi_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_g}} \quad (2.1)$$

où  $\phi_s$  et  $\phi_g$  sont les diamètres atomiques des atomes pulvérisés et des atomes du gaz,  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $p$  la pression du gaz.

Pour une pression donnée, lorsque la distance inter-électrodes est inférieure au libre parcours moyen, les particules considérées ne subissent pas de collision. Dans ce cas, leur transport au sein du plasma se fait selon un régime balistique. Lorsque la particule éjectée de la cible subit des collisions, elle perd de l'énergie en se thermalisant et son transport vers le substrat s'effectue selon un régime diffusif. Des exemples de libre parcours moyens en fonction de la pression du gaz (argon) pour des atomes de chrome et de scandium sont donnés dans le tableau 1.

pression du gaz (mTorr)	pression du gaz (Pa)	lpm <sub>(Cr)</sub> (cm)	lpm <sub>(Sc)</sub> (cm)
0,5	0,067	13,34	11,19
0,7	0,093	9,53	7,99
1	0,133	6,67	5,59
2	0,266	3,34	2,80
5	0,665	1,33	1,12

Tableau 1 : Exemples de lpm des atomes de Cr et de Sc pour différentes pression d' Ar.

Dans l'exemple décrit dans le tableau 1, la gamme pressions donnée est celle généralement utilisée sur les machines de dépôt utilisées au cours de cette thèse. D'après les libres parcours moyens calculés, nous pouvons remarquer que nous nous trouvons dans un régime intermédiaire entre les régimes balistique et diffusif. En faisant varier la pression, nous pouvons alors passer d'un régime à l'autre, et ce de manière continue.

## 1.2. Description des moyens de dépôt

### 1.2.1 MP800S : machine de dépôt du LCFIO

Le système de dépôt MP800S, fabriqué par la société Plassys, est représenté en figure 1. Cette machine a été spécialement conçue pour élaborer des multicouches de faible épaisseur, en optimisant les vitesses de rotations, la stabilité mécanique et la stabilité des alimentations. Elle est composée d'une enceinte de dépôt, d'un système de pompage, d'un sas de transfert, d'un ordinateur de commande et d'une baie électronique. Ce système de dépôt a été implanté dans la salle blanche du LCFIO (Classe 1000) dans le cadre de Praxo (Pôle d'optiques des Rayons X d'Orsay) en novembre 2002.



Figure 1 : Photographie du système de dépôt MP800S

L'enceinte de dépôt est un cylindre de 800 mm de diamètre qui possède quatre cathodes fixes, pouvant accueillir des cibles rectangulaires de  $(200 \times 80)$  mm<sup>2</sup> (cf. figure 2). Les cibles sont positionnées au fond de l'enceinte et le substrat passe au-dessus des cibles lors du procédé de dépôt. Les distances des cathodes au substrat peuvent être réglées de 5 cm à 10 cm indépendamment les unes des autres. Deux des cathodes sont alimentées par des générateurs radio-fréquence (13,56 MHz), et les deux autres cathodes sont alimentées par des générateurs en courant continu (DC). Chaque emplacement des cibles est délimité par des caches pour confiner le plasma et éviter la contamination inter cible. Chacune des quatre cibles est équipée d'un magnétron. Le magnétron est un aimant permanent qui sert à confiner les électrons à la surface de la cible et permet de travailler à plus basse pression.

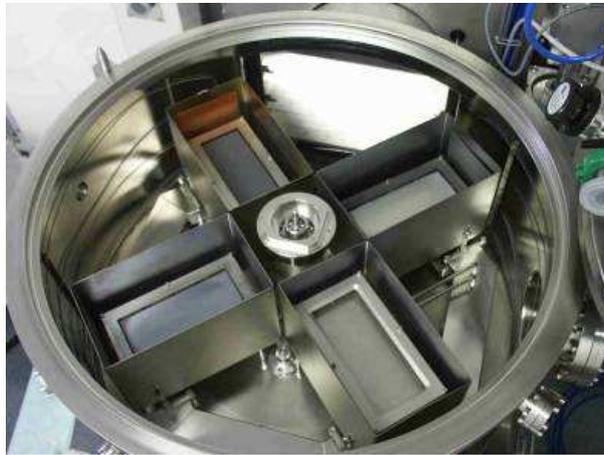


Figure 2 : Photographie des cibles

Le système de pompage principal est une pompe cryogénique. Le principe d'un tel système est de piéger les molécules dans un matériau absorbant maintenu à basse température (11K). Afin d'éviter la contamination des multicouches pendant leur élaboration, l'enceinte a été conçue pour fonctionner avec un vide résiduel inférieur à  $10^{-8}$  Torr ( $1,33 \times 10^{-6}$  Pa<sup>b</sup>), et des gaz de travail de très haute pureté. La pompe cryogénique est séparée de l'enceinte par une vanne tiroir motorisée. Ceci permet d'isoler le système de pompage quand l'enceinte est ouverte. Cette vanne tiroir est aussi utilisée en cours de dépôt pour réguler automatiquement la pression de travail. La gamme des pressions de travail utilisée est comprise entre 0,6 mTorr et 10 mTorr. Trois types de gaz sont disponibles (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), l'argon est généralement le plus utilisé. Les deux autres gaz sont utilisés pour réaliser des dépôts réactifs.

---

<sup>b</sup> Concernant les unités de pression, nous nous exprimerons en Torr dans la suite de ce mémoire. Nous rappelons que 1 Torr = 133 Pa.

Le porte échantillon est animé d'un mouvement circulaire (rotation planétaire) dont l'axe de rotation est situé sur l'axe vertical de l'enceinte. Pour une puissance, une pression et une distance cible-porte échantillon données, la vitesse de rotation du porte échantillon au-dessus de la cible détermine l'épaisseur déposée. Le porte échantillon tourne aussi sur lui même : il s'agit de la rotation satellitaire (cf. figure 3), afin de s'assurer que les épaisseurs déposées soient constantes sur un même rayon de l'échantillon.

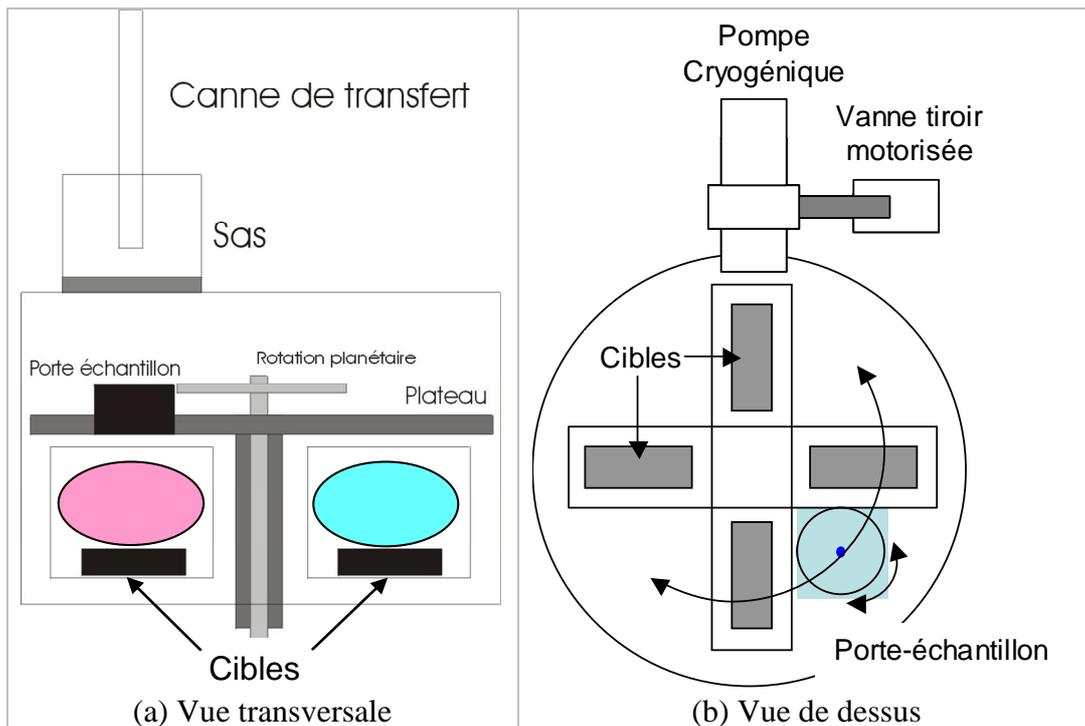


Figure 3 : Schéma de principe du bâti de pulvérisation.

Le profil d'épaisseur de la couche déposée sur le substrat est une caractéristique de la géométrie de l'enceinte. Pour contrôler le profil d'épaisseurs, deux méthodes sont possibles. Une première méthode consiste à positionner un masque au dessus des cibles. Le problème principal de cette méthode est que pour chaque profil d'épaisseur désiré, il est nécessaire de fabriquer un nouveau masque. Une autre idée consiste à faire varier la vitesse de rotation du plateau au cours de son passage au dessus de la cible [2]. C'est cette seconde solution que nous avons choisie pour réaliser les dépôts à gradient décrits dans ce mémoire.

### 1.2.2 TOM : machine de dépôt de Xenocs

Le système de dépôt TOM (Thin Optical Multilayers), est une machine de dépôt à vocation industrielle, représentée en figure 4.



Figure 4 : Photographie du système de dépôt TOM.

Cette machine est constituée d'un sas d'entrée / sortie des échantillons (sous vide secondaire), d'une enceinte de dépôt composée de plusieurs modules, possédant chacun 3 cathodes fixes pouvant accueillir des cibles rectangulaires (cf. figure 5). La distance des cathodes au plateau transportant le substrat est de 10 cm. Les cathodes sont alimentées par des générateurs en courant continu (DC). Cependant, elles peuvent être équipées d'une alimentation DC pulsée, venant en substitution de l'alimentation DC standard, dans le cas de dépôt de matériaux faiblement conducteurs ou pour des dépôts réalisés en mode réactif. Chaque emplacement de cible est délimité par des caches refroidis à l'eau permettant de confiner le plasma et éviter la contamination inter cible. Chaque cible est équipée d'un magnétron constitué d'aimants permanents.



Figure 5 : Photographie des cibles recouvertes de caches d'uniformité en cuivre.

Ce système comprend également un groupe de pompage pour chaque enceinte de dépôt et 2 PC (visualisation et contrôle). Ce système de dépôt a été implanté dans la salle blanche de Xenocs (Classe 1000) en janvier 2003.

Le système de pompage principal est une pompe turbo moléculaire. Ce système permet d'obtenir un vide résiduel inférieur à  $10^{-7}$  Torr. La pression de travail est réglée par le débit de gaz. La gamme de pression de travail utilisée est comprise entre 0,2 mTorr et 5 mTorr.

Le plateau porte-substrat est animé d'un mouvement linéaire selon l'axe x des cibles. L'entraînement du plateau se fait par un système de courroies et de poulies. La vitesse de passage du plateau face à la cible considérée détermine l'épaisseur déposée pour une puissance et une pression données. Afin de s'assurer de la bonne uniformité des épaisseurs de dépôt selon l'axe y (voir figure 5 pour l'orientation des axes), des masques d'uniformité sont positionnés devant les cibles. Pour obtenir le profil d'épaisseur désiré selon l'axe x, l'idée consiste à faire varier la vitesse linéaire du plateau au cours de son passage face à la cible (profil de vitesse).

### 1.2.3 Comparaison des machines de dépôt

La principale différence entre les deux machines de dépôts utilisées est leur géométrie. Quelques unes de leurs caractéristiques sont représentées dans le tableau 2.

<b>Caractéristique</b>	<b>MP800S</b>	<b>TOM</b>
Géométrie	Circulaire	Linéaire
Densités de puissances (W/cm <sup>2</sup> )	0,2 à 1,0	1,5 à 3,5
Pressions de travail (mTorr)	0,7 à 10,0	0,2 à 5,0

Tableau 2 : Comparaison des caractéristiques des moyens de dépôt du LCFIO (MP800S) et de Xenocs (TOM).

La différence de géométrie de ces deux machines de dépôt joue de façon significative sur le profil d'épaisseurs pouvant être réalisé (uniforme, gradient suivant 1D ou 2D, gradient à symétrie radiale) et la géométrie des optiques pouvant être déposées (planes, sphériques, asphérique).

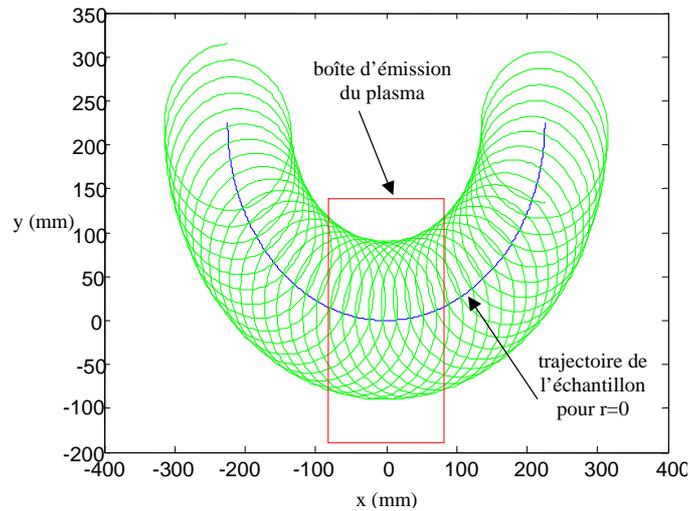


Figure 6 : Simulation de la trajectoire d'un échantillon au dessus d'une boîte d'émission de plasma de la MP800S, pour un rayon donné.

La nature même de la trajectoire de l'échantillon au dessus d'une cible de la MP800S (cf. figure 6) assure une bonne uniformité azimutale pour un même rayon [3]. De plus, nous pouvons constater sur la figure 7 un profil d'uniformité radiale avec une perte d'épaisseur de 4% sur un rayon de 50 mm, pour un dépôt réalisé avec une vitesse de passage de l'échantillon sur la cible constante. L'utilisation d'une variation de vitesse de passage de l'échantillon sur la cible sur la MP800S permet d'obtenir une uniformité de  $\pm 0,5\%$  sur un rayon de 50 mm (cf. figure 7).

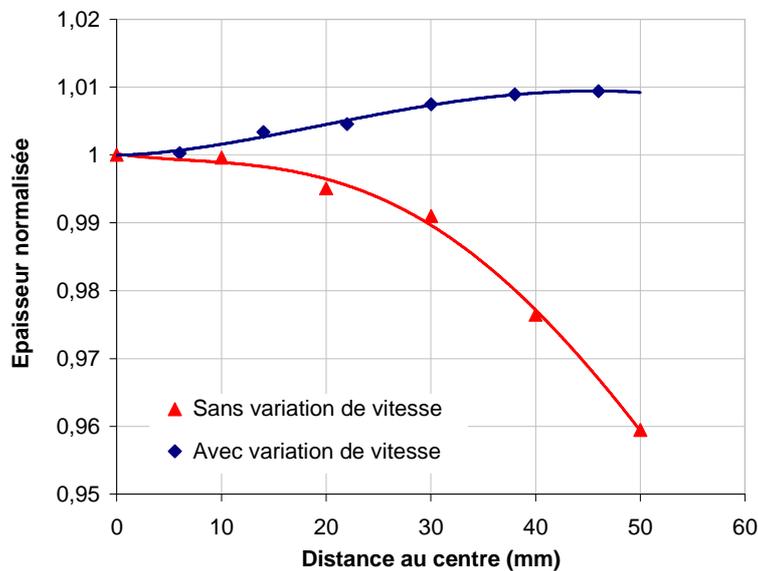


Figure 7 : Uniformité radiale d'une couche simple de molybdène déposée sur la MP800S.

Le défilement linéaire du plateau dans TOM permet d'obtenir une uniformité de  $\pm 0,49\%$  (valeur à  $3\sigma$ ) sur 230 mm selon l'axe x de la cible, et de  $\pm 0,43\%$  sur 180 mm selon l'axe y (cf. figure 8), pour un passage du plateau au dessus de la cible à vitesse constante et à l'aide d'un masque d'uniformité selon l'axe y.

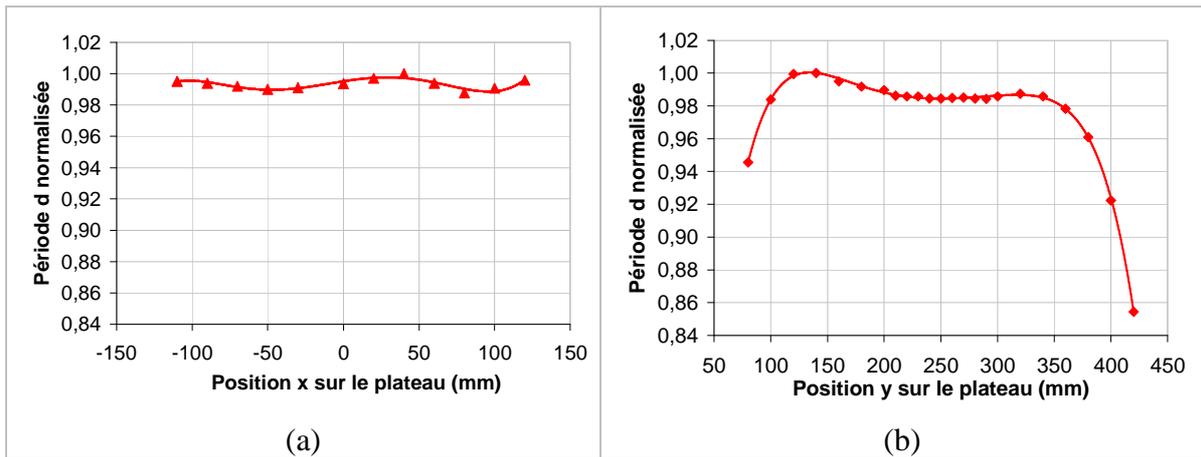


Figure 8 : Uniformité d'une multicouche Cr/Sc déposée sur TOM selon l'axe x (a) et selon l'axe y (b).

Compte tenu des différences sur l'uniformité des dépôts, la machine de dépôt de Xenocs (TOM) est mieux adaptée que la machine du LCFIO (MP800S) pour effectuer un dépôt d'épaisseur uniforme sur un substrat plan. Par contre, la MP800S est mieux adaptée pour effectuer un dépôt d'épaisseur uniforme sur un substrat concave, puisque le profil d'épaisseur pour une vitesse de passage constante de l'échantillon au-dessus la cible est plus favorable. De ce fait, la variation de vitesse à appliquer dans le cas d'un tel dépôt sur la MP800S serait moindre par rapport à celle à appliquer sur TOM. Dans la même logique, un dépôt d'épaisseur uniforme sur un substrat convexe semblerait plus simple à réaliser sur TOM que sur la MP800S.

Les épaisseurs déposées sur la MP800S sont constantes sur un même rayon de l'échantillon. De ce fait, la machine MP800S est très adaptée pour revêtir un substrat sphérique ou pour réaliser des gradients d'épaisseurs à géométrie radiale. Il serait par contre difficilement envisageable de revêtir une optique avec des profils d'épaisseur de dépôt très différents selon les deux axes du plan de la surface de l'optique avec la MP800S. En revanche, ce type de dépôt est plus facilement réalisable sur la machine de dépôt TOM. La géométrie de la machine de Xenocs (TOM) est donc la plus adaptée pour l'élaboration de dépôts dans le cadre de la fabrication d'optiques asphériques utilisées pour des applications dans le domaine de l'EPMA, qui seront présentées dans ce mémoire (cf. chapitre 4).

## 2. Moyens de simulation et de caractérisation des dépôts

Cette partie est consacrée à la simulation et à la caractérisation des systèmes multicouches. La simulation nous permet de définir la structure théorique de l'empilement multicouche et de prédire ses propriétés optiques (réflectivité). L'étude des systèmes multicouches par réflectométrie des rayons X en incidence rasante permet d'une part de vérifier que les épaisseurs déposées sont en bon accord avec les prédictions obtenues par simulation, et d'autre part d'estimer les imperfections de l'empilement afin de prédire de manière plus rigoureuse ses performances finales. Cependant, la mesure expérimentale de la réflectivité à l'énergie d'utilisation reste une méthode de caractérisation indispensable pour déterminer les performances optiques des multicouches.

### 2.1. Simulation

La simulation nous permet de définir la structure théorique de l'empilement multicouche la plus adéquate pour un angle et une énergie donnés, et de modéliser ses performances finales en termes de réflectivité. Elle nous permet aussi d'ajuster les courbes expérimentales de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et de réflectivité XUV à des courbes théoriques, afin de déduire différents paramètres structuraux des multicouches étudiées.

Le logiciel de simulation utilisé s'appelle IMD, et a été développé par David L. Windt [4]. Ce logiciel contient une base de données de constantes optiques théoriques et expérimentales pour plus de 150 matériaux, couvrant le spectre électromagnétique des rayons X à l'infrarouge lointain. Les différents paramètres ajustables utilisés pour définir la structure de la multicouche sont les suivants : le couple de matériaux, le nombre  $N$  de périodes, la période  $d$  de la multicouche, la proportion  $\Gamma$  du matériau 1 dans la période (épaisseur du 1<sup>er</sup> matériau divisé par la période), le matériau constituant le substrat, les rugosités interfaciales ( $\sigma_{RX}$ ). Tous ces paramètres sont accessibles dans la fenêtre structure de l'interface utilisateurs, représentée en figure 9.

La réflectivité est calculée par une méthode récurrente, considérant des couches homogènes avec des interfaces abruptes. L'amplitude totale réfléchie par une couche située au dessus d'une autre structure est déterminée par l'amplitude réfléchie à l'interface entre ces deux couches et par l'amplitude réfléchie de la structure sous-jacente. Cette dernière peut être calculée de façon récurrente en la subdivisant en une autre couche située au dessus de la structure restante, jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une couche au dessus du substrat. Le calcul de la formule récurrente, à partir des coefficients de réflexion de Fresnel, est décrit dans les références 3, 4 et 5.

Toutefois, la réflectivité des miroirs multicouches est très sensible aux imperfections des interfaces induite par la rugosité des couches ou l'interdiffusion des matériaux. Une manière de tenir compte de ces imperfections a été proposé par L. Nevot et al. [6] : pour une interface entre deux milieux homogènes, où la répartition de la hauteur est distribuée aléatoirement, la variation d'indice en profondeur peut être représentée par une fonction erreur [3]. Ils ont démontré que l'effet de cette variation d'indice était équivalent à multiplier la réflectivité théorique d'une interface par un facteur correctif exponentiel, équivalent au modèle de Debye-Waller, généralement utilisé pour traiter l'agitation thermique dans les cristaux.

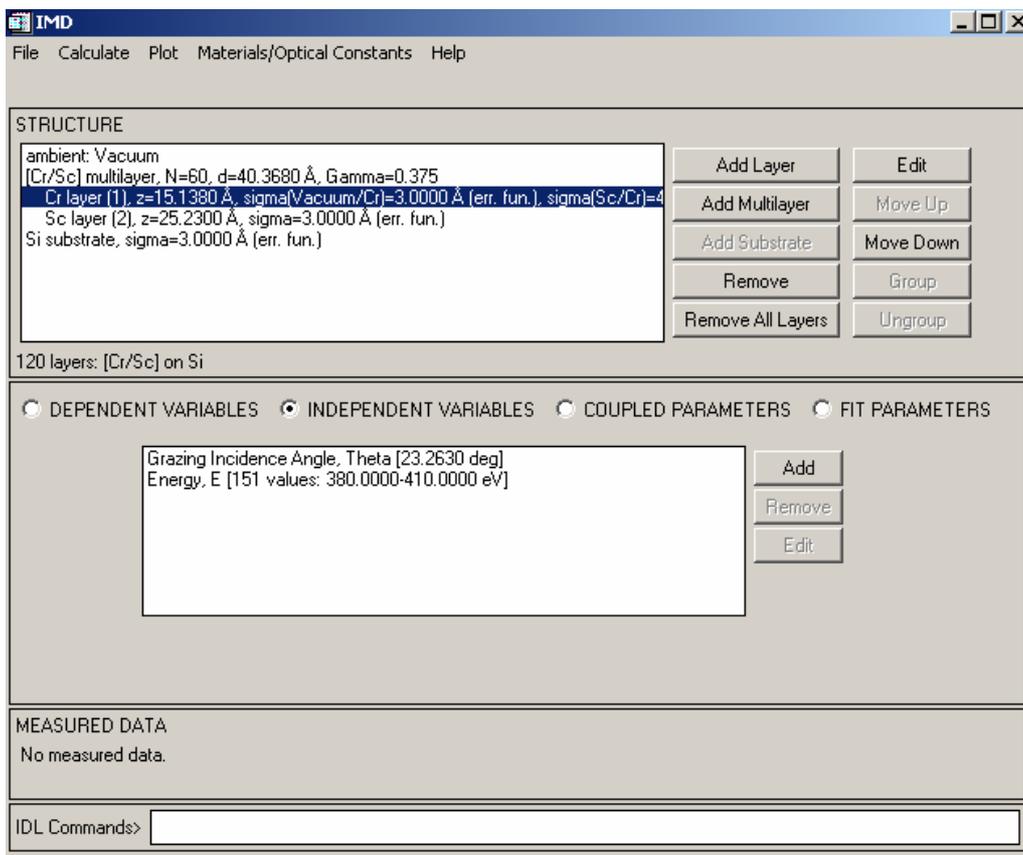


Figure 9 : Interface utilisateur du programme de simulation IMD.

Une fois que la structure de la multicouche est définie dans le programme de simulation, il suffit de définir les angles et énergies (ou longueurs d'onde) pour lesquels la multicouche est destinée à réfléchir, et de lancer le calcul. Un exemple de résultat est représenté en figure 10. Il est possible de faire varier chacun des paramètres définissant la structure de la multicouche, afin d'ajuster la position du pic de réflectivité à l'angle ou l'énergie souhaitée. De plus, la valeur de réflectivité d'une multicouche dépend de l'état de polarisation du rayonnement incident. Dans le logiciel IMD, la polarisation du rayonnement incident est définie de la manière suivante :  $f = -1$  pour une

polarisation p,  $f = 0$  pour une lumière non polarisée, et  $f = +1$  pour une polarisation s. Ainsi,  $f = 0,8$  correspond à une polarisation de 90% s.

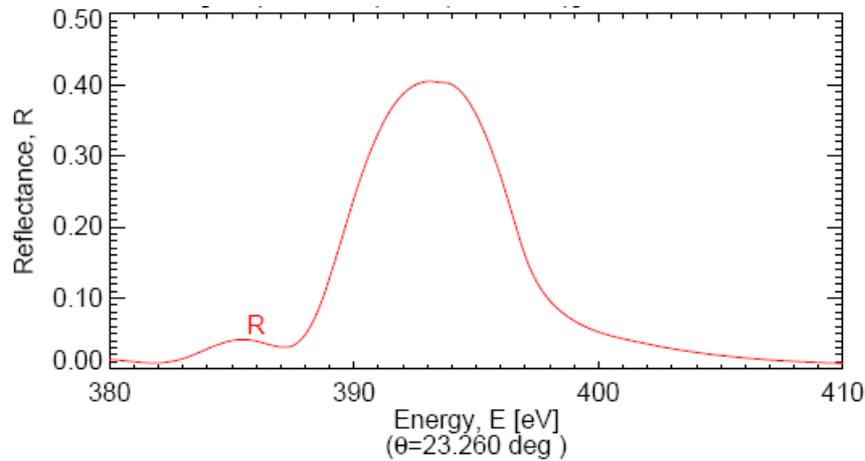


Figure 10 : Exemple de courbe de réflectivité obtenue par simulation IMD, pour une multicouche Cr/Sc de période  $d = 4,03$  nm, et un nombre de périodes  $N$  de 60.

Le logiciel IMD permet également de lire un fichier de données expérimentales afin d'ajuster les courbes de réflectivité expérimentales et calculées entre elles et de déduire différents paramètres structuraux de la multicouche étudiée. De tels ajustements ont été effectués au cours de ma thèse et seront présentés dans les parties concernées.

## 2.2. Réflectométrie des rayons X en incidence rasante

La réflectométrie des rayons X en incidence rasante permet de caractériser les couches minces ainsi que les miroirs multicouches. La période de l'empilement peut être calculée facilement à partir des courbes de réflectivité expérimentales mais des informations plus complètes sur les paramètres structuraux de la multicouche peuvent également être obtenues, à l'aide de la simulation et de l'ajustement des courbes.

Deux réflectomètres en incidence rasante ont été mis à ma disposition, l'un localisé au LCFIO (GRX1), l'autre chez Xenocs (Seifert). Leurs caractéristiques respectives seront décrites dans un premier temps, puis nous détaillerons ensuite l'analyse d'une courbe de réflectivité.

### 2.2.1 GRX1 : réflectomètre en incidence rasante du LCFIO

La figure 11 représente le schéma de principe du réflectomètre en incidence rasante du LCFIO [6].

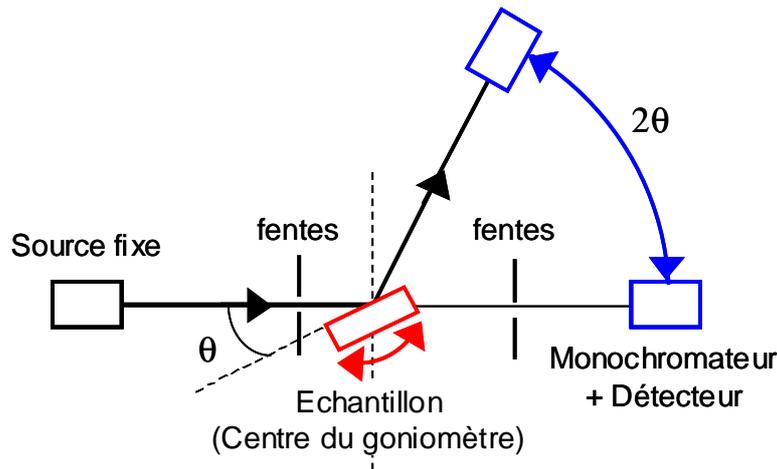


Figure 11 : Schéma de principe du réflectomètre X en incidence rasante du LCFIO (vue de dessus).

GRX1 est composé d'une source (tube à rayons X), d'un générateur, d'un goniomètre  $\theta/2\theta$ , d'un détecteur, d'un système de fentes et d'un porte échantillon. Pendant la mesure, la source est fixe et l'échantillon et le détecteur sont mobiles. Les axes de rotation de l'échantillon et du détecteur sont confondus. Le mouvement de l'échantillon et du détecteur sont couplés en  $\theta/2\theta$ .

La source est une anticathode de cuivre (de foyer linéaire  $0,1 \times 10$  mm) alimentée par un générateur haute tension délivrant une tension de 40 kV et une intensité de 25 mA.

Le détecteur est un compteur proportionnel à gaz (Argon/Méthane), équipé de filtres positionnés sur une roue, permettant de rester dans la région linéaire du compteur et d'avoir une dynamique de 6 ordres de grandeur. Le monochromateur en carbone graphite, placé après l'échantillon juste devant le détecteur, permet de sélectionner la raie  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,154$  nm,  $E = 8050,6$  eV) dans le spectre émis.

L'échantillon est maintenu par aspiration sur le porte-échantillon. L'alignement de la surface de l'échantillon avec le faisceau et le centre du goniomètre est réalisé à l'aide d'une lunette auto-collimatrice pré-réglée lors de l'alignement du système. La précision du réglage est de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ . La largeur de la fente d'entrée est de  $40 \mu\text{m}$ .

Pendant l'analyse, la surface de l'échantillon éclairée varie comme  $1/\sin(\theta)$ . Autour de l'angle critique, la surface éclairée est de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2$ . L'exploration angulaire est de  $\theta = 0^\circ$  à  $5,5^\circ$ . Le pas minimum est de 4 secondes d'arc ( $0,0011^\circ$ ), et la résolution angulaire est meilleure que  $0,005^\circ$ .

Un ordinateur de contrôle permet d'acquérir les courbes de réflectivité donnant l'intensité mesurée en fonction de l'angle du détecteur ( $2\theta$ ).

### 2.2.2 Seifert : réflectomètre en incidence rasante de Xenocs

L'appareil utilisé chez Xenocs est un réflectomètre SEIFERT XRD 3003TT. Il est composé d'un tube à rayons X (source), d'une alimentation électrique (générateur), d'un détecteur, d'un goniomètre  $\theta/\theta$ , d'un système de fentes et d'un porte-échantillon. Pendant la mesure l'échantillon reste fixe, la source et le détecteur faisant des mouvements symétriques. La figure 12 représente le schéma de principe de ce réflectomètre.

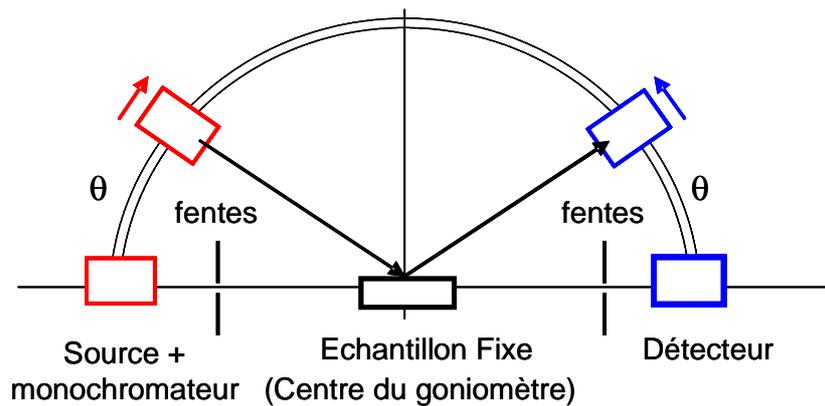


Figure 12 : Schéma de principe du réflectomètre X en incidence rasante de Xenocs (vue de côté).

La source est constituée d'une anode en cuivre d'une puissance maximale de 2200W, alimentée par un générateur délivrant une tension et une intensité de travail de 30 kV et de 20 mA respectivement.

Pour compter les photons X, l'appareil est muni d'un détecteur à scintillation à cristal NaI, équipé d'un absorbeur constitué de plaques d'Aluminium de différentes épaisseurs, utilisées pour ne pas saturer le détecteur et permettant d'avoir une dynamique de 6 ordres de grandeur. Pour le conditionnement du faisceau primaire, l'appareil dispose d'un monochromateur à double réflexion utilisant deux cristaux de germanium, placé avant l'échantillon, juste après la source.

Le porte échantillon est constitué d'une table X-Y-Z avec un déplacement en angle (appelé angle CHI). Les quatre axes sont motorisés et contrôlés par l'ordinateur. La taille du faisceau est conditionnée par l'utilisation d'un système de fentes placées après le monochromateur et devant le détecteur.

Pendant l'analyse, la surface éclairée de l'échantillon est de l'ordre de  $0,5 \text{ cm}^2$  autour de l'angle critique. L'exploration angulaire est de  $\theta = 0^\circ$  à  $70^\circ$ . Le pas minimum est de  $0,002^\circ$ , et la résolution angulaire est meilleure que  $0,005^\circ$ .

Un ordinateur de contrôle permet d'acquérir les courbes de réflectivité donnant l'intensité mesurée en fonction de l'angle du détecteur.

### 2.2.3 Analyse d'une courbe de réflectivité

La figure 13 montre une courbe expérimentale de réflectivité typique obtenue pour une multicouche Cr/Sc. Aux angles inférieurs à l'angle critique ( $\theta_c$ ), on observe un plateau de réflectivité dû à la réflexion totale du faisceau incident sur la surface de l'échantillon. La forme du plateau de réflexion totale est très sensible aux effets géométriques tels que l'alignement de l'échantillon ainsi qu'à sa possible déformation. On observe ensuite une série de pics principaux (pics de Bragg) qui sont séparés par N-2 pics secondaires (N étant le nombre de périodes de l'empilement). Ces pics secondaires ou franges de Kiessig correspondent à la réflexion associée à l'interférence entre l'interface empilement / substrat et empilement / air, et par conséquent à l'épaisseur totale de l'empilement.

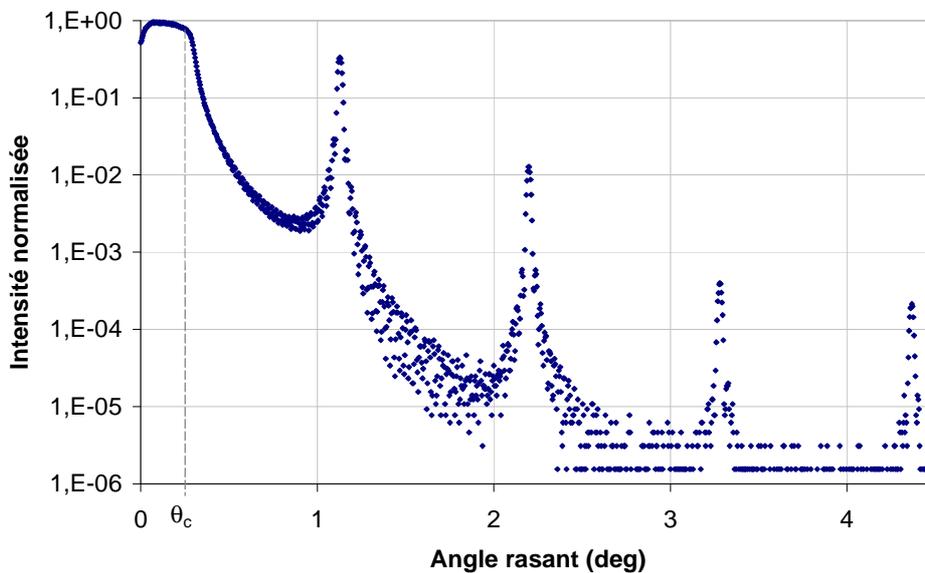


Figure 13 : Courbe de réflectivité des rayons X en incidence rasante d'une multicouche Cr/Sc.

L'interprétation d'une courbe expérimentale de réflectométrie des rayons X en incidence rasante s'effectue en plusieurs temps.

#### 2.2.3.1 Analyse qualitative

Tout d'abord, une analyse qualitative des courbes peut être réalisée. L'allure des courbes peut nous renseigner sur différents paramètres de l'empilement. Pour une multicouche à deux matériaux, un ordre de grandeur du rapport des deux matériaux peut être déterminé. En effet, si on considère que l'amplitude réfléchi par chaque interface est faible la réflectivité d'un empilement à deux matériaux s'écrit [5] :

$$R = 4R_{12} \sin^2(m\pi\Gamma) \quad (2.2)$$

où  $R_{12}$  est la réflectivité pour une période et  $\Gamma$  est le rapport d'un matériau à la période totale. Les pics d'ordre  $m$  tels que  $m = n / \Gamma$  (avec  $n$  entier) sont éteints. Par exemple si  $\Gamma = 0,5$  les ordres pairs seront éteints.

Une deuxième information peut également être déduite graphiquement : l'intensité des pics de Bragg est fortement reliée au contraste d'indice entre les deux matériaux mais aussi à la rugosité des interfaces. Une décroissance rapide de la réflectivité peut être le signe d'une forte rugosité aux interfaces. En effet, avec l'approximation de Debye et Waller l'intensité ( $R$ ) obtenue avec une rugosité  $\sigma_{RX}$  est reliée à l'intensité sans rugosité ( $R_{th}$ ) par la relation [4]:

$$R = R_{th} e^{-\left(\frac{2\pi n \sigma_{RX}}{d}\right)^2} \quad (2.3)$$

Par exemple, la figure 14 représente les courbes simulées de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour une multicouche Cr/Sc de 40 périodes pour différentes rugosités d'interface  $\sigma_{RX}$ . La période ( $d_0$ ) est de 4 nm. Nous constatons une diminution de l'intensité des pics de Bragg et une diminution de l'enveloppe de la courbe quand la rugosité augmente. Cette rugosité nous renseigne sur la qualité des interfaces de l'empilement.

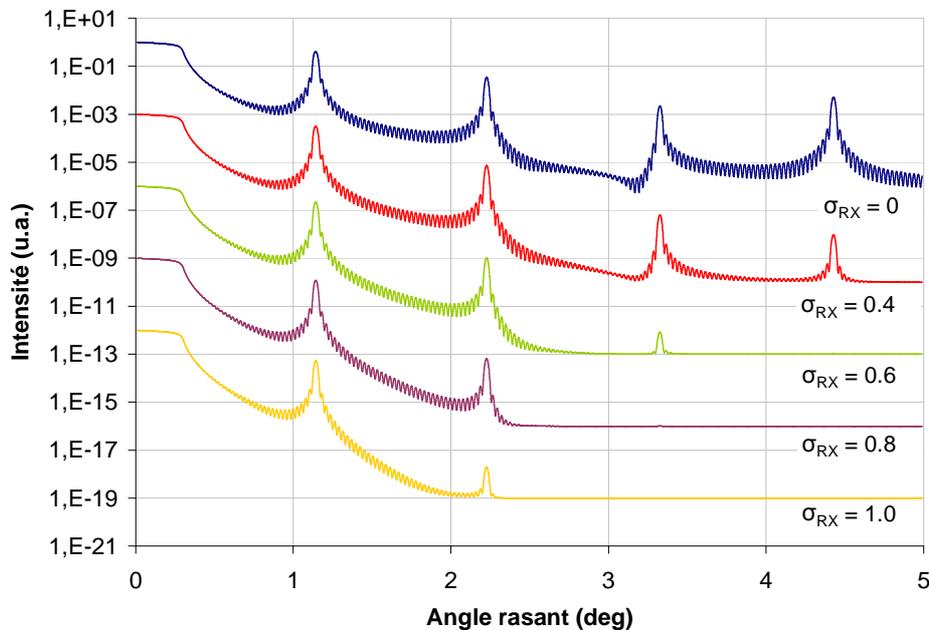


Figure 14 : Courbes simulées de réflectométrie des rayons X en incidence rasante d'une multicouche Cr/Sc de 40 périodes en fonction de la rugosité ( $\sigma_{RX}$ ) à chaque interface. Les courbes ont été décalées en ordonnée pour plus de lisibilité.

La réflectivité des multicouches est également affectée par les erreurs d'épaisseurs qui peuvent être dues à la variation des conditions de dépôt pendant la fabrication de l'empilement. Cette variation d'épaisseur peut être observée de trois manières sur les courbes de réflectivité en X rasants.

Premièrement, elle peut être aléatoire. Par exemple, la vitesse de passage de l'échantillon au cours des dépôts peut varier de manière aléatoire. Dans ce cas, l'intensité des pics de Bragg diminue et les pics s'élargissent. Par exemple, sur la figure 15 sont représentées les courbes de réflectométrie avec une variation aléatoire ( $d = d_0 \pm v$ ), où  $v$  varie de 0 à 0,1 nm.

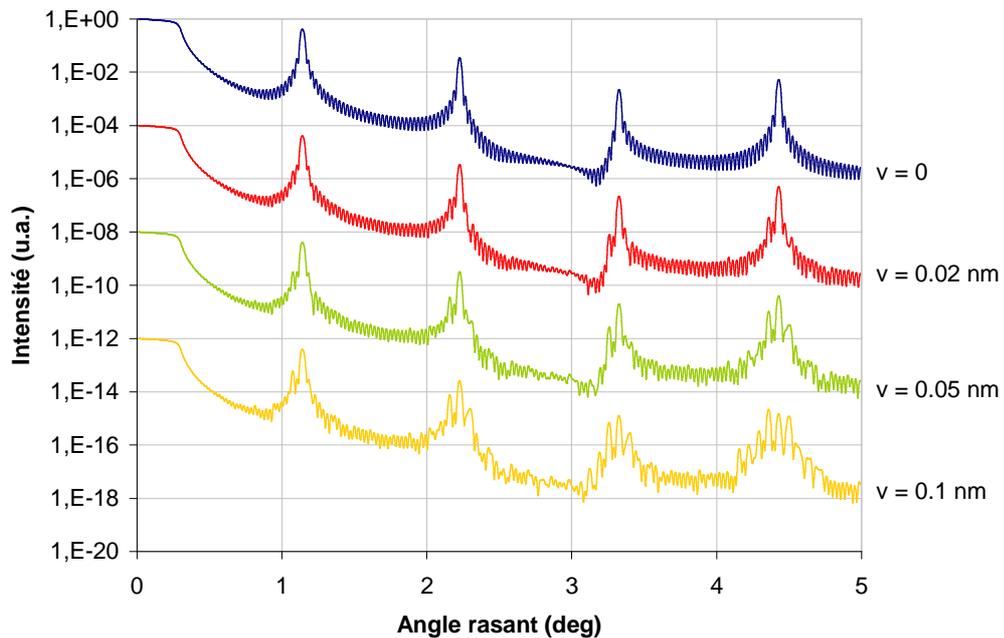


Figure 15 : Courbes simulées de réflectométrie des rayons X en incidence rasante d'une multicouche Cr/Sc de 40 périodes, avec une variation d'épaisseur aléatoire ( $v$ ) sur la période  $d$ .

La variation d'épaisseur dans l'empilement peut être continue. C'est le cas, par exemple, lors d'une dérive lente des conditions de dépôt telles que la température ou la pression. Ceci peut se produire surtout pour les procédés de dépôts durant plusieurs heures. Dans ce cas, la variation d'épaisseur peut être simulée par un gradient. Quatre courbes avec une variation linéaire d'épaisseur de pentes  $g$  différentes ( $d = d_0 + g \cdot i$  où  $i$  est le numéro de période) sont représentées sur la figure 16. On constate qu'une variation aléatoire dégrade plus vite la réflectivité qu'une variation continue d'épaisseur.

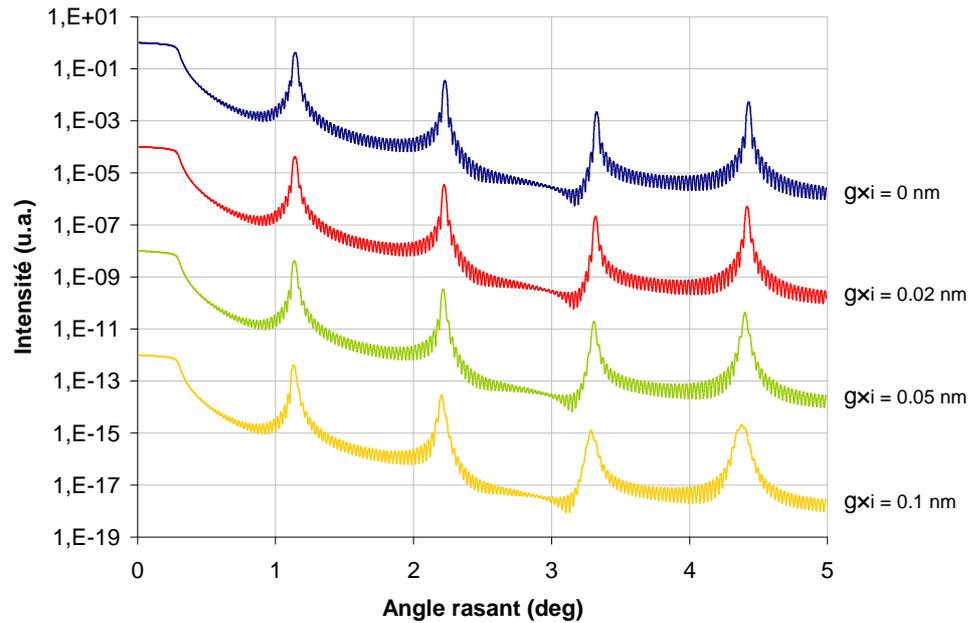


Figure 16 : Courbes simulées de réflectométrie des rayons X en incidence rasante d'une multicouche Cr/Sc de 40 périodes, avec une variation continue d'épaisseur. L'épaisseur varie linéairement (pente  $g$ ) dans l'empilement.

Enfin, la variation d'épaisseur peut être brutale, la pression ou la puissance appliquée sur les cibles pouvant passer d'une valeur à une autre. L'empilement est alors composé de deux empilements périodiques de périodes différentes. Ceci se traduit par un dédoublement des pics de Bragg.

Comme nous venons de le voir, l'intensité et la largeur des pics de Bragg en X rasants ( $\lambda = 0,154$  nm) sont de bons indicateurs de la qualité de l'empilement, mais ceci ne garantit pas une bonne réflectivité aux longueurs d'onde d'utilisation (XUV). En effet, les matériaux sont en général peu absorbants à  $\lambda = 0,154$  nm ( $E = 8050,6$  eV). La réflectivité à cette longueur d'onde est donc peu affectée par les imperfections aux interfaces ainsi que par les impuretés présentes dans les couches. De plus les constantes optiques des matériaux peuvent varier fortement entre  $\lambda = 0,154$  nm et la longueur d'onde d'utilisation. Une mesure sur rayonnement synchrotron à la longueur d'onde réelle d'utilisation est absolument indispensable.

### 2.2.3.2 Analyse quantitative

Dans un deuxième temps, une analyse quantitative des courbes peut être réalisée. La période moyenne de l'empilement peut être déduite de la position des différents pics de Bragg par l'intermédiaire de la loi de Bragg corrigée pour les petits angles qui s'exprime par :

$$m\lambda = 2d \sin\theta \sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2\theta}}, \text{ avec } \delta \ll 1 \text{ et } k \ll \delta, \quad (2.4)$$

où  $m$  est l'ordre du pic de Bragg,

$d$  la période,

$\theta$  l'angle rasant du pic de Bragg d'ordre  $m$ ,

et  $\tilde{n} = 1 - \delta + i^*k$  ( $\tilde{n}$  étant l'indice complexe moyen de l'empilement, avec  $k$  le coefficient d'absorption et  $(1 - \delta)$  la partie réelle de l'indice).

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour calculer l'épaisseur de l'empilement.

- *Méthode 1 : Equation linéaire*

En élevant au carré la formule de Bragg modifiée on obtient :

$$\sin^2\theta = \frac{m^2 \times \lambda^2}{4d^2} + \sin^2\theta_c, \text{ avec } \sin\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (2.5)$$

En traçant la droite  $\sin^2\theta$  en fonction de  $m^2$  on obtient la période et l'angle critique  $\theta_c$  :

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad \text{et} \quad \theta_c = \sqrt{\arcsin(b)},$$

avec  $a$  la pente de la droite et  $b$  l'ordonnée à l'origine.

- *Méthode 2 : méthode de Henke [7]*

A partir de l'équation 2.4, nous pouvons écrire la loi de Bragg de la manière suivante :

$$\frac{2 \sin \theta}{m\lambda} = \frac{1}{d} \left( 1 - \frac{2\delta}{\sin^2\theta} \right)^{-1/2} \quad (2.6)$$

En effectuant un développement limité de  $\left( 1 - \frac{2\delta}{\sin^2\theta} \right)^{-1/2}$  lorsque  $\frac{2\delta}{\sin^2\theta}$  tend vers 0, nous pouvons approximer  $\left( 1 - \frac{2\delta}{\sin^2\theta} \right)^{-1/2}$  à  $\left( 1 + \frac{2\delta}{\sin^2\theta} \right)$ . De ce fait, l'équation 2.6 devient :

$$\frac{2 \sin \theta}{m\lambda} = \frac{1}{d} \left( 1 + \frac{2\delta}{\sin^2\theta} \right)^c \quad (2.7)$$

<sup>c</sup> L'équation 47 de la référence [7] est erronée :  $d$  et  $d_x$  sont inversés.

En traçant la droite  $\frac{2 \sin \theta}{m\lambda}$  en fonction de  $\frac{1}{\sin^2 \theta}$ , on obtient :

$$a = \frac{\delta}{d} \quad \text{et} \quad b = \frac{1}{d},$$

avec  $a$  la pente de la droite et  $b$  l'ordonnée à l'origine.

Ces méthodes permettent de déterminer  $d$  et  $\delta=1-n$  avec une bonne précision, à condition de connaître très précisément les positions angulaires de chaque pic (à mieux que  $0,01^\circ$  en  $2\theta$ ).

En fonction de la méthode utilisée, les périodes calculées et les angles critiques peuvent être différents. Les résultats dépendent également du nombre de pics de Bragg utilisés et de l'ordre de ces pics. Il est intéressant de croiser les données issues de ces méthodes afin de mieux évaluer la validité de chaque méthode et du résultat obtenu. Par exemple, le tableau 3 représente les valeurs de périodes calculées par les deux méthodes décrites au paragraphe précédent, pour trois systèmes multicouches différents. Les périodes calculées diffèrent faiblement avec la méthode utilisée : un écart maximum de 0,01 nm est observé.

Multicouche	Méthode 1	Méthode 2
(Mo/B <sub>4</sub> C)×30	d = 8,96 nm	d = 8,95 nm
(Cr/Sc)×60	d = 4,10 nm	d = 4,09 nm
(W/Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> )×75	d = 2,95 nm	d = 2,95 nm

Tableau 3 : Périodes calculées par deux méthodes différentes, pour trois systèmes multicouches.

De plus, une série de 6 mesures effectuées sur un même échantillon et ceci sur les deux réflectomètres (LCFIO et Xenocs) nous ont permis d'estimer les barres d'erreur sur les périodes calculées. Pour les deux réflectomètres nous obtenons des barres d'incertitude de  $\pm 0,1\%$  (pic-vallée).

### 2.2.3.3 Ajustement des courbes de réflectivité

Dans un troisième temps, l'échantillon peut être caractérisé en ajustant la courbe expérimentale à la courbe théorique par simulation avec le logiciel IMD. Cet ajustement permet de déterminer les rugosités interfaciales en plus de la période. Un exemple est donné en figure 17 pour une multicouche Cr/Sc de 60 périodes. Les différents paramètres ajustés sont présentés dans le tableau 4.

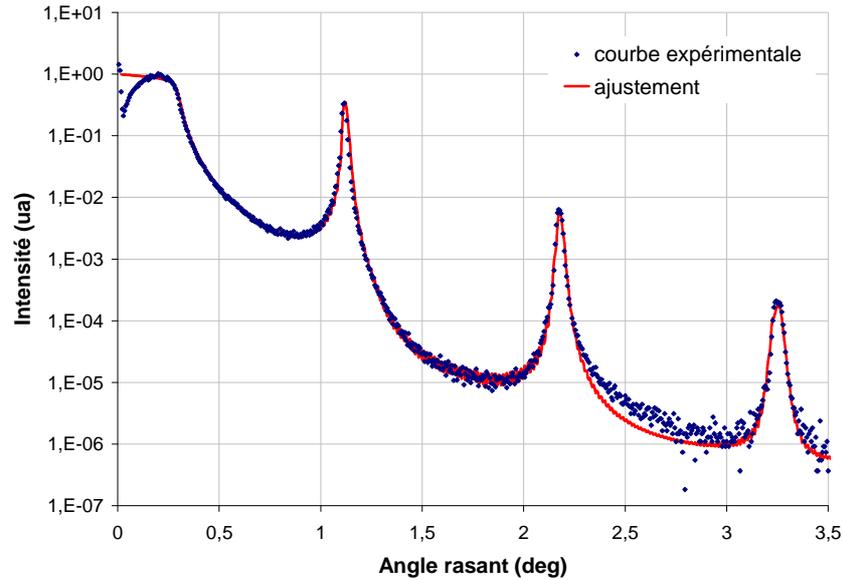


Figure 17 : Courbe expérimentale de réflectométrie des rayons X en incidence rasante d'une multicouche (Cr/Sc) $\times$ 60. La courbe théorique a été ajustée avec les paramètres du tableau 4.

Ambiant : vacuum	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> layer : z=0.6nm, $\sigma(\text{vacuum/Cr}_2\text{O}_3)=0.6\text{nm}$	
[Cr/Sc] multilayer : N=60, graded-d	
Cr layer :	z=0.656xz[Sc]nm, $\sigma(\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr})=0.6\text{nm}$ , $\sigma(\text{Sc/Cr})=0.5\text{nm}$
Sc layer :	z=2.445+0.01*i+0.00*i <sup>2</sup> =2.446 to 2.505nm, $\sigma(\text{Cr/Sc})=0.35\text{nm}$
Si substrate, $\sigma=0.3\text{nm}$	

Tableau 4 : Structure de l'empilement obtenu par ajustement à la courbe expérimentale.

L'ajustement des courbes simulées et expérimentales est imparfait au niveau du plateau de réflexion totale, à cause des effets de taille du substrat. De ce fait, la normalisation de la courbe expérimentale par rapport au plateau de réflectivité totale peut fausser les données. La détermination des rugosités dépend fortement de cette normalisation et par conséquent est très sensible à l'alignement et à la taille de l'échantillon.

Si l'on introduit les paramètres extraits de ce type d'ajustement dans le calcul théorique de la réflectivité à l'énergie d'utilisation, on peut déduire un ordre de grandeur de la réflectivité, mais la mesure de la réflectivité des miroirs interférentiels multicouches à la l'énergie d'utilisation reste la caractérisation indispensable pour déterminer les performances optiques des multicouches.

### 2.3. Réflectométrie XUV

La réflectométrie XUV est la méthode de caractérisation indispensable pour évaluer les performances des miroirs multicouches. Elle permet de déterminer les propriétés des multicouches à l'énergie (ou à la longueur d'onde) d'utilisation et sous des angles d'incidence proches des angles sous lesquels seront utilisés les miroirs dans les différentes applications. En effet, les performances d'un miroir multicouche sont liées aux épaisseurs des différentes couches, à la qualité des interfaces mais surtout aux indices des matériaux à l'énergie d'utilisation.

Plusieurs sources XUV peuvent être employées pour effectuer ces mesures. Dans cette thèse toutes les mesures de réflectivité ont été réalisées avec le rayonnement synchrotron sur deux lignes différentes : la ligne BEAR (Bending magnet for Emission, Absorption and Reflectivity) du rayonnement synchrotron d'ELETTRA (Trieste, Italie) et la ligne 6.3.2. « Calibration and standards » du rayonnement synchrotron de l'ALS (Advanced Light source, Berkeley, Etats-Unis).

Le rayonnement synchrotron est une lumière émise par des électrons relativistes, qui tournent dans un anneau de stockage. Il est obtenu par des dispositifs magnétiques qui courbent la trajectoire des électrons ou les font osciller, et ils perdent alors de l'énergie sous forme de lumière. Les dispositifs magnétiques utilisés sont soit des aimants de courbures, soit des onduleurs (succession d'aimants alternés). Le rayonnement synchrotron est ensuite dirigé, sélectionné et conditionné par des systèmes optiques qui constituent des « lignes de lumières » vers les stations expérimentales.

Les deux synchrotrons que nous avons utilisés sont de troisième génération. Le spectre émis est continu sur une large gamme de longueurs d'onde (des ondes millimétriques au rayon X) et a un flux intense.

#### 2.3.1 Description des lignes de mesure avec le rayonnement synchrotron

Les deux lignes de mesure décrites ci-dessus sont situées sur un aimant de courbure. Les principales caractéristiques de ces lignes sont regroupées dans le tableau 5.

	BEAR@Elettra [8, 9]	6.3.2.@ALS [10]
Energie des électrons	2 GeV	1,9 GeV
Courant des électrons	300 mA	400 mA
Brillance en sortie d'aimants de courbures (photons/s/mm <sup>2</sup> /mrad <sup>2</sup> /0.1%bw)	~10 <sup>14</sup>	~10 <sup>15</sup>
Gamme spectrale	5 à 1600 eV	25 à 1300 eV

Tableau 5 : Caractéristiques principales des lignes BEAR et 6.3.2. des rayonnements synchrotrons d'Elettra (Trieste, Italie) et de l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

Afin de couvrir ces gammes d'énergies avec une résolution spectrale élevée, les lignes BEAR et 6.3.2. sont équipées de différents monochromateurs. Les caractéristiques de ces monochromateurs sont détaillées dans le tableau 6.

	BEAR@Elettra [8, 9]			6.3.2.@ALS [10]		
Monochromateur	GNIM	G1200	G1800	G1	G2	G3
Nombre de ligne/mm	1200	1200	1800	300	600	1200
Incidence	normale	rasante	rasante	rasante	rasante	rasante
Gamme spectrale (eV)	5-45	40-800	800-1600	50-200	100-500	200-1000

Tableau 6 : Caractéristiques principales des monochromateurs utilisés sur les lignes BEAR et 6.3.2.

Les monochromateurs utilisés au cours de cette thèse sont G1200 pour la ligne BEAR et G2 pour la ligne 6.3.2. Le flux obtenu après G1200 est de  $5 \times 10^{10}$  photons par seconde à 100 eV avec une résolution  $\Delta E/E$  de 3000. Le flux obtenu après G2 est de  $10^{11}$  photons par seconde à 100 eV avec une résolution  $\Delta E/E$  de 5000. Les mesures du flux en fonction de l'énergie pour les deux lignes sont représentées en figure 18 [9, 10].

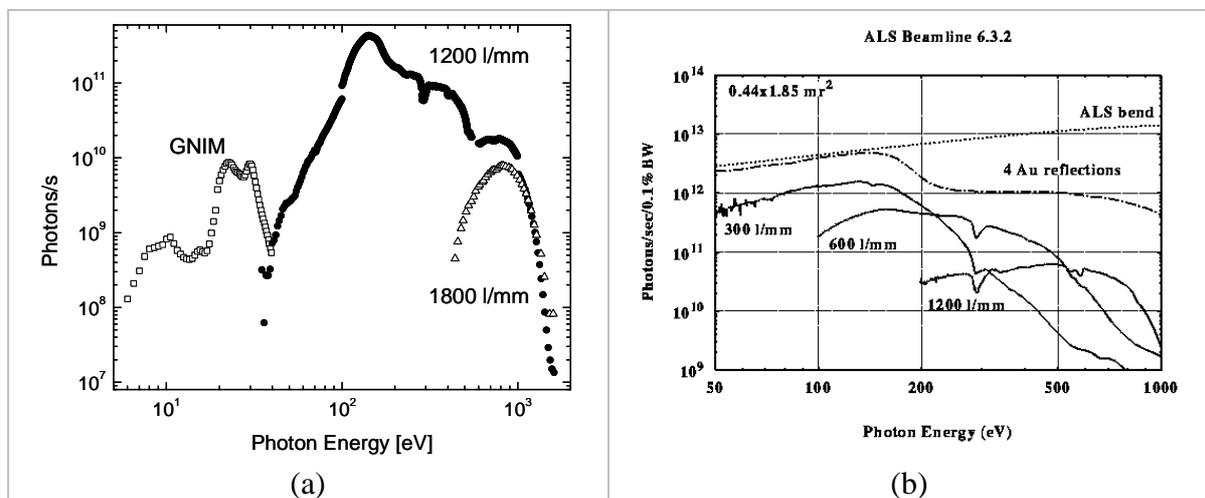


Figure 18 : Flux mesuré en fonction de l'énergie, pour la ligne BEAR (a) et pour la ligne 6.3.2. (b).

Pour les deux lignes de mesure, le flux incident est mesuré à l'aide de photodiodes en silicium, chacune étant reliée à un picoampèremètre. Sur la ligne BEAR, des filtres en silicium et/ou en aluminium (0,4  $\mu\text{m}$  et 0,2  $\mu\text{m}$ ) peuvent être intercalés pour atténuer la contribution des harmoniques élevées des monochromateurs en incidence rasante pour des énergies inférieures à 100 eV. Sur la ligne 6.3.2., une pureté spectrale élevée est obtenue (99,75%) en utilisant une combinaison de filtres et un suppresseur d'ordre (système composé de trois miroirs en incidence rasante [10]).

La figure 19 (a) représente le schéma de la chambre de mesure de la ligne BEAR, avec les mouvements de rotation et de translation possibles pour le support de l'échantillon (manipulator) et des détecteurs (analyser) [11]. La figure 19 (b) représente une photo de la chambre de mesure de la ligne 6.3.2.

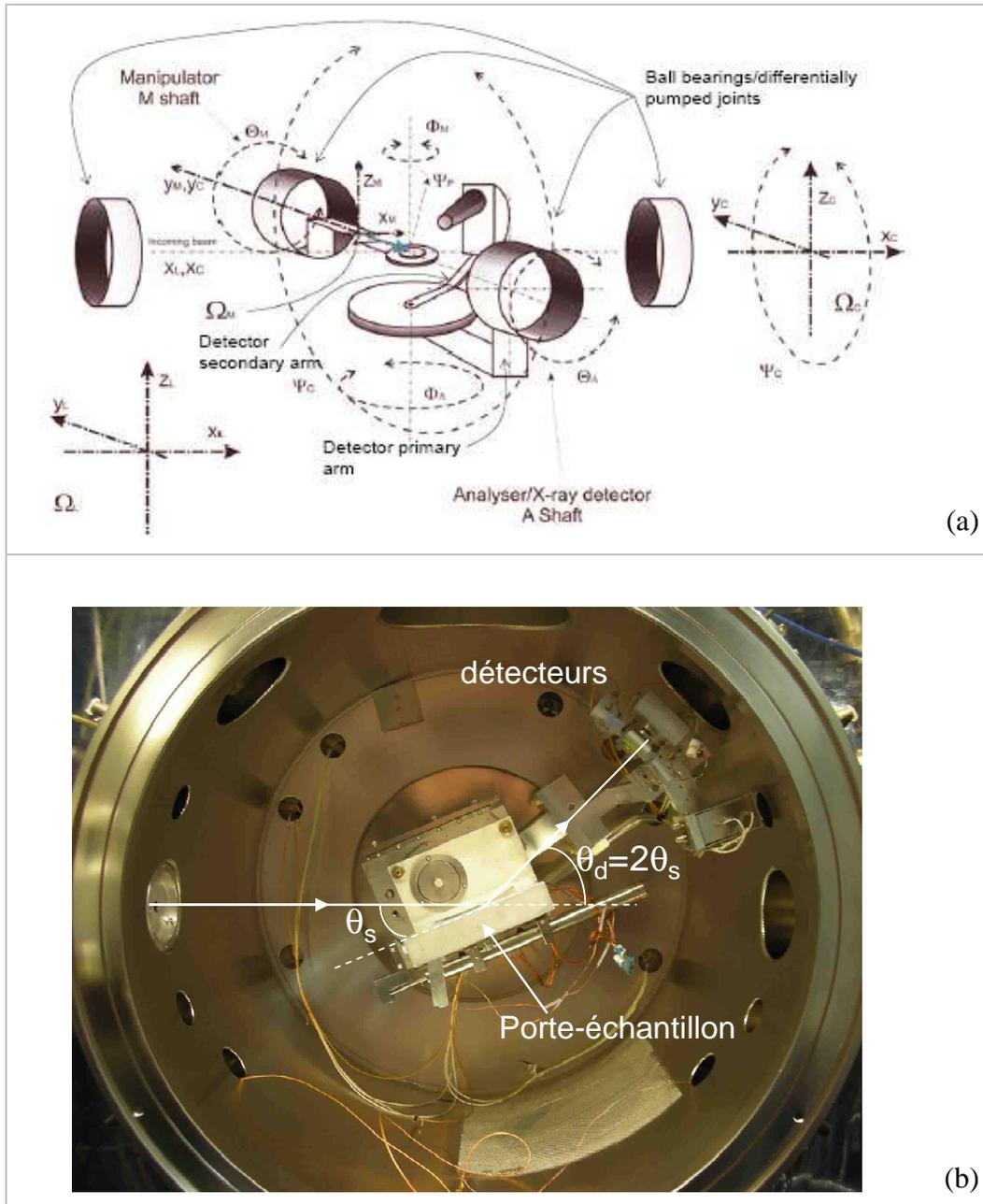


Figure 19 : (a) Schéma de la chambre de mesure de la ligne BEAR à Elettra (Trieste). (b) Photo de la chambre de mesure de la ligne 6.3.2 à l'ALS (Berkeley).

Les courses et résolutions des différents degrés de liberté possibles sur les deux lignes de mesure sont regroupées dans le tableau 7.

	BEAR@Elettra [8]		6.3.2.@ALS [12]	
	Course	Résolution	Course	Résolution
Rotation détecteur	$\Theta_A = 360^\circ$	$0,001^\circ$	$\theta_d = \pm 180^\circ$	$0,002^\circ$
Rotation détecteur	$\Phi_A = 220^\circ$	$0,01^\circ$	-	-
Rotation de la chambre	$\Psi_c = 100^\circ$	$0,1^\circ$	-	-
Translation échantillon x	15 mm	$1 \mu\text{m}$	100 mm	$1 \mu\text{m}$
Translation échantillon y	15 mm	$1 \mu\text{m}$	100 mm	$1 \mu\text{m}$
Translation échantillon z	15 mm	$1 \mu\text{m}$	20 mm	$1 \mu\text{m}$
Rotation échantillon	$\Theta_m = 360^\circ$	$0,001^\circ$	$\theta_s = \pm 90^\circ$	$0,002^\circ$
Rotation azimutal échantillon	$\Phi_m = 200^\circ$	$0,01^\circ$	-	-
Précession manipulateur	$\Psi_p = 3^\circ$	$0,01^\circ$	tilt = $\pm 1^\circ$	-

Tableau 7 : Courses et résolutions des différents degrés de liberté des goniomètres des chambres de mesure des lignes BEAR et 6.3.2.

Le goniomètre de la ligne de mesure BEAR compte 9 degrés de liberté alors que celui de la ligne 6.3.2. en compte 6. La taille maximale d'un échantillon pouvant être mesuré sur la ligne BEAR est de  $\varnothing = 20$  mm, alors qu'elle est de  $\varnothing = 200$  mm sur la ligne 6.3.2. La taille du faisceau incident sur l'échantillon est de  $(10 \times 100) \mu\text{m}^2$  sur la ligne BEAR et de  $(10 \times 300) \mu\text{m}^2$  sur la ligne 6.3.2.

Sur la ligne BEAR, la sélection de la partie centrale du faisceau à l'aide d'une fente permet d'obtenir une polarisation rectiligne (S). Toutes les mesures effectuées pendant cette thèse ont été réalisées avec une fente de polarisation de 2 mm. La chambre peut tourner entièrement autour de l'axe optique. Ceci permet de changer de polarisation par simple rotation de la chambre. Cette polarisation a été estimée à 80 % S à  $E = 392,4$  eV, en mesurant la réflectivité d'une multicouche Cr/Sc pour les deux positions de la chambre d'analyse.

Sur la ligne 6.3.2., la polarisation du faisceau est rectiligne et a été estimée à 90% S grâce à des mesures effectuées par E. Gullikson, le responsable de la ligne.

### 2.3.2 Mesure de la réflectivité

La mesure de réflectivité s'effectue en deux temps. On mesure d'abord le courant correspondant au faisceau direct incident ( $I_{d1}$ ) et le courant des électrons dans l'anneau ( $I_{dRing}$ ). Puis l'échantillon est placé dans le faisceau et nous enregistrons le faisceau réfléchi ( $I_{r1}$ ) ainsi que le courant des électrons dans l'anneau ( $I_{rRing}$ ). La réflectivité absolue est calculée par le rapport des deux courants du faisceau direct et réfléchi normalisés au courant des électrons dans l'anneau.

$$R = \frac{\frac{I_{r1} - I_{rb1}}{I_{rRing}}}{\frac{I_{d1} - I_{db1}}{I_{dRing}}} \quad (2.8)$$

- où  $I_{r1}$  est le courant sur la diode de mesure correspondant au faisceau réfléchi ;  
 $I_{rRing}$  est le courant des électrons dans l'anneau correspondant au faisceau réfléchi ;  
 $I_b$  est le bruit de fond moyen sur chaque instrument dépendant du calibre de l'instrument lors de la mesure ;  
 $I_{d1}$  est le courant sur la diode de mesure correspondant au faisceau direct ;  
 $I_{dRing}$  est le courant des électrons dans l'anneau correspondant au faisceau direct.

La mesure de réflectivité peut s'effectuer à énergie constante en faisant varier l'angle, ou à angle constant en faisant varier l'énergie. Pour la plupart des mesures de réflectivité XUV décrites dans cette thèse, nous avons d'abord commencé par effectuer une mesure à énergie constante (celle de l'application), afin de déterminer l'angle auquel la multicouche réfléchit le mieux, puis nous avons réalisé une seconde mesure à angle constant, l'angle choisi étant l'angle déterminé par la première mesure.

La précision en énergie est de l'ordre 0,125% ( $\Delta E = 0,5$  eV à  $E = 400$  eV) sur la ligne BEAR, et de 0,012% (à  $E = 100$  eV) sur la ligne 6.3.2. La précision sur la réflectivité a été estimée à  $\Delta R/R \approx 0,5\%$  sur la ligne BEAR, alors qu'elle est de l'ordre de  $\Delta R/R \approx 0,2\%$  sur la ligne 6.3.2. La précision angulaire est de  $\pm 0,1^\circ$  sur la ligne BEAR, et de  $\pm 0,02^\circ$  sur la ligne 6.3.2. D'après des simulations effectuées avec le logiciel IMD, un décalage en angle de  $0,1^\circ$  pour une énergie donnée engendrerait un décalage en énergie de l'ordre de 1 eV sur le pic de réflectivité.

En résumé, la méthodologie employée au cours de ces travaux de thèse est la suivante. Dans un premier temps, elle consiste à définir les spécifications des multicouches à déposer par le biais de la simulation. Puis, après avoir élaboré les empilements ainsi spécifiés, la réflectométrie des rayons X en incidence rasante nous permet de les caractériser et de vérifier que les épaisseurs déposées sont conformes aux valeurs visées d'une part, et, d'autre part, en ajustant les courbes expérimentales et calculées par simulation, il nous est possible de déduire d'autres paramètres structuraux des multicouches tels que les rugosités interfaciales  $\sigma_{RX}$ . A l'aide des paramètres déduits de ces ajustements, nous pouvons prédire les performances des empilements à l'énergie d'utilisation. Finalement, il nous est indispensable de caractériser ces multicouches par réflectométrie XUV, afin de vérifier leurs performances finales, mais aussi de comparer les pouvoir réflecteurs avec ceux

simulés à l'aide des résultats ajustés des courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante. Ce dernier aspect est très important car il pourrait nous permettre d'avoir un point de vue prédictif plus réaliste sur les performances finales des multicouches, et de ce fait nous permettrait éventuellement de nous affranchir des mesures de réflectométrie XUV.

D'autres méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser certaines couches et / ou multicouches, telles que la microscopie à force atomique (AFM), l'ellipsométrie, ou encore la spectroscopie de photoélectrons : X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Ces méthodes de caractérisation seront décrites dans les parties concernées.

## Figures du chapitre 2

---

Figure 1 : Photographie du système de dépôt MP800S.....	33
Figure 2 : Photographie des cibles.....	34
Figure 3 : Schéma de principe du bâti de pulvérisation. ....	35
Figure 4 : Photographie du système de dépôt TOM.....	36
Figure 5 : Photographie des cibles recouvertes de caches d'uniformité en cuivre.....	36
Figure 6 : Simulation de la trajectoire d'un échantillon au dessus d'une boîte d'émission de plasma de la MP800S, pour un rayon donné.....	38
Figure 7 : Uniformité radiale d'une couche simple de molybdène déposée sur la MP800S.....	38
Figure 8 : Uniformité d'une multicouche Cr/Sc déposée sur TOM selon l'axe x (a) et selon l'axe y (b).....	39
Figure 9 : Interface utilisateur du programme de simulation IMD.....	41
Figure 10 : Exemple de courbe de réflectivité obtenue par simulation IMD. ....	42
Figure 11 : Schéma de principe du réflectomètre X en incidence rasante du LCFIO (vue de dessus).....	43
Figure 12 : Schéma de principe du réflectomètre X en incidence rasante de Xenocs (vue de coté).....	44
Figure 13 : Courbe de réflectivité des rayons X en incidence rasante d'une multicouche Cr/Sc.....	45
Figure 14 : Courbes simulées de réflectométrie des rayons X en incidence rasante d'une multicouche Cr/Sc de 40 périodes en fonction de la rugosité ( $\sigma_{RX}$ ) à chaque interface. Les courbes ont été décalées en ordonnée pour plus de lisibilité. ....	46
Figure 15 : Courbes simulées de réflectométrie des rayons X en incidence rasante d'une multicouche Cr/Sc de 40 périodes, avec une variation d'épaisseur aléatoire ( $v$ ) sur la période $d$ . ....	47
Figure 16 : Courbes simulées de réflectométrie des rayons X en incidence rasante d'une multicouche Cr/Sc de 40 périodes, avec une variation continue d'épaisseur. L'épaisseur varie linéairement (pente $g$ ) dans l'empilement.....	48
Figure 17 : Courbe expérimentale de réflectométrie des rayons X en incidence rasante d'une multicouche (Cr/Sc) $\times$ 60. La courbe théorique a été ajustée avec les paramètres du tableau 4.....	51
Figure 18 : Flux mesuré en fonction de l'énergie, pour la ligne BEAR (a) et pour la ligne 6.3.2. (b).....	53
Figure 19 : (a) Schéma de la chambre de mesure de la ligne BEAR à Elettra (Trieste). (b) Photo de la chambre de mesure de la ligne 6.3.2 à l'ALS (Berkeley).....	54

---

## Références du chapitre 2

---

- [1] H. Klostermann, F. Fietzke, O. Zywitzki and K. Goedicke, « High-Density Pulsed Plasmas for the Deposition of Hard Coatings on Three-Dimensional Substrates », Proc. SVC **45**, 402 (2002)
  - [2] C. Montcalm *et al.* « Multilayer reflective coatings for extreme-ultraviolet lithography » Proc. SPIE **3331**, 42-50 (1998).
  - [3] J. Gautier, « Etude et élaboration de revêtements multicouches pour l'optique extrême UV dans la gamme spectrale 30-50 nm », Thèse de l'Université Paris Sud, 2005.
  - [4] D. L. Windt, « IMD - Software for modeling the optical properties of multilayer films », Comput. Phys. **12**, 360 (1998).
  - [5] E. Spiller, Soft X-Ray Optics (SPIE, Bellingham, Wash 1994).
  - [6] L. Nevot *et al.* « Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry », Phys Appl **23** 1675-1686 (1988).
  - [7] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. Kerner, A. L. Oren, and R. L. Blake, « Design and Characterization of X-Ray Analyzers for the 50-1000 eV Region », J. of X-Ray Sci. and Technol. **2**(1), 17-80 (1990).
  - [8] S. Nannarone *et al.* « The BEAR Beamline at Elettra », AIP Conference Proceedings **708**, 450-453 (2004).
  - [9] F. Borgatti *et al.* « The new BEAR beamline : a short presentation », Elettra news **47** (2003), <http://www.elettra.trieste.it/science/elettranews/volume47/en117.html>.
  - [10] <http://www-cxro.lbl.gov/als6.3.2/>
  - [11] L. Pasquali *et al.* « The UHV Experimental Chamber For Optical Measurements (Reflectivity and absorption) and Angle Resolved Photoemission of the Bear Beamline at ELETTRA » AIP Conference Proceedings **705**, 1142-1145 (2004).
  - [12] E. Gullikson, « High-Precision EUV Calibration and Standards - Beamline 6.3.2. » ALS, Berkeley Lab.
-



# Chapitre 3 : Etude de différents couples de matériaux pour $180 < E < 530$ eV

---

La fabrication de composants et de systèmes optiques pour les applications dans le domaine de l'analyse X ( $180 \text{ eV} \leq E \leq 530 \text{ eV}$ ) nécessite la maîtrise de plusieurs procédés. Parmi ces procédés, l'élaboration de réflecteurs constitués de revêtements multicouches a une influence majeure sur les performances du produit final. Pour un produit donné, la maîtrise de l'élaboration de ces revêtements passe par l'étude théorique des propriétés physiques de nouveaux couples de matériaux, puis par le développement et l'optimisation des procédés de dépôt associés. C'est dans ce contexte que se situent les présents développements, dont l'objectif est la mise au point de multicouches réfléchissantes pour des applications dans le domaine de l'EPMA (cf. Chapitre 1).

Les propriétés optiques des multicouches réfléchissantes ne sont pas les seuls critères à prendre en compte, étant donné que ces multicouches sont vouées à être industrialisées. La stabilité de ces empilements est ainsi un aspect très important. Compte tenu du fait que les miroirs multicouches sont des empilements de deux matériaux de faible épaisseur, ils sont fortement soumis au phénomène d'interdiffusion aux interfaces. Ce phénomène réduit alors le contraste d'indice entre les deux matériaux et peut donc altérer de façon non négligeable les propriétés réfléchissantes des multicouches. De plus, il peut se former aux interfaces un composé de densité différente, ce qui peut modifier la période de la multicouche et induire un décalage sur le pic de réflectivité. L'interdiffusion est d'autant plus importante lorsque ces miroirs sont soumis à des flux intenses de rayons X lors de leur utilisation. Par ailleurs, au contact de l'air, la surface de ces empilements peut subir un phénomène d'oxydation, qui peut lui aussi affecter de façon non négligeable les performances des multicouches. L'évolution temporelle et la résistance à la chaleur sont alors deux facteurs importants à considérer quant à la fiabilité des performances de ces miroirs.

Dans ce chapitre, nous allons décrire dans un premier temps la méthodologie nous permettant de fixer les spécifications sur la structure des multicouches. Puis, une étude expérimentale de miroirs multicouche Cr/Sc pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote ( $E = 392,4 \text{ eV}$ ), pour différents angles d'incidence est présentée. Cette étude porte sur l'optimisation du procédé d'élaboration des multicouches Cr/Sc et sur leur stabilité. Nous allons ensuite nous intéresser à l'étude expérimentale de multicouches optimisés pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  du bore ( $E = 183,3 \text{ eV}$ ) pour des angles de rasance de  $23^\circ$ . Cette dernière étude porte sur les performances, la tenue mécanique ainsi que la stabilité des empilements Mo/B<sub>4</sub>C. Nous avons également effectué

une étude comparative des miroirs multicouches pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène.

## 1. Etude théorique par simulation

Dans cette partie, nous allons décrire la méthodologie nous permettant de fixer les spécifications sur le dépôt des multicouches. La première étape consiste à choisir le couple de matériaux le plus approprié pour l'énergie de l'application à laquelle fonctionnera le composant final. Une fois choisis les matériaux qui constituent l'empilement, des calculs de réflectivité par simulation avec le code IMD seront effectués afin d'optimiser la structure des multicouches, pour un angle donné.

### 1.1. Choix des matériaux

Le pouvoir réflecteur d'une multicouche est proportionnel au contraste optique entre les deux matériaux constituant l'empilement, c'est à dire à la différence entre deux indices de réfraction et leurs coefficients d'extinction ( $R \propto \Delta n^2 + \Delta k^2$ ). Le décrement à 1 de la partie réelle ( $1-n$ ) et la partie imaginaire ( $k$ ) de l'indice sont représentés en figure 1. Cependant, la réflectivité globale du miroir multicouche sera de beaucoup réduite si les coefficients d'extinction sont élevés (absorption). Ainsi les paires de matériaux optimales résultent généralement d'un compromis entre des différences  $\Delta n$  et  $\Delta k$  les plus grandes possibles et des coefficients d'extinction les plus faibles possibles.

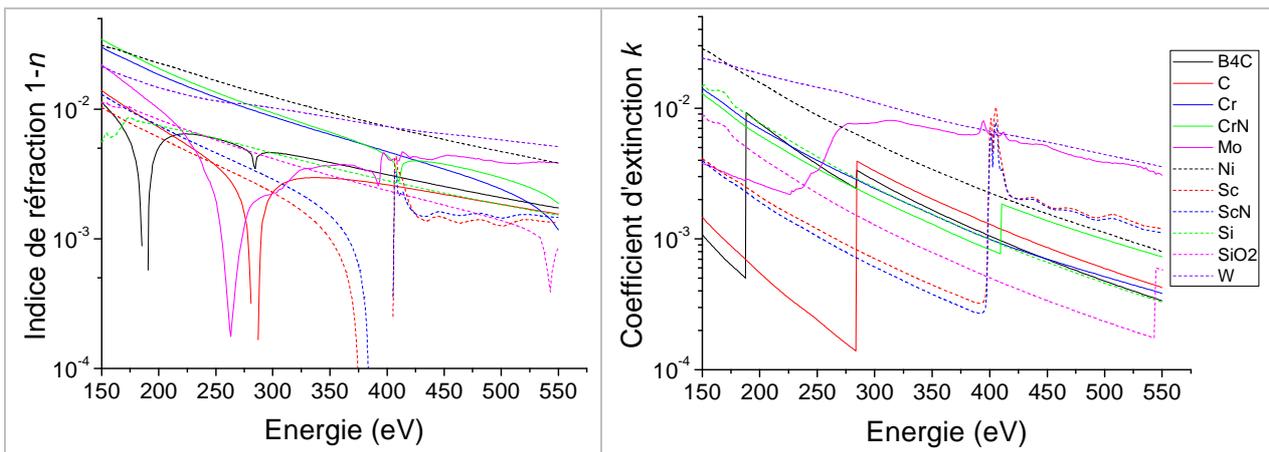


Figure 1 : Décrement à 1 de la partie réelle ( $1-n$ ) et partie imaginaire ( $k$ ) des indices des différents matériaux utilisés.

**La raie d'émission  $K\alpha$  du bore** ( $E = 183,3$  eV) se trouve juste avant le seuil d'absorption du carbure de bore ( $E \sim 188$  eV), ce qui permet d'avoir un bon contraste d'indices entre le carbure de bore ( $B_4C$ ) et d'autres matériaux. Ainsi, les deux couples de matériaux les plus fréquemment utilisés pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  du bore sont Mo/ $B_4C$  et La/ $B_4C$  [1]. Nous avons choisi d'étudier le couple de matériaux Mo/ $B_4C$  ( $\Delta n = 1,1 \times 10^{-2}$  et  $\Delta k = 2,3 \times 10^{-3}$ ), afin d'évaluer ses performances et sa stabilité.

Pour **la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote** ( $E = 392,4$  eV), le couple de matériaux le plus approprié semble être le Cr/Sc : ce couple présente une réflectivité théorique supérieure à celle de n'importe quel autre couple pour des énergies proches de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote, grâce au bon contraste optique du chrome et du scandium dans cette gamme d'énergies [2]. En effet, la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote se trouve juste avant le seuil d'absorption du scandium ( $E \sim 398$  eV), ce qui permet d'avoir des contrastes d'indices entre ces matériaux de  $\Delta n = 6,7 \times 10^{-2}$  et  $\Delta k = 7,4 \times 10^{-3}$ .

Pour **la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène** ( $E = 524,9$  eV), deux couples de matériaux semblent prometteurs : W/Si ( $\Delta n = 3,8 \times 10^{-3}$  et  $\Delta k = 3,6 \times 10^{-3}$ ) et Ni/C ( $\Delta n = 2,5 \times 10^{-3}$  et  $\Delta k = 4,4 \times 10^{-4}$ ). Le couple W/Si semble être celui qui a les meilleurs contrastes d'indices et donc en théorie le plus prometteur pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène, mais d'autres critères de choix tels que la faisabilité et la stabilité de ces multicouches restent à étudier, l'interdiffusion entre ces deux matériaux étant le principal effet limitant [3, 4].

Couple de matériaux	Energie d'utilisation	$\Delta n$	$\Delta k$
Mo/ $B_4C$	183,3 eV	$1,1 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-3}$
Cr/Sc	392,4 eV	$6,7 \times 10^{-2}$	$7,4 \times 10^{-3}$
W/Si	524,9 eV	$3,8 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$
Ni/C	524,9 eV	$2,5 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-4}$

Tableau 1 : Différence entre les indices de réfraction  $\Delta n$  et les coefficients d'extinction  $\Delta k$ , pour l'ensemble des couples de matériaux étudiés.

## 1.2. Optimisation des structures multicouches

L'optimisation théorique de la structure de différentes multicouches vise à obtenir un pouvoir réflecteur élevé ainsi qu'une bande passante (largeur à mi-hauteur du pic de réflectivité) adaptée à l'application, pour un angle et une énergie donnés. Une fois le couple de matériaux choisi, cette optimisation consiste essentiellement à choisir les épaisseurs de chacun des matériaux constituant l'empilement ainsi que le nombre de périodes  $N$ . En effet, la période  $d$  de la multicouche est fixée par la loi de Bragg (cf. chapitre 2), mais le rapport d'épaisseur des deux matériaux est à optimiser.

De plus, la réflectivité de la multicouche tend vers une valeur asymptotique lorsque le nombre de périodes  $N$  tend vers l'infini. De ce fait, le nombre de périodes  $N$  théorique est souvent grand, mais il reste néanmoins à optimiser expérimentalement car les défauts de la multicouche et le temps de dépôt sont deux critères non négligeables lorsque l'on a un nombre élevé de couches. Par ailleurs, lorsque le nombre de périodes augmente, la bande passante de la multicouche a tendance à diminuer. Or, pour l'application visée (cf. chapitre 4), la bande passante de la multicouche ne doit pas être trop étroite, afin de pouvoir détecter l'émission X des atomes considérés, quel que soit leur état de liaison (environnement chimique). Cette notion de bande passante est alors pour nous un critère de choix supplémentaire à prendre en compte pour sélectionner un couple de matériaux adapté.

Dans un premier temps, nous allons illustrer notre démarche avec l'exemple des multicouches Cr/Sc, développées pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel de simulation IMD décrit dans le chapitre 2. Nous avons fixé l'angle, l'énergie d'utilisation et le nombre de périodes  $N$  de la multicouche Cr/Sc. Nous avons alors choisi de faire varier la période  $d$  et le rapport d'épaisseurs  $\Gamma$  ( $\Gamma = e_{\text{matériau absorbant}} / \text{période}$ ) de la multicouche, tels qu'indiqué en figure 2.

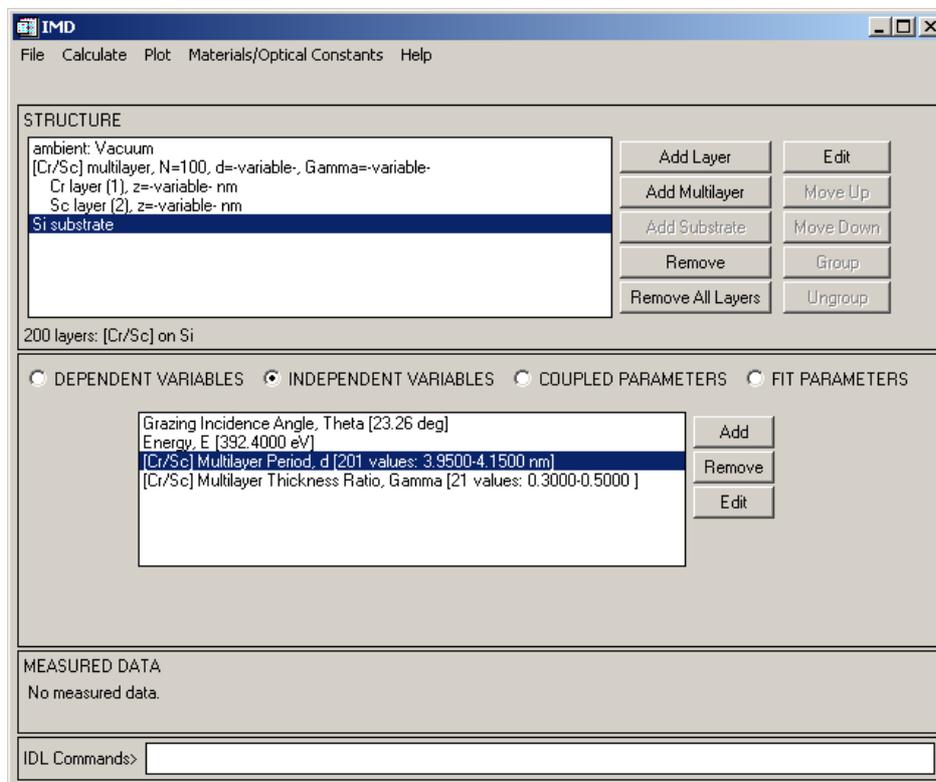


Figure 2 : Interface utilisateur du programme de simulation IMD, montrant les paramètres fixes (matériaux, angle, énergie) et les paramètres variables de la multicouche ( $d$  et  $\Gamma$ ).

Le résultat du calcul (cf. figure 3) nous permet de déduire que les épaisseurs théoriques optimales de Cr et de Sc sont respectivement de 1,53 nm et 2,50 nm, ce qui correspond à une période  $d$  de 4,03 nm et un ratio des épaisseurs  $\Gamma$  de 0,38. La réflectivité théorique obtenue avec une telle structure serait de 43,4%, pour un nombre de périodes  $N$  de 100.

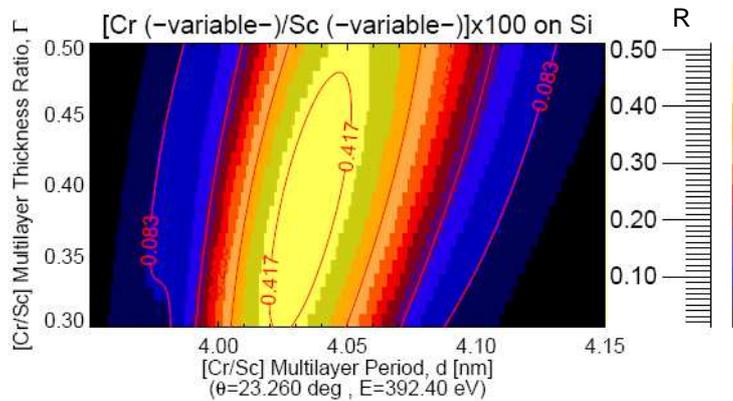


Figure 3 : Résultat du calcul effectué à partir des paramètres représentés en figure 2.

Un autre paramètre à ajuster est le nombre de périodes  $N$ . Pour cela, nous reprenons la structure optimisée et faisons varier ce paramètre. La figure 4 représente la variation de la réflectivité de la multicouche en fonction de ce nombre de périodes  $N$ .

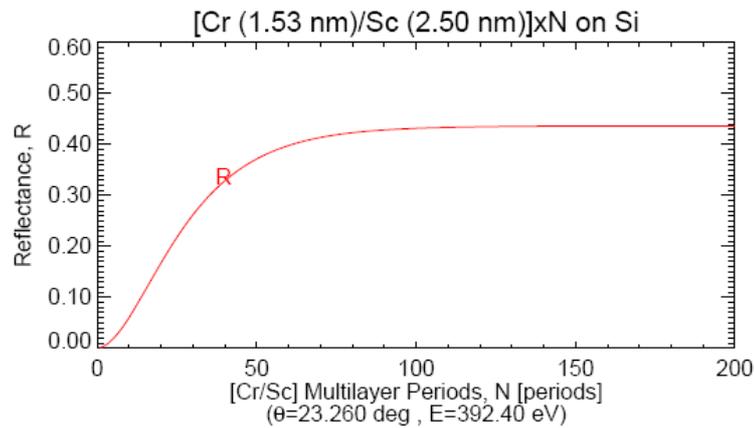


Figure 4 : Résultat du calcul effectué en faisant varier le nombre de périodes  $N$ .

Le nombre de périodes  $N$  optimal serait de 100, afin d'obtenir 99% de la réflectivité théorique maximale.

De manière similaire, nous avons optimisé les autres couples de matériaux décrits au paragraphe 1.1 de ce chapitre. Les résultats obtenus par simulation sous IMD sont présentés dans le tableau 2. L'énergie et l'angle d'incidence sont fixés par l'application (cf. chapitre 4). La réflectivité théorique  $R_{th}$  est calculée pour un rayonnement incident non polarisé. Les matériaux représentés en gras dans la première colonne sont ceux qui se trouvent en surface de la multicouche.

Couple de matériaux (absorbant / espaceur)	Energie (eV)	$\theta_{rasant}$ (°)	$d$ (nm)	$\Gamma$	$N$	$R_{th}$ (%)
<b>Mo/B<sub>4</sub>C</b>	183,3	23,26	8,85	0,34	50	41,2
<b>Cr/Sc</b>	392,4	23,26	4,03	0,38	100	43,4
<b>Cr/Sc</b>		45	2,24	0,35	300	25,1
<b>Cr/Sc</b>		70	1,68	0,41	530	44,7
<b>W/Si</b>	524,9	23,26	3,03	0,27	100	16,7
<b>Ni/C</b>		23,26	3,04	0,44	130	17,6

Tableau 2 : Résultats de calculs de réflectivité théorique ( $R_{th}$ ) par simulations IMD, avec les différents paramètres des multicouches (période  $d$ , ratio des épaisseurs  $\Gamma$  et nombre de périodes  $N$ ) pour les angles d'incidence rasants et les énergies correspondant aux différentes applications visées. Les matériaux représentés en gras sont ceux qui se trouvent en surface de la multicouche.

Nous pouvons remarquer que la période de la multicouche diminue lorsque l'énergie du faisceau incident augmente, pour un angle donné (loi de Bragg). De la même manière, nous pouvons voir que la période de la multicouche diminue lorsque l'angle de rasance augmente, pour une énergie donnée.

La multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de  $45^\circ$  semble avoir une réflectivité théorique plus basse que celles optimisées pour  $23,26^\circ$  et  $70^\circ$ . Ceci provient du fait qu'à  $45^\circ$  de rasance, nous sommes proches de l'angle de Brewster et donc que, la réflectivité en lumière non polarisée (moyenne des composantes s et p de la polarisation) est très affectée par le fait que la composante p est presque nulle.

En fonction de l'énergie du rayonnement incident, du couple de matériaux et de l'angle d'incidence sur la multicouche, les réflectivités théoriques obtenues peuvent être relativement différentes. Il semble que la réflectivité théorique  $R_{th}$  diminue lorsque l'énergie augmente. En effet, le produit  $N \times d$  semble être constant quelle que soit l'énergie du rayonnement incident (cf tableau 2), ce qui montre que le coefficient moyen d'absorption de la multicouche reste constant en fonction de l'énergie. De ce fait, la réflectivité est obtenue au premier ordre à partir de la variation sur la partie réelle de l'indice  $n$ , qui diminue lorsque l'énergie augmente (cf. figure 1 et tableau 1).

Les résultats présentés sont basés sur l'hypothèse d'un empilement multicouche parfait et les calculs sont effectués avec les indices théoriques des matériaux [5]. De ce fait, ils ne sont donnés

qu'à titre indicatif et nous servent uniquement à nous rapprocher de notre cible finale. Les différents paramètres des multicouches étudiées seront à optimiser expérimentalement, puisque les couches déposées peuvent avoir un indice légèrement différent de la théorie, et des interfaces imparfaites (rugosité, interdiffusion), ce qui peut affecter le pouvoir réflecteur des multicouches de façon non négligeable. Ainsi, dans certains cas, le choix des couples de matériaux se fera sur la base de données expérimentales.

## 2. Etude de multicouches Cr/Sc pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote

Dans cette partie, nous présentons l'étude expérimentale de miroirs multicouche Cr/Sc optimisés pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote ( $E = 392,4$  eV), pour différents angles d'incidence. Nous allons décrire, dans un premier temps, la phase de développement et d'optimisation du procédé de dépôt des multicouches Cr/Sc pour un angle rasant proche de  $23^\circ$ , puis son utilisation pour la fabrication de multicouches de plus faibles périodes (angles de rasance plus élevés). Nous verrons qu'il a été nécessaire de ré-optimiser le procédé de dépôt afin d'améliorer les performances des multicouches. Cette étude nous a permis de mieux comprendre le système Cr/Sc et son comportement lorsque les épaisseurs tendent à être plus faibles. Finalement, nous étudierons la stabilité des multicouches Cr/Sc, qui est un aspect important étant donné que ces empilements sont destinés à être industrialisés.

Les multicouches ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats de silicium. Elles ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante, microscopie à force atomique (AFM) et par réflectométrie à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron.

### 2.1. Optimisation du procédé de dépôt et des performances de multicouches Cr/Sc pour un angle de rasance de $23^\circ$

Nous avons étudié l'influence de deux des principaux paramètres sur les propriétés des multicouches : le nombre de périodes  $N$  et la pression de gaz au cours de procédé de dépôt. Deux études ont été menées. Une première optimisation a été effectuée sur les équipements du LCFIO (dépôt MP800S, caractérisation par réflectométrie des rayons X en incidence rasante GRX1 et AFM). Le procédé de dépôt optimisé a ensuite été transféré puis ré-optimisé sur les équipements de Xenocs (dépôt TOM et caractérisation par réflectométrie des rayons X en incidence rasante Seifert).

## 2.1.1 Etude menée au LCFIO

### 2.1.1.1 Influence du nombre de périodes

Afin d'obtenir un bon pouvoir réflecteur, il est important de choisir un nombre de périodes  $N$  approprié. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2 de ce chapitre, la réflectivité d'une multicouche augmente avec  $N$ , et atteint une asymptote. Ceci est dû à l'absorption des matériaux dans la gamme d'énergies étudiée, qui limite la profondeur de pénétration des rayons X dans la multicouche. Théoriquement, pour une multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de  $23^\circ$  à une énergie de 392,4 eV, le nombre de périodes optimal serait de 100 (cf. tableau 2). En pratique, pour des multicouches de faible période, la réflectivité diminue si le nombre de couches devient trop élevé, car la qualité des interfaces se dégrade [6]. Le nombre optimal de périodes doit être déterminé expérimentalement afin de trouver le meilleur compromis entre le nombre d'interfaces réfléchissantes et la qualité de celles-ci.

Trois dépôts ont été effectués, en faisant varier le nombre de périodes ( $N = 27, 60$  et  $120$ ). Tous ces dépôts ont été réalisés à une pression d'argon de 2 mTorr, une vitesse de rotation du planétaire de  $2^\circ/s$ , et des courants sur les cibles de 0,09A pour le chrome et 0,18A pour le scandium. Les structures des différentes multicouches déposées sont détaillées dans le tableau 3. Ces trois multicouches ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante (cf. figure 5).

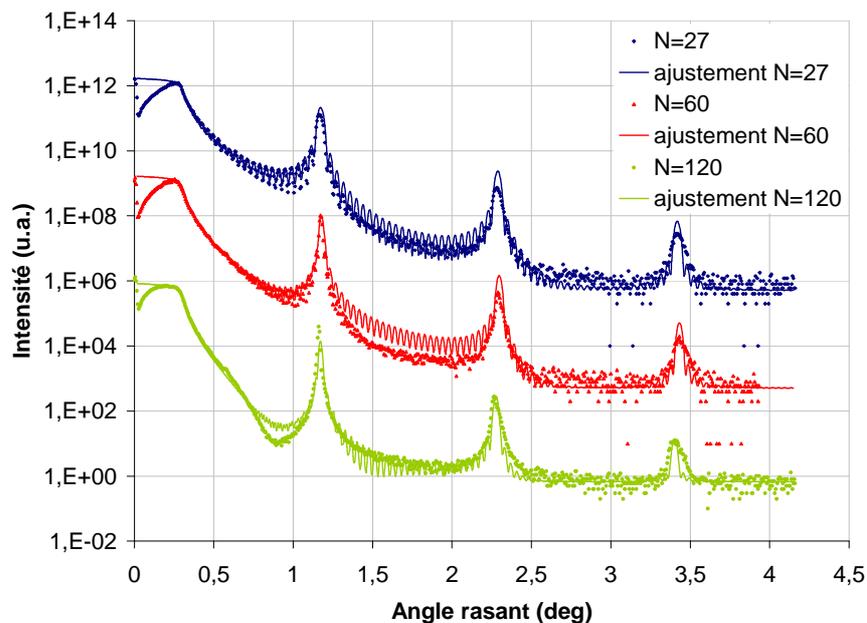


Figure 5 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante (points) avec leurs ajustements (lignes), pour trois échantillons ayant un nombre de périodes différent. Les trois courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.

Les résultats présentés en figure 5 montrent que les pics de Bragg de chacune des courbes mesurées sont relativement bien alignés, ce qui indique une période similaire pour chaque multicouche. Les valeurs moyennes des périodes de chaque empilement (cf. tableau 3), déduites de la position des différents pics de Bragg, sont relativement proches de la valeur théorique visée de 4,03 nm. Entre le plateau de réflexion totale et le premier pic de Bragg, la ligne de base de la courbe de réflectivité diminue lorsque le nombre de périodes augmente, ce qui montre que la qualité de la surface de la multicouche semble se dégrader. De plus, l'intensité des pics de Bragg est plus faible pour l'échantillon ayant le plus grand nombre de périodes ( $N=120$ ), ce qui semble indiquer que la rugosité interfaciale moyenne augmente avec le nombre de périodes.

Les trois courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante ont été ajustées à des courbes théoriques à l'aide de la simulation (cf. figure 5). Pour l'échantillon contenant 27 périodes, les données théoriques et expérimentales ont pu être ajustées en utilisant une rugosité interfaciale constante de 0,6 nm. Cependant, les courbes théoriques et expérimentales de l'échantillon contenant 60 périodes n'ont pas pu être ajustées en utilisant une seule structure périodique. Afin de pouvoir effectuer au mieux cet ajustement, nous avons émis l'hypothèse que la qualité de l'empilement évoluait au cours du dépôt. Un modèle à deux structures périodiques de 30 périodes chacune avec des valeurs différentes de rugosités interfaciales  $\sigma_{RX}$  a été nécessaire, pour rendre compte de l'effet moyenné sur l'ensemble de l'empilement. La structure la plus proche du substrat (les 30 premières périodes) a été fixée et correspond à celle de l'échantillon contenant 27 périodes. La structure la plus proche de la surface (les 30 dernières périodes) a été optimisée afin d'ajuster les données mesurées aux données théoriques. La rugosité interfaciale de cet échantillon ( $\sigma_{RX} = 1,4$  nm) correspond à celle de la structure des 30 dernières périodes. En ce qui concerne l'échantillon contenant 120 périodes, nous n'avons pas été en mesure d'utiliser le même modèle que pour l'échantillon contenant 60 périodes, c'est pourquoi nous ne pouvons donner de valeur de rugosité interfaciale. Pour cet échantillon, nous avons pu obtenir un ajustement raisonnable entre les données calculées et expérimentales en substituant les 60 dernières périodes par une couche simple composée d'un mélange de chrome et de scandium. Ceci montre clairement que la valeur moyenne de la rugosité interfaciale de cet échantillon est bien plus élevée que celle des deux autres ( $\sigma_{RX} = 0,6$  nm pour  $N = 27$  et  $\sigma_{RX} = 1,4$  nm pour  $N = 60$ ).

Afin de compléter ces résultats, des valeurs de rugosité ont été déduites par l'analyse d'images obtenues par microscopie à force atomique (AFM). La figure 6 montre les images AFM de  $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$  obtenues sur les trois échantillons contenant 27, 60 et 120 périodes, avec leurs valeurs de rugosités de surfaces.

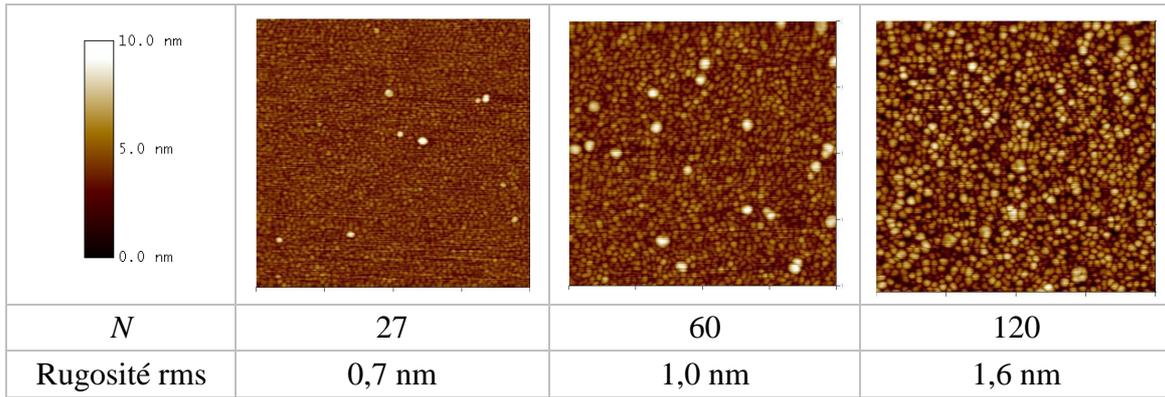


Figure 6 : Images AFM obtenues sur trois échantillons contenant différents nombres de périodes (27, 60 et 120), avec leurs rugosités rms calculées.

La rugosité de surface d'une multicouche est une image représentative de la rugosité accumulée tout au long de l'élaboration de l'empilement, qui résulte d'une augmentation de la rugosité interfaciale au cours du procédé de dépôt. Les résultats obtenus à partir des images AFM sont en accord avec les résultats de réflectométrie des rayons X en incidence rasante : ils montrent que la rugosité de surface de la multicouche augmente avec le nombre de périodes  $N$ .

Pour compléter cette étude en fonction du nombre de périodes, des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation ( $E = 392,4$  eV) ont été effectuées sur ces trois échantillons (cf. figure 7), sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

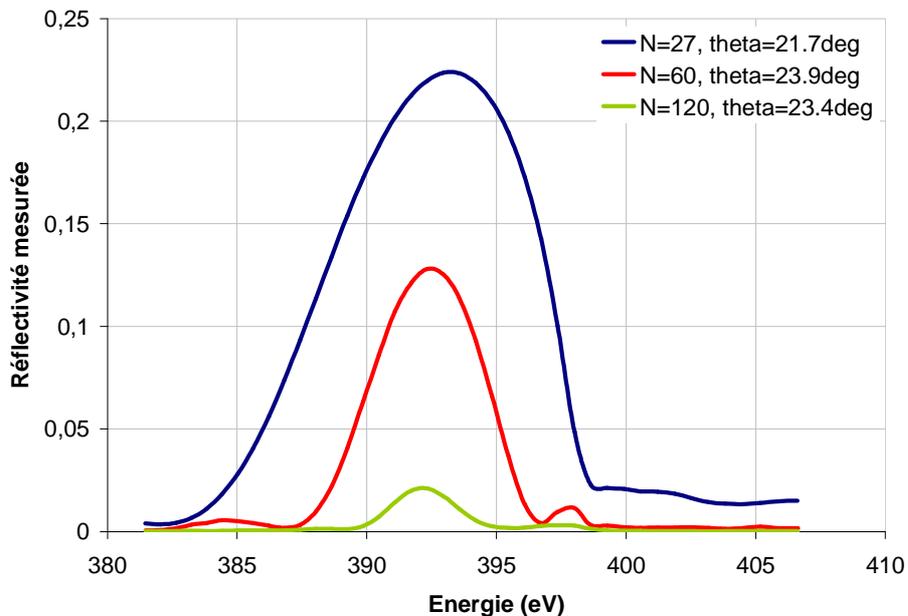


Figure 7 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour trois échantillons ayant un nombre de périodes de 27, 60 et 120.

Une réflectivité  $R$  de 22,4% a été atteinte pour l'échantillon contenant 27 périodes, tandis qu'en augmentant le nombre de périodes à 60, une réflectivité de 12,8% est obtenue, et finalement une réflectivité de 2,1% a été mesurée sur l'échantillon contenant 120 périodes.

Afin d'estimer la qualité de ces multicouches, nous pouvons comparer les valeurs de réflectivité mesurées  $R$  avec les réflectivités théoriques  $R_{th}$  (supposant des rugosités interfaciales nulles), en étudiant le rapport  $R/R_{th}$  (cf. tableau 3). L'analyse de ces résultats met en évidence la chute spectaculaire de réflectivité que subissent ces multicouches lorsque le nombre de périodes  $N$  augmente, à cause de la diminution de la qualité des interfaces au cours l'élaboration de l'empilement.

Echantillon	$d$ (nm)	$N$	$p$ (mTorr)	$R$ (%)	$R/R_{th}$	$\sigma_{RX}$ (nm)	$\sigma_{AFM}$ (nm)
MP04214	3.89	27	2	22,4	0,77	0,6	0,7
MP04217	3.88	60	2	12,8	0,28	1,4	1,0
MP04216	3.92	120	2	2,1	0,04	-	1,6

Tableau 3 : Récapitulatif des paramètres de dépôt et résultats expérimentaux obtenus sur les multicouches Cr/Sc ayant un nombre de périodes de 27, 60 et 120.

#### 2.1.1.2 Etude en fonction de la pression de dépôt

Afin d'améliorer la rugosité aux interfaces des multicouches, deux principales techniques sont utilisées. La première méthode consiste à travailler à basse pression d'argon pour élaborer les multicouches [7]. En diminuant la pression du procédé de dépôt, le libre parcours moyen des particules pulvérisées augmente. L'énergie de ces particules arrivant sur la surface du substrat augmente elle aussi, ce qui améliore leur mobilité de surface. Il a été démontré précédemment que le fait d'augmenter la mobilité de surface des particules incidentes réduit la rugosité accumulée et augmente la densité des couches déposées [8]. La seconde méthode pour réduire la rugosité interfaciale consiste à appliquer une tension de polarisation négative sur le substrat durant l'élaboration des couches [8, 9, 10]. Cette tension négative a pour effet d'accélérer les ions  $Ar^+$  du plasma, et ainsi augmenter la mobilité de surface des particules arrivant sur le substrat.

Pour ces deux méthodes utilisées, les paramètres de pression ou de tension de polarisation sont à optimiser expérimentalement. En effet, si l'énergie des particules arrivant sur le substrat lors de la croissance des couches est trop faible, leur mobilité de surface n'est pas suffisante et les couches déposées sont peu denses et donc rugueuses. Par contre, si l'énergie des particules est trop élevée, les différentes couches déposées peuvent alors se mélanger, et les interfaces entre chaque couche ne

sont alors pas abruptes. Afin d'obtenir une bonne mobilité de surface des particules arrivant sur le substrat et de prévenir le mélange des couches aux interfaces, F. Eriksson *et al.* [11] ont eu l'idée de moduler l'assistance ionique induite par la tension de polarisation durant l'élaboration de chacune des couches. En effet, l'idée consiste à utiliser des ions de faible énergie au début de la croissance de chaque couche pour éviter les effets de mélange. Puis, pour la partie finale de la croissance de chaque couche, l'idée est d'augmenter l'énergie des ions pour densifier la première partie de la couche ainsi déposée et obtenir une interface la plus lisse possible pour la prochaine couche.

Afin d'éviter que la rugosité des multicouches ne se dégrade trop avec le nombre de périodes  $N$ , nous avons étudié l'influence de la pression du procédé de dépôt  $p$  pour essayer d'optimiser la structure de l'empilement. De plus, Schäfers *et al.* ont montré que le fait de diminuer la pression d'argon du procédé de dépôt a pour conséquence une décharge plasma plus stable et une réduction du taux d'impuretés [7].

Ainsi, différents échantillons ont été déposés en faisant varier la pression du procédé de 0,7 à 5 mTorr. Un essai de dépôt a été réalisé à une pression de 0.6 mTorr, mais le plasma s'est avéré instable à cette pression et de fortes dérives ont été constatées. De ce fait, nous avons choisi de limiter cette étude à une pression minimale de 0,7 mTorr. Tous les échantillons déposés contiennent 60 périodes. Ces multicouches ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante (cf. figure 8).

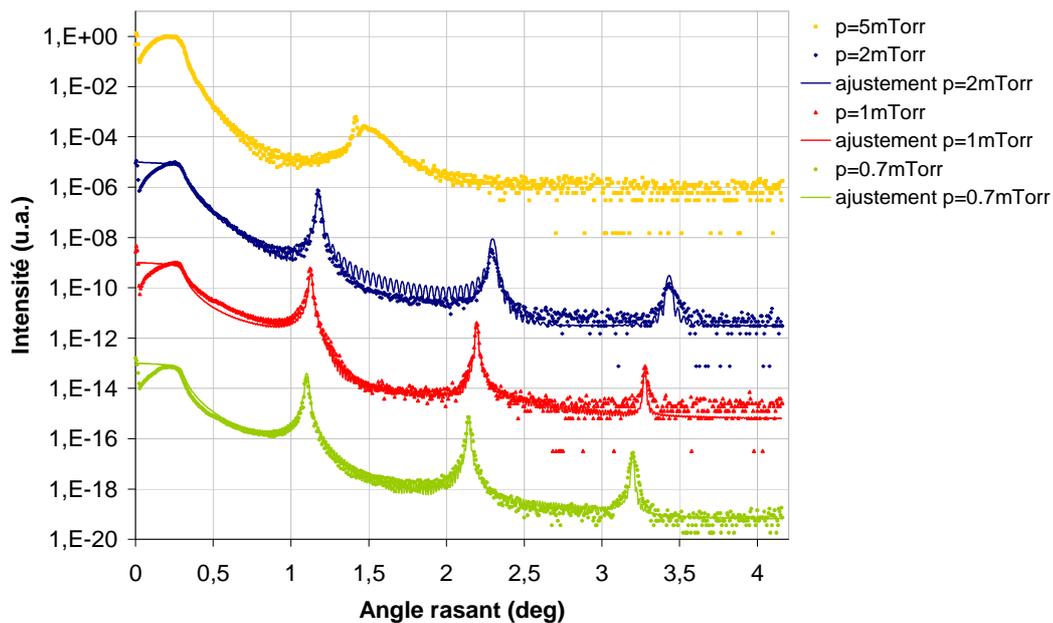


Figure 8 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante expérimentales (points), et leurs ajustements (lignes), pour des échantillons ayant été déposés à différentes pressions. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.

Pour une pression de 5 mTorr, nous pouvons remarquer que la structure multicouche n'est pas présente. La pression de dépôt est trop élevée, ce qui diminue le libre parcours moyen des particules pulvérisées et donc leur mobilité de surface sur le substrat. Les couches déposées sont alors peu denses et les interfaces très rugueuses. Les courbes expérimentales et calculées par simulation n'ont pas pu être ajustées et les caractéristiques de l'empilement n'ont pas pu être évaluées.

En diminuant la pression du procédé de dépôt, la ligne de base de la courbe de réflectivité entre le plateau de réflexion totale et le premier pic de Bragg diminue plus lentement, ce qui semble montrer que la qualité de la surface de la multicouche s'améliore. De plus, l'intensité des pics de Bragg est plus élevée pour l'échantillon ayant été déposé à plus basse pression ( $p = 0,7$  mTorr) que pour celui déposé avec le procédé de dépôt initial ( $p = 2$  mTorr), ce qui indique que la structure périodique de l'échantillon déposé à 0,7 mTorr est meilleure que celle de l'échantillon déposé à 2 mTorr.

Ces résultats sont confirmés par les simulations effectués à partir de ces courbes. En effet, afin de pouvoir ajuster la simulation à la courbe expérimentale de l'échantillon déposé à une pression de 2 mTorr, deux structures périodiques avec des valeurs différentes de rugosités interfaciales ont été nécessaires, alors que pour les deux autres échantillons (déposés à 1 mTorr et 0,7 mTorr) une seule structure périodique suffit à ajuster la simulation à leur courbe expérimentale de réflectométrie des rayons X en incidence rasante respective, ce qui indique que ces deux empilements de 60 périodes ne semblent pas dégradés. Des valeurs de rugosité interfaciale moyenne  $\sigma_{RX}$  de 0,5 nm et 0,45 nm ont été obtenues par ces ajustements pour les échantillons déposés à 1 mTorr et 0,7 mTorr respectivement (cf. tableau 4).

Ces résultats peuvent être comparés à ceux publiés dans la littérature par Kuhlmann *et al.*, où une valeur de rugosité interfaciale de 0,48 nm a pu être déterminée à partir de simulations effectués sur une courbe de réflectivité mesurée à un angle rasant de  $30,1^\circ$  pour une énergie de 392,4 eV, pour une multicouche Cr/Sc contenant 150 périodes de 3,18 nm d'épaisseur [9].

Afin de compléter ces résultats, des valeurs de rugosité ont été déduites de l'analyse d'images de microscopie à force atomique (AFM). La figure 9 montre les images AFM de  $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$  obtenues sur les échantillons contenant 60 périodes déposés à 2 mTorr et 0,7 mTorr, avec leurs rugosités de surfaces  $\sigma_{AFM}$ .

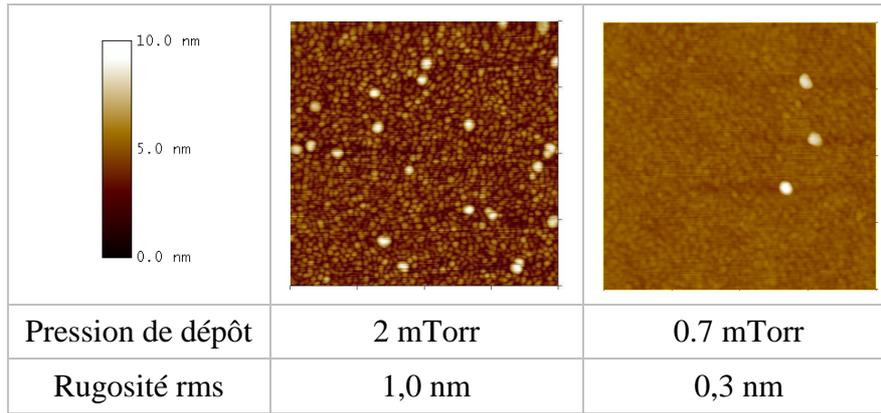


Figure 9 : Images AFM obtenues sur deux échantillons déposés à des pressions différentes, avec leurs rugosités rms calculées.

Les résultats obtenus à partir des images AFM sont en accord avec les résultats de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, et confirment que la rugosité de surface de ces empilements diminue avec la pression du procédé de dépôt, pour un nombre de périodes  $N$  constant. La rugosité accumulée des multicouches Cr/Sc a été clairement améliorée en diminuant la pression du procédé de dépôt.

Des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation ( $E = 392,4$  eV) ont également été effectuées sur ces trois échantillons (cf. figure 10), sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis). Une réflectivité  $R$  de 12,8% a été mesurée sur l'échantillon déposé à une pression d'argon de 2 mTorr. De meilleures réflectivités de 33,7% et 37,3% ont été obtenues pour les multicouches déposées à des pressions plus basses de 1 mTorr et 0,7 mTorr respectivement. L'optimisation du procédé de dépôt nous a ainsi permis d'améliorer nettement le ratio  $R/R_{th}$  (cf. tableau 4), qui est passé de 0,28 pour une multicouche déposée à 2 mTorr à 0,80 pour une multicouche déposée à 0,7 mTorr. Ces ratios  $R/R_{th}$  peuvent être comparés à ceux publiés dans la littérature par Kuhlmann *et al.*, montrant un ratio  $R/R_{th}$  de 0,59 pour une multicouche Cr/Sc conçue pour un angle rasant de  $30^\circ$  [9].

Echantillon	$d$ (nm)	$N$	$p$ (mTorr)	$R$ (%)	$R/R_{th}$	$\sigma_{RX}$ (nm)	$\sigma_{AFM}$ (nm)
MP04217	3,88	60	2	12,8	0,28	1,4	1,0
MP0515	4,05	60	1	33,7	0,73	0,5	-
MP0512	4,16	60	0,7	37,3	0,80	0,45	0,3

Tableau 4 : Récapitulatifs des paramètres et résultats obtenus sur les multicouches Cr/Sc ayant été déposées à différentes pressions.

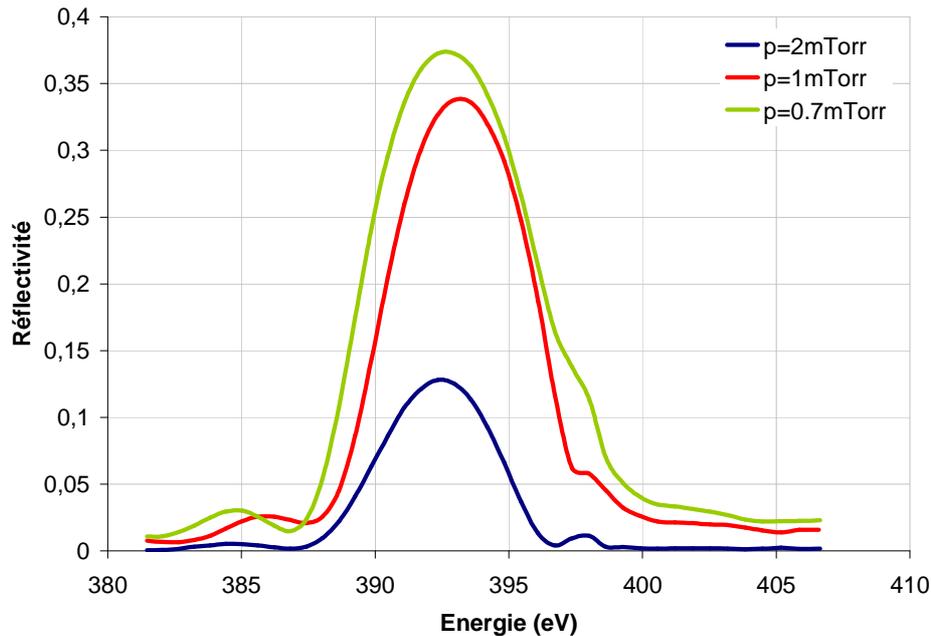


Figure 10 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour trois échantillons ayant été déposés à différentes pressions.

Tous ces résultats soulignent l'amélioration notable de la qualité de la structure périodique des multicouches Cr/Sc, et plus particulièrement l'amélioration de leur rugosité accumulée obtenue en diminuant la pression du procédé de dépôt.

### 2.1.2 Etude menée chez Xenocs

Le procédé de dépôt mis au point au LCFIO (cf. § précédent) a été ensuite transféré chez Xenocs, ce qui nous a permis de ne pas ré-optimiser la pression de dépôt. Nous nous sommes directement placés à basse pression ( $\sim 0,5$  mTorr) et nous avons étudié l'influence du nombre de périodes  $N$  sur les propriétés des multicouches Cr/Sc. Quatre multicouches ayant 40 (TOM-862), 60 (TOM-865), 80 (TOM-867) et 100 (TOM-869) périodes ont été déposées dans les conditions suivantes :

- Puissance appliquée aux cibles :  $P_{Cr} = P_{Sc} = 750$  W,
- Débit d'argon de 6 sccm (ce qui correspond à une pression de dépôt  $\sim 0,5$  mTorr),
- Vitesses du plateau au dessus des cibles  $v_{Cr} = 89,7$  mm/s et  $v_{Sc} = 44,0$  mm/s.

Des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante ont été effectuées sur ces quatre échantillons (cf. figure 11).

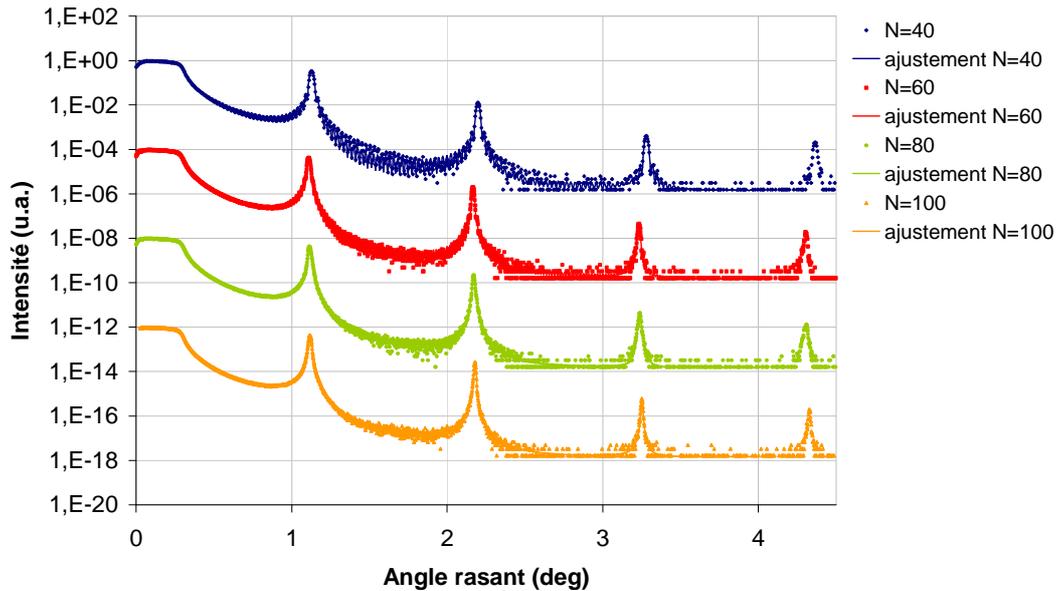


Figure 11 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour 4 multicouches déposées dans les mêmes conditions, avec des nombres de périodes  $N$  de 40, 60, 80 et 100. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.

Comme le montrent les résultats de la figure 11, il est difficile de voir une différence notable entre ces quatre courbes, et donc de tirer des conclusions directement à partir de ces mesures. Nous avons donc ajusté par simulation ces courbes expérimentales afin de mieux pouvoir les comparer les résultats obtenus. Les simulations dont les résultats sont représentés dans le tableau 5, nous ont permis de déduire les rugosités interfaciales moyennes  $\sigma_{RX}$  de chacune des multicouches.

Les résultats des ajustements montrent que la rugosité des couches augmente un peu avec le nombre de périodes (de  $\sigma_{RX} = 0,35$  nm pour  $N = 40$  à  $\sigma_{RX} = 0,45$  nm pour  $N = 100$ ). Pour  $N = 80$ , la prise en compte d'un gradient de période en profondeur (élargissement des pics de Bragg) a été nécessaire pour ajuster la courbe. Par contre pour  $N = 100$ , les pics de Bragg d'ordre 2 et 3 ne semblent pas être élargis, mais la rugosité des couches est plus élevée.

Afin de déterminer le nombre optimal de périodes  $N$ , nous avons représenté la réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1 (mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante) en fonction du nombre de périodes  $N$  de la multicouche (cf. figure 12).

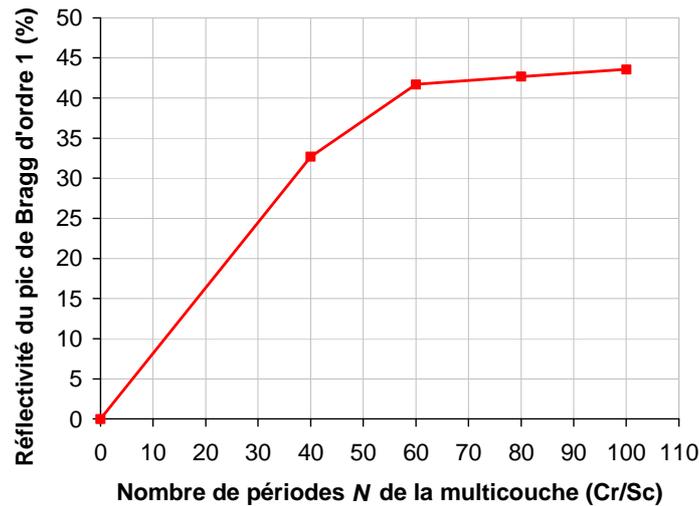


Figure 12 : Réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1 (mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante) en fonction du nombre de périodes  $N$  de la multicouche.

D'après les résultats des simulations et ceux des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, le nombre de périodes  $N$  optimal pour les multicouches Cr/Sc semble être de 60 (bon compromis entre réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1, rugosité des couches et temps de dépôt).

Afin de confirmer ce résultat, les multicouches Cr/Sc ayant différents nombre de périodes  $N$  ont été mesurées à l'énergie d'utilisation (cf. figure 13) avec le rayonnement synchrotron sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

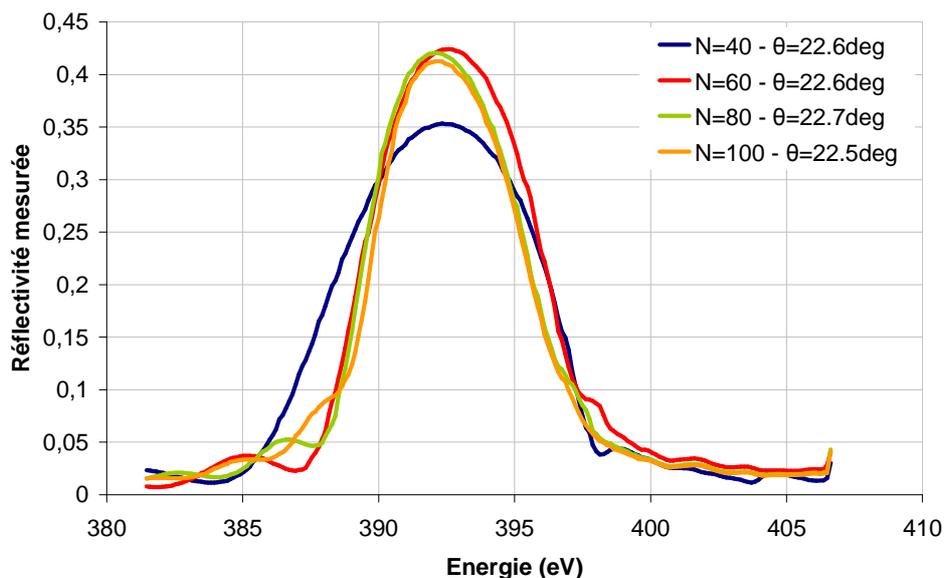


Figure 13 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour des multicouches ayant différents nombres de périodes  $N$ .

Echantillon	$d$ (nm)	$N$	$p$ (mTorr)	$R$ (%)	$R/R_{th}$	$\sigma_{RX}$ (nm)
TOM-863	4,06	40	0,5	35,3	0,89	0,35
TOM-865	4,12	60	0,5	42,4	0,91	0,42
TOM-867	4,11	80	0,5	41,8	0,86	0,38
TOM-869	4,09	100	0,5	41,0	0,83	0,45

Tableau 5 : Récapitulatifs des paramètres et résultats obtenus sur les multicouches Cr/Sc ayant différents nombre de périodes.

Les résultats des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation ont confirmé ceux déjà obtenus par réflectométrie des rayons X en incidence rasante : le nombre de périodes optimal semble être de 60, puisque pour  $N > 60$ , la réflectivité mesurée des multicouches n'est pas améliorée, ce qui va, qui plus est, dans le sens d'un gain de temps du procédé de dépôt, facteur important pour une phase de production.

Cette étude nous a permis de montrer que la réflectivité des multicouches Cr/Sc peut être considérablement améliorée en optimisant la pression du procédé de dépôt. Tous les moyens de caractérisation utilisés mettent clairement en évidence l'influence du procédé de dépôt sur la structure des multicouches et plus particulièrement sur leur rugosité accumulée. Les bons résultats de réflectivité obtenus à l'énergie d'utilisation avec le procédé de dépôt optimisé sur les deux machines (LCFIO et Xenocs) montrent que les miroirs multicouches en Cr/Sc semblent bien appropriés au domaine d'applications visé (pour la détection de la raie d'émission  $K_{\alpha}$  de l'azote, en science des matériaux).

## 2.2. Etude de multicouches Cr/Sc de plus faible période

Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude de multicouches Cr/Sc, pour des angles de rasance plus élevés ( $45^{\circ}$  et  $70^{\circ}$ ). Cette étude nous permettra de mieux comprendre le système Cr/Sc et en particulier son comportement lorsque les épaisseurs tendent à être plus faibles. En effet, ces multicouches seront utilisées pour la même énergie que les multicouches étudiées jusque lors ( $E = 392,4$  eV), et d'après la loi de Bragg, lorsque l'angle d'incidence pour lequel les multicouches ont été optimisées tend vers la normale, les épaisseurs des couches tendent à diminuer. Les applications possibles pour ces multicouches sont la réalisation de monochromateurs à  $45^{\circ}$  (cf. annexe 1), et la microscopie X pour des angles d'incidence proches de la normale.

Deux premières multicouches Cr/Sc dont les paramètres de dépôts sont décrits dans le tableau 6, ont été déposées pour cette étude. Ces multicouches ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante ainsi qu'à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron sur la ligne 6.3.2 de l'ALS (Berkeley, Etats-Unis). Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 7.

Echantillon	Matériaux	$I_{Cr} / P_{Cr}$	$P_{Sc}$	$v_{Cr} = v_{Sc}$	$p$ (mTorr)	$N$
MP06032	Cr/Sc	0,053 A	56 W	2 °/s	0,7	200
MP07027	Cr/Sc	31 W	42 W	2 °/s	0,7	200
MP07031	Cr/ScN	31 W	170 W	2 °/s	0,7	200
MP07041	CrN/Sc	60 W	42 W	2 °/s	0,7	200
MP07049	CrN/ScN	60 W	170 W	2 °/s	0,7	190

Tableau 6 : Paramètres de dépôt des multicouches conçue pour des incidences proches de la normale.

Comme le montrent les résultats du tableau 7, la multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de  $45^\circ$  a une rugosité moyenne du même ordre de grandeur que celle de la multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de  $70^\circ$ . En effet, en ajustant les courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, les rugosités moyennes  $\sigma_{RX}$  obtenues pour ces deux échantillons sont respectivement de 0,36 nm et 0,37 nm. Les réflectivités mesurées sur ces deux multicouches sont de 16,9% et 4,0%, ce qui nous donne des ratios  $R/R_{th}$  de 0,39 et 0,11 respectivement. On peut noter que la période de la multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de  $45^\circ$  est de l'ordre de 2,2 nm alors qu'elle est de l'ordre de 1,7 nm pour la multicouche conçue pour un angle rasant de  $70^\circ$ . Ces résultats soulignent le fait que la réflectivité expérimentale des multicouches est d'autant plus affectée par leur rugosité lorsque les épaisseurs tendent à être plus faibles et que les angles se rapprochent de la normale.

Afin d'obtenir des bonnes réflectivités, il est encore plus critique dans ce cas d'avoir des interfaces les plus lisses possibles. Plus les périodes des multicouches tendent à être faibles, plus l'effet de rugosité d'interface affecte la réflectivité [12]. Ainsi, pour réduire la rugosité des couches, mais aussi pour optimiser leur stabilité, une idée consiste à ajouter de faibles épaisseurs de matériaux anti-diffusion aux interfaces de la multicouche [13, 14]. Etant donné les faibles épaisseurs des couches pour de tels angles d'incidence, l'idée de rajouter un troisième matériau ne semblait pas réaliste. Nous avons alors choisi de nitrurer les couches de chrome et / ou de scandium. En effet, l'ajout d'azote dans l'argon peut modifier les propriétés du plasma et ainsi avoir un effet sur l'énergie des particules arrivant sur le substrat, afin de lisser les interfaces. De plus, le fait de

substituer un matériau par un autre pourrait casser l'effet de rugosité accumulée liée à un mode de croissance.

Trois autres multicouches CrN/Sc, Cr/ScN et CrN/ScN ont été déposées et caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante ainsi qu'à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron sur la ligne 6.3.2 de l'ALS (Berkeley, Etats-Unis). Les paramètres de dépôt de ces couches sont décrits dans le tableau 6. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 7.

Echantillon	$\theta$ (°)	$d$ (nm)	$N$	$\sigma_{RX}$ (nm)	$R_{th}$ (%)	$R$ (%)	$R/R_{th}$
Cr/Sc	45	2,22	200	0,36	43,1	16,9	0,39
Cr/Sc	70	1,67	200	0,37	36,4	4,0	0,11
Cr/ScN	70	1,65	200	0,38	30,7	4,6	0,15
CrN/Sc	70	1,65	200	0,28	36,7	11,0	0,30
CrN/ScN	70	1,66	190	0,47	27,5	1,1	0,04

Tableau 7 : Récapitulatifs des structures des multicouches à base de Cr/Sc pour des incidences proches de la normale, et leur réflectivité mesurées à l'énergie d'utilisation.

La rugosité moyenne  $\sigma_{RX}$  de la multicouche Cr/ScN ( $\sigma_{RX} = 0,38$  nm) est comparable à celle de la multicouche Cr/Sc ( $\sigma_{RX} = 0,37$  nm), alors que celle de la multicouche CrN/Sc est plus faible ( $\sigma_{RX} = 0,28$  nm). Par contre, la rugosité moyenne de la multicouche CrN/ScN est plus élevée ( $\sigma_{RX} = 0,47$  nm). Ces résultats, obtenus à partir d'ajustements par simulation des courbes expérimentales de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, semblent être confirmés par les mesures de réflectivités effectuées à l'énergie d'utilisation. En effet, la réflectivité à l'énergie d'utilisation de l'échantillon de CrN/Sc ( $R = 11\%$ ) est bien supérieure à celle des trois autres échantillons. Le fait de nitrurer seulement le Cr semble avoir un effet sur la rugosité de la multicouche. De plus, les réflectivités des échantillons de Cr/ScN et Cr/Sc sont du même ordre de grandeur ( $R \sim 4\%$ ). Le fait de nitrurer seulement le Sc ne semble pas avoir un effet significatif sur la réflectivité de la multicouche à l'énergie d'utilisation. Finalement, l'échantillon CrN/ScN a une réflectivité de l'ordre de 1%, ce qui montre que de nitrurer à la fois le Cr et le Sc n'a pas un effet bénéfique sur la rugosité des couches et donc sur la réflectivité de la multicouche à l'énergie d'utilisation.

Les résultats présentés dans cette partie montrent bien l'importance d'optimiser les conditions de dépôt multicouches afin d'obtenir de bons pouvoirs réflecteurs. De plus, ils soulignent l'influence croissante de la rugosité interfaciale sur la réflectivité des multicouches lorsque leurs épaisseurs tendent à être plus faibles.

### 2.3. Etude de stabilité des multicouches Cr/Sc

La structure des multicouches peut évoluer au cours du temps. Il est important que ces dernières soient les plus stables possible afin de ne pas induire un décalage en énergie sur le pic de réflectivité, du à une modification possible de la période. Par ailleurs, lors de leur utilisation, les miroirs multicouches sont soumis à un flux de rayons X, et de ce fait risquent de subir un échauffement local. Leur évolution temporelle et leur résistance à la chaleur sont alors deux facteurs importants à considérer quant à la fiabilité de leurs performances.

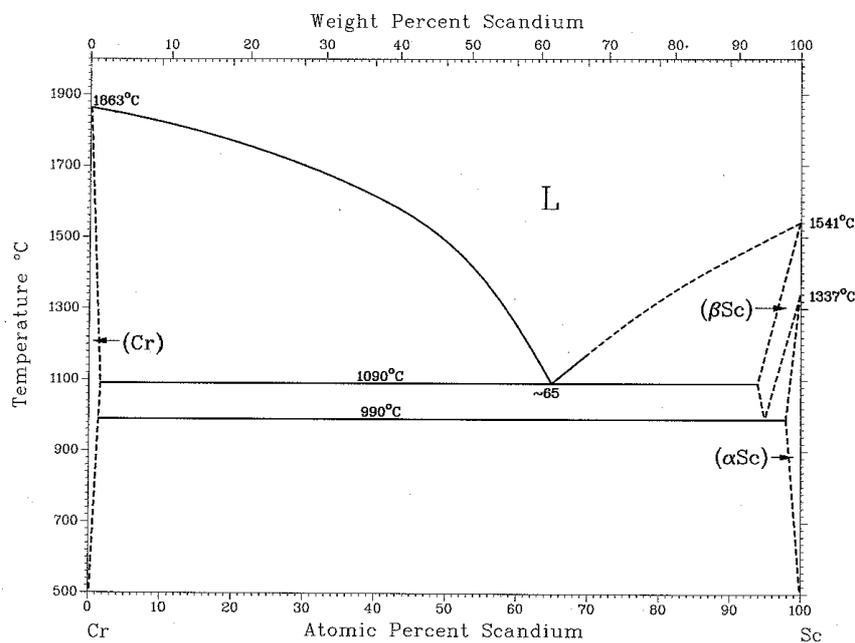


Figure 14 : Diagramme de phase Cr-Sc.

Comme le montre le diagramme de phase Cr-Sc (cf. figure 14), aucun composé défini n'existe entre ces deux matériaux, ce qui n'empêche cependant pas complètement le phénomène d'interdiffusion mais le limite certainement.

#### 2.3.1 Etude de stabilité temporelle

L'étude de stabilité temporelle a pour but de vérifier que la structure et les performances des multicouches ne se dégradent pas significativement au cours du temps. C'est en effet un aspect non négligeable puisque ces multicouches sont vouées à être utilisées dans des applications industrielles et donc pendant de longues périodes.

Pour cette étude, nous avons repris les deux multicouches Cr/Sc de 60 périodes optimisées pour un angle de  $23^\circ$ , l'une fabriquée au LCFIO (MP0512) et l'autre chez Xenocs (TOM-865), et suivi leurs performances grâce à des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et à des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron. Ces échantillons ont été stockés en salle blanche. Leur historique est représenté en figure 15.

- MP0512 ( $d = 4,16$  nm,  $N = 60$ ,  $\Gamma = 0,396$ ), fabriqué au LCFIO en janvier 2005 ;
- TOM865 ( $d = 4,12$  nm,  $N = 60$ ,  $\Gamma = 0,384$ ), fabriqué chez Xenocs en juin 2005.

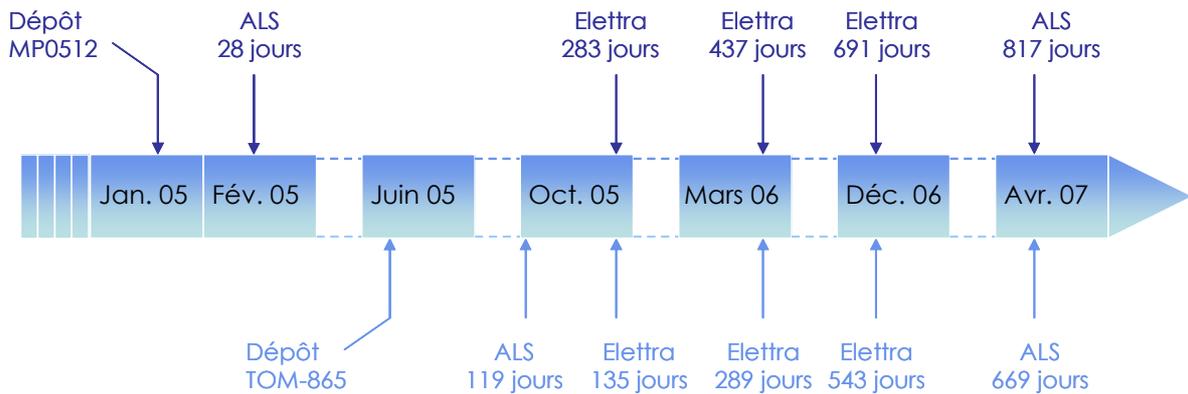


Figure 15 : Historique des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron pour les échantillons MP0512 et TOM-865.

Des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante ont été effectuées sur ces deux échantillons avant chaque campagne de mesures avec le rayonnement synchrotron, et sont représentées en figures 16 et 17. Ces mesures ont toutes été effectuées au LCFIO avec GRX1.

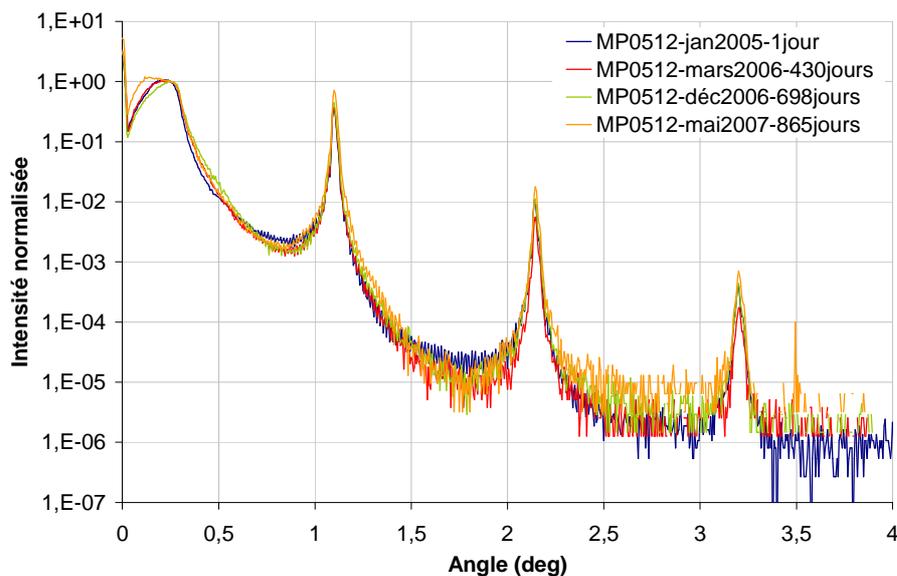


Figure 16 : Mesures de réflectométrie des rayons X rasants effectuées sur l'échantillon MP0512, mesuré le 18 janvier 2005, le 21 mars 2006, le 14 décembre 2006 et le 29 mai 2007.

Dans le cas des deux échantillons analysés, les positions et les largeurs des pics de Bragg ne semblent pas avoir évolué depuis leur élaboration. Cela montre que la période et la structure des multicouches restent stables sur des durées de 18 à 28 mois au moins.

Sur la figure 16, nous pouvons voir une légère évolution des courbes mesurées sur la multicouche fabriquée au LCFIO. En effet, la ligne de base de la courbe de réflectivité entre le plateau de réflexion totale et le premier pic de Bragg pour les mesures effectuées respectivement en mars 2006, décembre 2006 et mai 2007 sont légèrement plus bas que pour la mesure effectuée en janvier 2005. Ces différences sont probablement dues à une légère évolution de la surface de l'échantillon (modélisée par une légère oxydation de surface). De plus, nous pouvons remarquer que les pics de Bragg de la courbe mesurée en mai 2007 sont plus intenses que ceux des deux autres courbes, mais que leur décroissance reste semblable. L'explication la plus probable pour ces différences observées entre les courbes semble être la limite de reproductibilité de la mesure (cf. chapitre 2).

Concernant l'échantillon fabriqué chez Xenocs (résultats représentés en figure 17), nous pouvons aussi remarquer des différences entre les mesures effectuées entre octobre 2005 et mai 2007. En effet la ligne de base de la courbe de réflectivité entre le plateau de réflexion totale et le premier pic de Bragg pour la mesure effectuée en mai 2007 est plus basse que pour la mesure effectuée en décembre 2006, qui est elle même plus basse que pour la mesure effectuée en mars 2006. Ces différences sont probablement dues à une légère évolution de la surface de l'échantillon (modélisée par une augmentation de la rugosité de surface de l'échantillon), évolution plus marquée que pour l'échantillon MP0512.

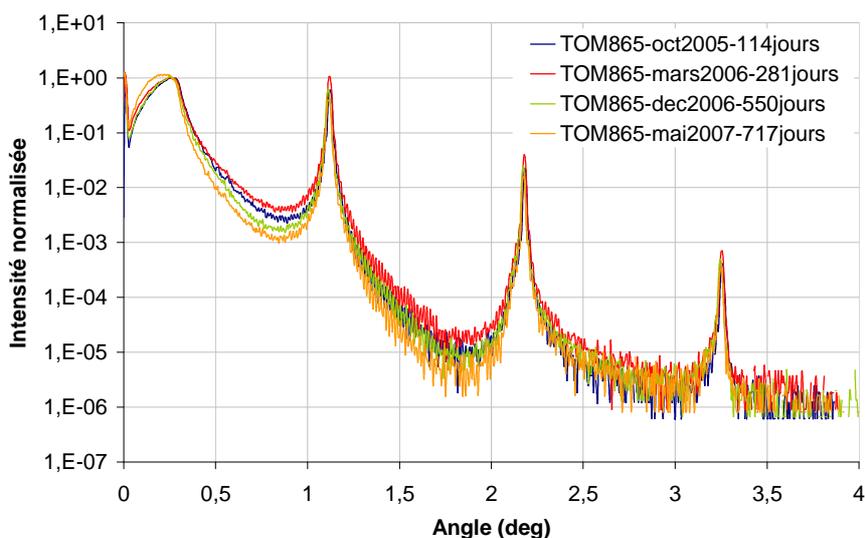


Figure 17 : Mesures de réflectométrie des rayons X rasants effectuées sur l'échantillon TOM865, mesuré le 5 octobre 2005 (114 j.), le 20 mars 2006 (281 j.), le 14 décembre 2006 (550 j.) et le 29 mai 2007 (717 j.).

Les résultats des mesures effectuées à l'énergie d'utilisation sur les échantillons MP0512 et TOM-865 sont résumés dans le tableau 8.

Echantillon	Age de l'échantillon	Ligne de mesure	R (%)	$\theta$ (°)
MP0512	28 jours (fév. 05)	6.3.2. à l'ALS	37,2	22,3
	437 jours (mars 06)	BEAR à Elettra	40,4	22,4
	691 jours (déc. 06)	BEAR à Elettra	39,2	22,5
	817 jours (avril 07)	6.3.2. à l'ALS	37,3	22,3
TOM865	119 jours (oct. 05)	6.3.2. à l'ALS	42,4	22,6
	289 jours (mars 06)	BEAR à Elettra	40,6	22,7
	543 jours (déc. 06)	BEAR à Elettra	39,8	22,8
	669 jours (avril 07)	6.3.2. à l'ALS	37,0	22,6

Tableau 8 : Résumé des réflectivités mesurées à 392.4 eV sur les échantillons MP0512 et TOM-865.

Nous avons pu remarquer que, pour un même échantillon, les mesures effectuées à Elettra donnent de manière systématique des valeurs de réflectivité supérieures aux mesures effectuées à l'ALS. Ceci pourrait être dû à une légère différence de polarisation du faisceau entre les deux instruments, ou à une erreur systématique de calage en énergie, ou encore à la présence d'harmoniques non filtrées à Elettra.

Nous pouvons remarquer que les réflectivités à 392,4 eV se sont comportées différemment pour les deux échantillons étudiés. Si l'on considère que les réflectivités mesurées à Elettra ont été surévaluées par rapport à celles mesurées à l'ALS, la réflectivité de l'échantillon MP0512 semble alors stable sur une période d'au moins 26 mois (depuis février 2005), ce qui semble cohérent avec les résultats de réflectométrie des rayons X en incidence rasante. Dans cette même hypothèse, l'échantillon TOM-865 aurait subi une chute de réflectivité entre octobre 2005 et mars 2006 et semblerait stable depuis mars 2006 (soit une période de 13 mois au moins).

Les deux procédés de dépôt des multicouches Cr/Sc optimisés au LCFIO et chez Xenocs semblent viables pour réaliser des optiques asphériques puisque leur réflectivité reste supérieure à 37% après 13 mois au moins.

### 2.3.2 Etude de stabilité thermique

Afin de simuler l'effet thermique de l'exposition de la multicouche au flux, des traitements thermiques ont été réalisés sur les multicouches Cr/Sc. Cette étude de stabilité thermique a été effectuée en utilisant le four à recuit classique du LCFIO, sur une série d'échantillons déposés au LCFIO et sur une autre série d'échantillons déposés chez Xenocs. Les deux séries d'échantillons

semblant réagir de la même façon aux recuits effectués, nous avons choisi de ne représenter que l'étude menée sur les échantillons déposés chez Xenocs pour plus de lisibilité des résultats.

L'étude thermique a été effectuée sur des multicouches Cr/Sc ( $N=60$ ), toutes issues du même dépôt (TOM-928). Quatre recuits ont été effectués à 100, 200, 300 et 400°C, pendant une heure chacun à l'air. Les résultats de réflectométrie des rayons X rasants sont représentés en figure 18.

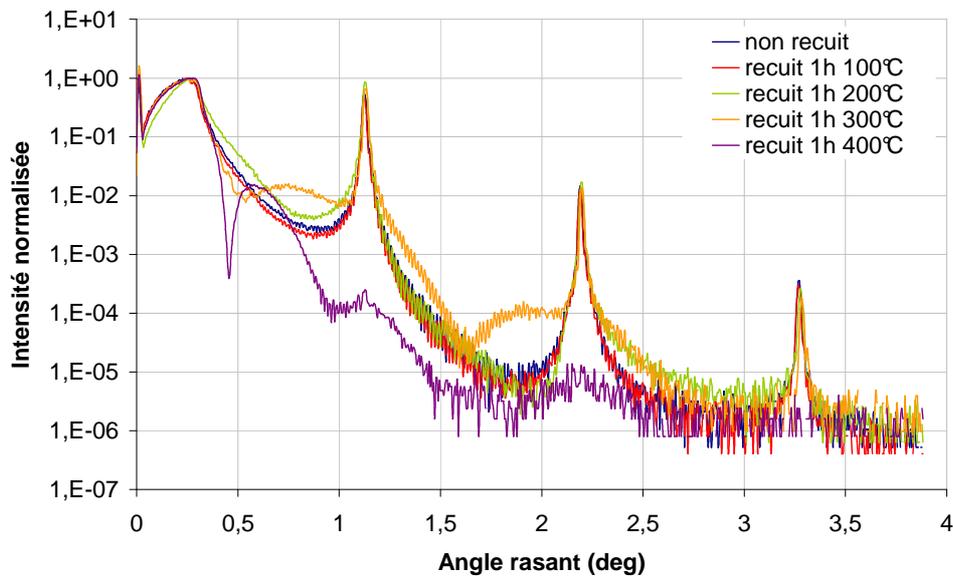


Figure 18 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur 5 échantillons, dont 4 recuits à différentes températures. La durée de chacun des recuits est de 1 h.

Les résultats de réflectométrie des rayons X rasants montrent que les multicouches Cr/Sc paraissent stables jusqu'à 200°C. A 300°C elles commencent à se dégrader (la couche d'oxyde en surface augmente) mais la structure multicouche reste présente, et à 400°C les échantillons recuits semblent ne plus avoir aucune structure périodique (il n'y a plus de pics de Bragg). Contrairement à d'autres systèmes multicouches (Mo/Si ou Sc/Si par exemple [15, 16, 17]), il n'y a pas de déplacement des pics de Bragg pour les multicouches Cr/Sc : leur période reste constante jusqu'à 300°C. Ceci est probablement dû au fait qu'il n'existe pas de composé défini sur le diagramme de phase Cr-Sc, et donc que le phénomène de contraction de période constaté sur d'autres systèmes multicouches ne se produit pas. De plus des analyses d'EXES (spectroscopie d'émission X) ont montré l'absence de produits de réaction aux interfaces des multicouches Cr/Sc.

Afin d'interpréter les mécanismes mis en jeu, les courbes de réflectométrie obtenues sur les multicouches recuites à 200°C et 300°C ont été ajustées par simulation. Un exemple de simulation effectué sur la mesure de la multicouche recuite à 300°C est montré en figure 19.

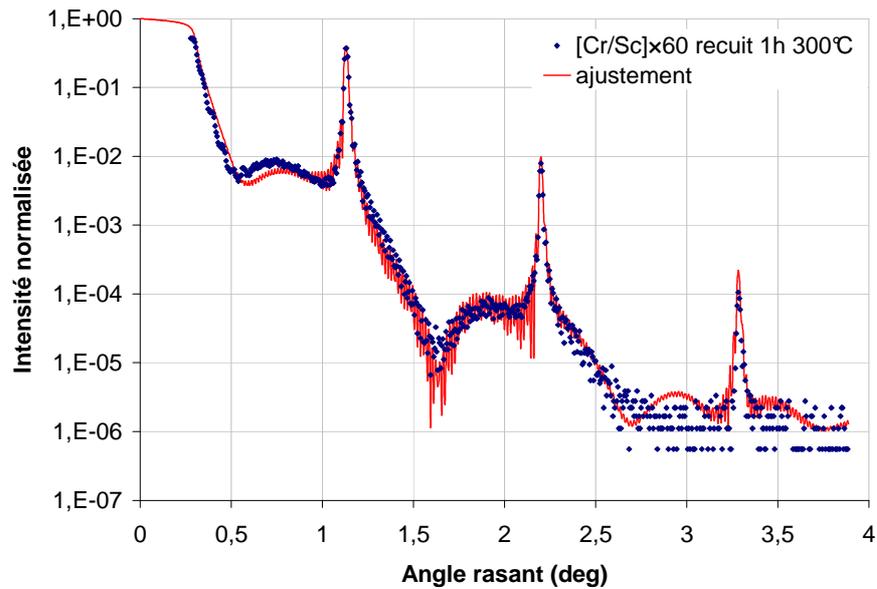


Figure 19 : Ajustement entre les courbes expérimentales et simulées de la multicouche Cr/Sc recuite à la température de 300°C.

Les résultats montrent qu'à 200°C, une partie seulement de la première période (couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en surface) s'est oxydée sur une épaisseur de 1.1 nm (cf. figure 20). A 300°C, la première période Cr/Sc et une partie de la deuxième période se sont oxydées, ce qui correspond à une épaisseur totale d'oxyde de 7 nm (cf. figure 20). A 400°C, l'empilement obtenu après recuit est particulièrement dégradé et nous n'avons pas pu identifier une structure particulière. Etant donné l'allure de la courbe de la figure 18, il semblerait que la multicouche soit devenue en grande partie un mélange d'oxyde de chrome et d'oxyde de scandium. Il a été montré dans la littérature [18] que le scandium s'oxyde rapidement à température ambiante pour former une couche de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  protectrice. Par contre, sous l'effet de la chaleur, l'oxyde de scandium  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  se décompose (se réduit) et l'oxygène contenu dans la couche de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  va alors oxyder les couches situées en-dessous. Il ne joue alors plus son rôle de barrière.

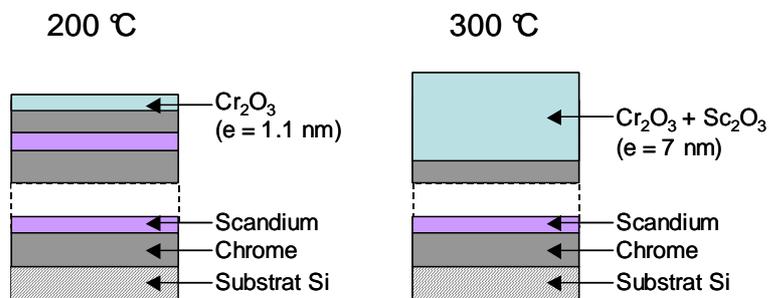


Figure 20 : Schématisation de l'oxydation de la multicouche Cr/Sc avec la température de recuit. Les épaisseurs indiquées sont issues des ajustements.

Un autre recuit de 17 heures à  $100^{\circ}\text{C}$  a été effectué sur une multicouche Cr/Sc issue du même dépôt que les précédentes, pour le comparer au recuit d'une heure à  $100^{\circ}\text{C}$ . Les résultats ne semblent pas montrer de changement significatif de structure de la multicouche, même après 17 heures de recuit.

Afin de vérifier les performances de ces multicouches recuites, nous avons effectué des mesures de réflectivité avec le rayonnement synchrotron, sur la ligne BEAR à Elettra (Trieste). Les résultats de ces mesures effectuées pour des échantillons recuits à 3 températures différentes (100, 200 et  $300^{\circ}\text{C}$ ) sont représentés en figure 21.

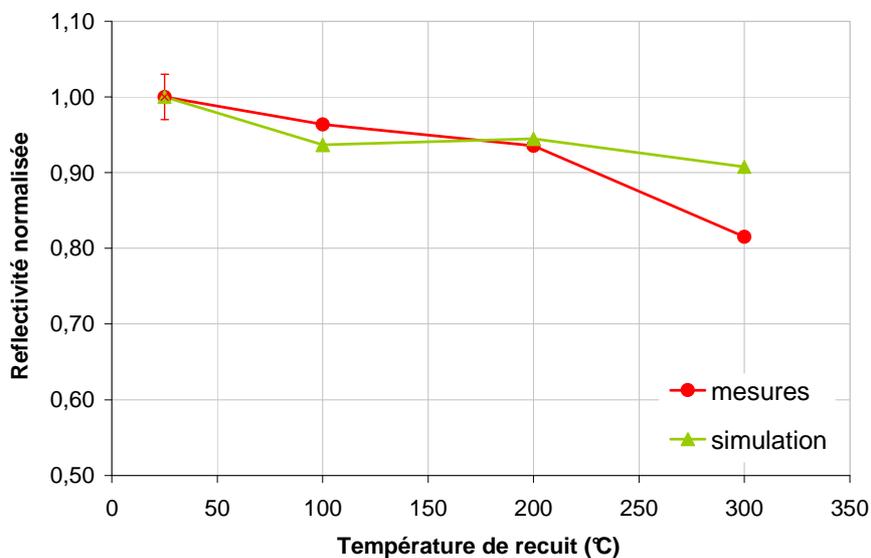


Figure 21 : Réflectivité normalisée en fonction de la température de recuit.

Les mesures de réflectivité montrent que le système Cr/Sc semble être stable jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$ . En effet, la perte de réflectivité à  $200^{\circ}\text{C}$  reste faible ( $R_{\text{non recuit}} = 36\%$ ,  $R_{\text{recuit } 100^{\circ}\text{C}} = 34,4\%$ ,  $R_{\text{recuit } 200^{\circ}\text{C}} = 33,5\%$ ). Par contre, pour une température de  $300^{\circ}\text{C}$ , la perte de réflectivité n'est plus négligeable ( $R_{\text{recuit } 300^{\circ}\text{C}} = 29\%$ ). De plus, le système Cr/Sc semble être stable à  $100^{\circ}\text{C}$ , même pendant 17 heures sous flux : les pertes de réflectivité constatées restent faibles ( $R_{\text{recuit } 17\text{h } 100^{\circ}\text{C}} = 33\%$ ). A partir des ajustements des courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante avec la simulation, nous avons effectués des extrapolations de réflectivité à l'énergie d'utilisation (courbe verte de la figure 20). Les résultats de ces simulations montrent que jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$ , la décroissance de la réflectivité en fonction de la température de recuit est semblable à celle de la réflectivité mesurée, mais qu'à  $300^{\circ}\text{C}$ , la décroissance de la réflectivité est plus importante sur la courbe mesurée que sur celle simulée. Ceci montre que le modèle utilisé pour l'ajustement de la courbe de réflectométrie des rayons X en incidence rasante (modèle à une couche homogène d'oxydes en surface), pour l'échantillon recuit à  $300^{\circ}\text{C}$ , n'est pas réaliste. Des

différences entre les indices théoriques de la couche homogène du modèle et les indices moyens de la couche réelle (inhomogène) peuvent être une explication. La mesure de réflectivité à l'énergie d'utilisation est aussi plus sensible à la surface de l'échantillon que la mesure en X rasants. L'effet d'indice de la couche de surface est donc plus important à l'énergie d'utilisation. Ces résultats montrent la nécessité des mesures avec le rayonnement synchrotron.

Les multicouches Cr/Sc ainsi fabriquées ont des performances satisfaisantes et sont considérées comme suffisamment stables temporellement et thermiquement pour l'application visée (EPMA). En effet, dans leur configuration finale, les multicouches seront soumises aux photons photo-émis d'un substrat de silicium, soumis lui-même à un faisceau d'électrons. L'échauffement de la multicouche induit par ces photons ne dépassera pas  $100^{\circ}\text{C}$ .

### 3. Etude de multicouches pour la raie d'émission $K\alpha$ du Bore

Dans ce paragraphe, nous présentons l'étude expérimentale de miroirs multicouches Mo/B<sub>4</sub>C optimisés pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  du bore ( $E = 183,3$  eV) pour des angles d'incidence proches de  $23^{\circ}$ . Nous allons dans un premier temps décrire la phase de développement du procédé de dépôt des multicouches Mo/B<sub>4</sub>C, afin de vérifier ses performances. Nous présenterons ensuite les résultats d'une étude de contrainte. Finalement, nous présenterons les résultats d'une étude de stabilité temporelle.

Les multicouches ont été déposées sur des substrats de silicium par pulvérisation cathodique magnétron, sur la machine de dépôt de Xenocs. Elles ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante et à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron. La méthodologie employée est semblable à celle précédemment décrite dans la partie relative aux multicouches Cr/Sc.

#### 3.1. Etude et optimisation de multicouches Mo/B<sub>4</sub>C

Nous avons choisi d'étudier le couple de matériaux Mo/B<sub>4</sub>C pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  du bore. Nous avons évalué ses performances et vérifié la faisabilité de son élaboration. D'autre part, le carbure de bore (B<sub>4</sub>C) est un matériau connu pour être fortement contraint [14]. De forts états de contraintes peuvent amener les couches déposées à se détacher, ce qui n'est pas acceptable pour des miroirs voués à être industrialisés. De ce fait, nous nous sommes attachés à déterminer l'état de contrainte de l'empilement, et à essayer de le diminuer pour assurer la bonne tenue mécanique des multicouches.

### 3.1.1 Développement du procédé de dépôt des multicouches Mo/B<sub>4</sub>C

Pour cette étude, un dépôt Mo/B<sub>4</sub>C de 40 périodes a été réalisé. Les paramètres de dépôts des matériaux composants cette multicouche sont détaillés dans le tableau 9.

Matériau	Puissance appliqué à la cible (W)	Vitesse de dépôt (mm/s)
Mo	750 W	23,74
B <sub>4</sub> C	1500 W	25,61

Tableau 9 : Paramètres de dépôts des matériaux composants les multicouches étudiées.

Les résultats de la mesure de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et son ajustement par simulation sont représentés en figure 22.

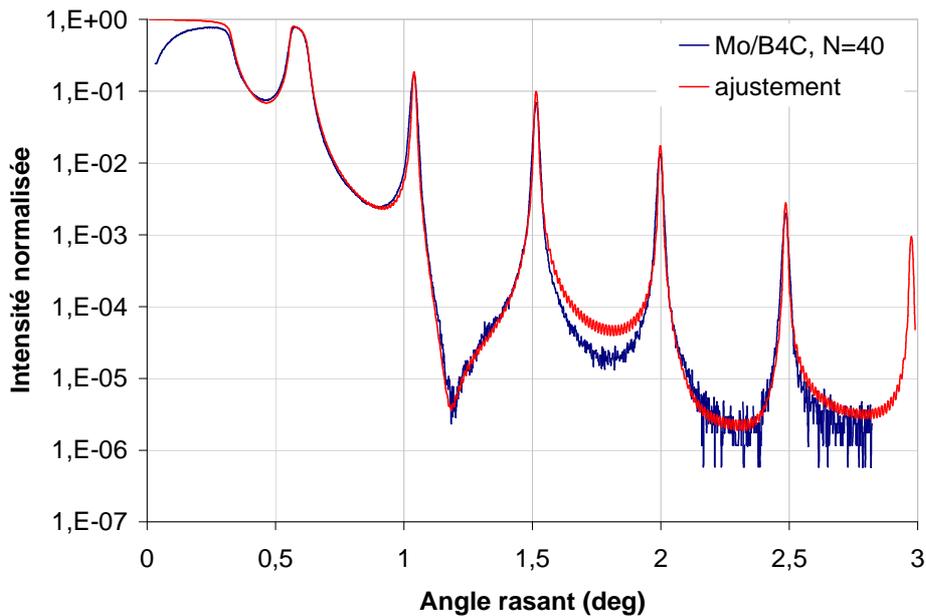


Figure 22 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur l'échantillon de Mo/B<sub>4</sub>C de 40 périodes.

Les résultats des mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis) sont représentés en figure 23.

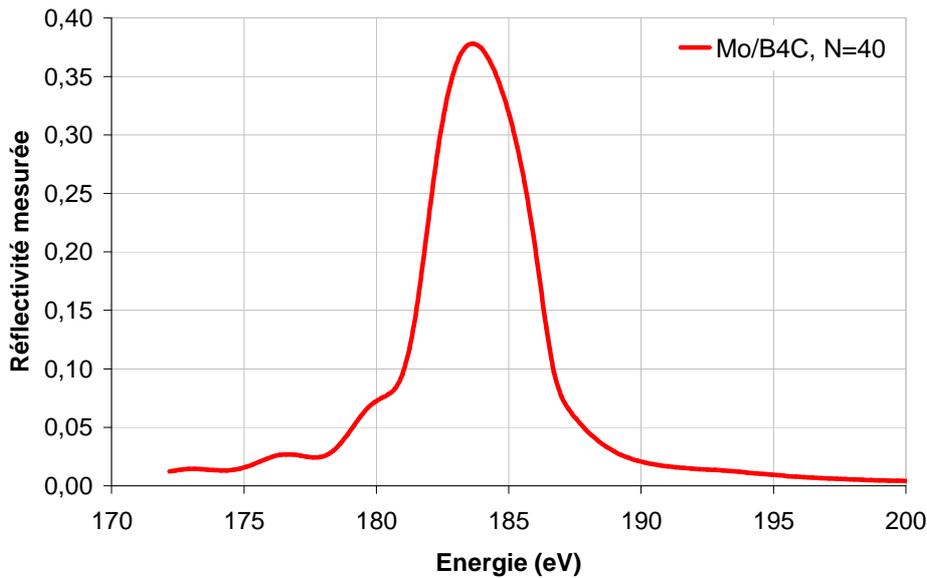
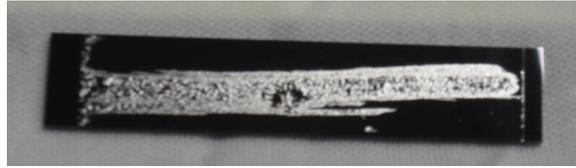


Figure 23 : Courbe de réflectivité mesurée sur la multicouche Mo/B<sub>4</sub>C de 40 périodes, sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

La multicouche Mo/B<sub>4</sub>C (N = 40) a un pouvoir réflecteur de 37% avec une rugosité interfaciale moyenne de 0,5 nm (valeur issue de l'ajustement par simulation effectué sur la courbe de réflectométrie des rayons X en incidence rasante de la figure 22), ce qui correspond à 80% de sa réflectivité théorique (cf.  $R_{th}$  du tableau 2).

### 3.1.2 Etude et optimisation de la tenue mécanique des multicouches

Les multicouches Mo/B<sub>4</sub>C déposées se sont révélées fortement contraintes, ce qui a engendré des déformations non négligeables et des problèmes de décollement de couches (cf. figure 24). Les niveaux de contraintes dans ces empilements sont probablement dus au B<sub>4</sub>C, qui est un matériau connu pour être très fortement contraint en compression [14]. Les déformations peuvent aussi avoir un effet négatif sur les performances des optiques dans leur application finale (cf. Chapitre 1), car elles peuvent engendrer une erreur de forme non négligeable qui aurait pour effet d'altérer la focalisation de l'optique et induire des pertes de flux. Nous avons donc évalué le niveau de contrainte des multicouches Mo/B<sub>4</sub>C. Puis, pour résoudre le problème de décollement, nous avons eu l'idée de compenser partiellement les déformations en ajoutant une couche simple sur la multicouche.

Figure 24 : Photos illustrant le décollement des multicouches Mo/B<sub>4</sub>C.

Pour déterminer l'état de contrainte des empilements étudiés, nous les avons déposés sur des substrats en Si dont le facteur de forme est favorable pour de telles mesures ( $L = 70$  mm,  $l = 5$  mm). Des mesures de flèche du substrat en silicium ont été effectuées avant et après dépôt, à l'aide d'un profilomètre optique (COTEC Altisurf 500). La contrainte moyenne de la couche déposée est ensuite calculée à partir de la formule de Stoney [19 ,20], qui s'exprime de la manière la suivante :

$$\sigma = -\frac{E_s}{(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \times \frac{1}{6 \times R} \quad (3.1)$$

Avec :

- $E_s$ , le module d'Young du substrat
- $\nu_s$ , le coefficient de Poisson du substrat
- $R$ , le rayon de courbure du substrat dû à la déformation dans le plan
- $e_s$ , l'épaisseur du substrat
- $e_f$ , l'épaisseur du film déposé.

La formule 3.1 est valable pour une surface assimilée à une calotte sphérique.

### 3.1.2.1 Contraintes dans les couches déposés sur silicium

Nous avons commencé par estimer expérimentalement les contraintes des multicouches Mo/B<sub>4</sub>C, afin de déterminer si les couches sont en tension ou en compression, ainsi que le niveau de contrainte atteint. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 10.

Multicouche	$\sigma$ (MPa)	$\pm \Delta\sigma$ (MPa)
Mo/B <sub>4</sub> C, N = 40	-1448	58

Tableau 10 : Résultats des mesures de contraintes effectuées sur les différentes multicouches pour la raie d'émission  $K\alpha$  du bore.

Les résultats présentés ci-dessus montrent que les contraintes des multicouches Mo/B<sub>4</sub>C sont négatives, ce qui correspond à des contraintes en compression.

### 3.1.2.2 Contraintes dans une couche de chrome déposée sur silicium

Pour résoudre les problèmes de décollement rencontrés dans le cas des multicouches Mo/B<sub>4</sub>C, nous avons eu l'idée de compenser partiellement ces déformations en ajoutant une couche simple sur la multicouche. Pour des raisons liées au procédé de fabrication de l'optique, la couche compensatrice a été déposée au-dessus de la multicouche. Pour ce faire, nous avons cherché des matériaux susceptibles d'être fortement contraints en tension. Le matériau ainsi sélectionné est le chrome. D'après une recherche bibliographique [21], nous avons pu trouver que les contraintes dans les couches de Cr dépendent de l'épaisseur déposée. Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement (cf. tableau 11 et figure 25) en déposant des couches de chrome d'épaisseurs différentes sur des substrats en silicium.

<b>Epaisseur de chrome</b>	<b><math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b><math>\pm \Delta\sigma</math> (MPa)</b>
68.6 nm	2982	114
116.0 nm	2351	78
172.0 nm	1652	43
287.0 nm	1349	30

Tableau 11 : Résultats des mesures de contraintes effectuées sur des couches de chrome d'épaisseurs différentes.

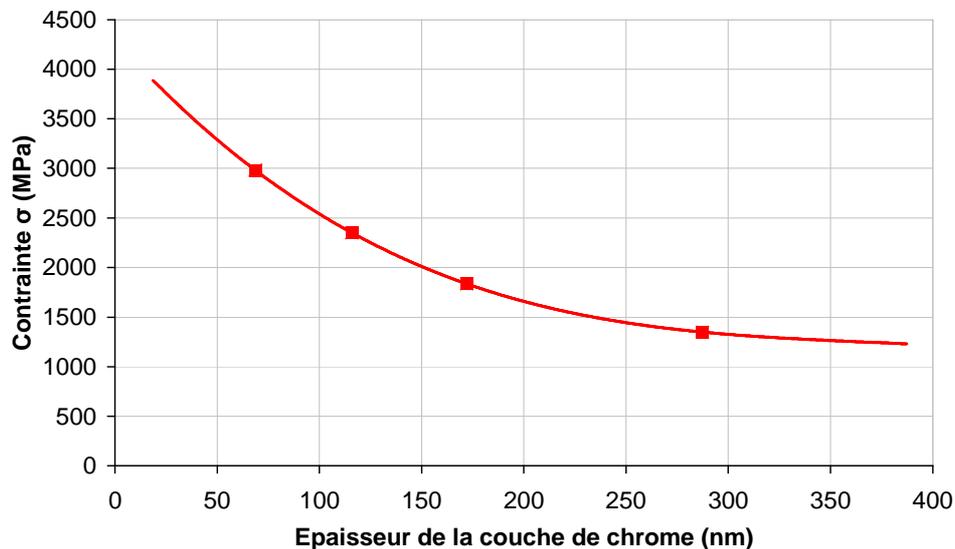


Figure 25 : Evolution de la contrainte d'une couche de chrome en fonction de son épaisseur.

Les résultats présentés dans le tableau 11 et en figure 25 montrent que la contrainte d'une couche de chrome est positive, ce qui correspond à une contrainte en tension. Les valeurs de contraintes  $\sigma$  dans les couches de chrome diminuent lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la bibliographie.

Afin de mieux comprendre l'origine de cet effet, nous avons effectué des mesures de diffraction aux grands angles (cf. figure 26 et tableau 12).

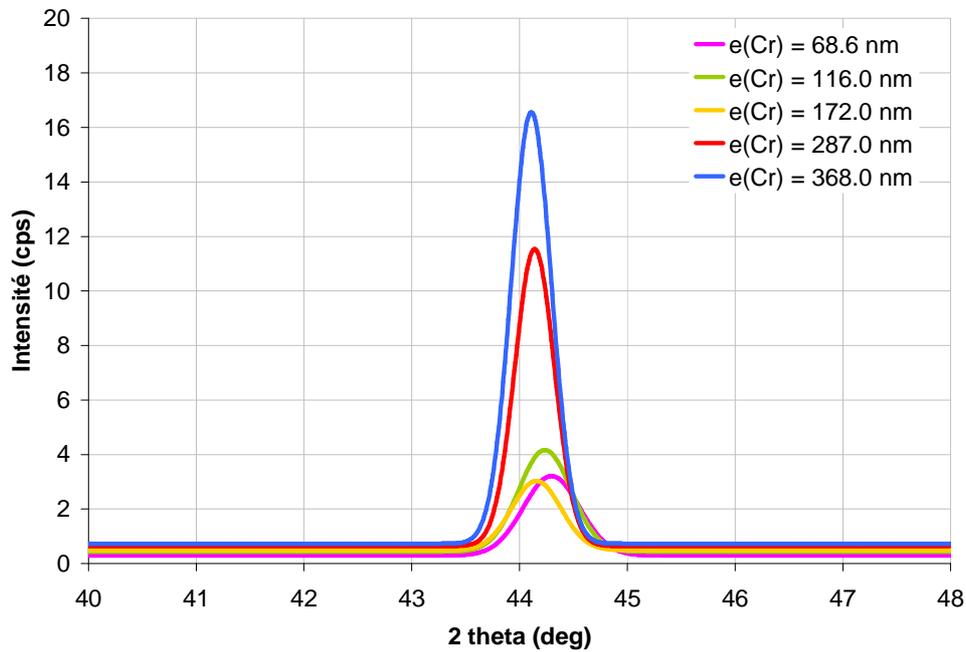


Figure 26 : Courbes de diffraction aux grands angles (pic (110) du chrome cubique centré) sur des couches de chrome de différentes épaisseurs. Les courbes ont été lissées afin de pouvoir mieux les comparer.

Épaisseur de la couche de chrome (nm)	Position en $2\theta$ du pic de diffraction (deg)
68,6	44,36
116,0	44,23
172,0	44,15
287,0	44,14
368,0	44,10

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des positions des pics de diffraction aux grands angles, en fonction de l'épaisseur des couches de chrome déposées.

Les résultats des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles montrent que la position et l'intensité du pic de diffraction varient avec l'épaisseur de la couche de chrome. Plus l'épaisseur de la couche est faible, plus l'intensité du pic est faible, et plus sa position est du côté des grands angles. La faible intensité des pics (17 cps au maximum) signifie que les couches déposées ne sont pas entièrement cristallisées et que la taille des grains est extrêmement faible ( $\varnothing < 100$  nm). De plus, il faut remarquer que les positions des différents pics sont très proches les unes des autres. Ceci montre que les parties cristallisées des couches ont la même structure (cubique centré pour le plan parallèle au substrat :  $2\theta_{cc} = 44,393$  deg), et que les différences observées sur la position des pics sont simplement dues au fait que les couches sont contraintes. Les contraintes en

tension des couches engendrent une réduction de la distance entre 2 plans atomiques (cf. figure 27) [24], ce qui est confirmé par la loi de Bragg :  $2d \sin\theta = n\lambda$ ,  $\theta$  augmente si  $d$  diminue, pour une longueur d'onde  $\lambda$  fixe.

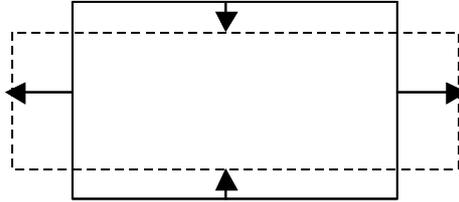


Figure 27 : Schéma représentant les déformations dues aux contraintes dans les couches de chrome. Les flèches horizontales représentent les contraintes en tension dans le plan de la couche de chrome parallèle au substrat, et donc les déformations dans ce plan. Les flèches verticales représentent les déformations induites par ces contraintes dans le plan perpendiculaire au substrat.

Le mécanisme pourrait être le suivant : les contraintes des couches de chrome, dont la résultante est parallèle au plan du substrat engendrent des déformations dans les autres directions, et en particulier dans le plan perpendiculaire au substrat. Si l'on reste dans le domaine élastique, les déformations se font à volume constant et se traduisent par un écrasement de la maille dans le plan perpendiculaire au substrat. Le fait que les contraintes diminuent lorsque l'épaisseur de chrome augmente pourrait s'expliquer par une accommodation des déformations par les premières couches atomiques de l'empilement : plus l'épaisseur de la couche est mince, plus l'influence de la contribution des contraintes interfaciale et thermique est importante ( $\sigma = \sigma_{\text{intrinsèque}} + \sigma_{\text{interfaciale}} + \sigma_{\text{thermique}}$ ).

### 3.1.2.3 Contraintes dans un empilement multicouche Mo/B<sub>4</sub>C + Cr sur silicium

Afin d'éviter les décollements des multicouches Mo/B<sub>4</sub>C, nous avons donc choisi d'ajouter une couche de chrome sur la multicouche. L'épaisseur de la couche de chrome a été calculée pour essayer de minimiser la déformation totale de l'empilement Cr/[(Mo/B<sub>4</sub>C)×40].

Les résultats des mesures de déformation et de contrainte pour une multicouche Mo/B<sub>4</sub>C de 37 périodes, une couche simple de chrome de 172 nm, et un empilement Mo/B<sub>4</sub>C de 40 périodes revêtu d'une couche de chrome de 172 nm d'épaisseur, sont regroupés dans le tableau 13.

Couche	Déformation $\Delta f$ (m)	Contrainte (MPa)
[Mo/B <sub>4</sub> C]×37	$3 \times 10^{-5}$	-1485
Cr <sub>(e=172 nm)</sub>	$-2 \times 10^{-5}$	1836
[Mo/B <sub>4</sub> C]×40 + Cr <sub>(e=172 nm)</sub>	$1,8 \times 10^{-5}$	-525

Tableau 13 : Résultats des mesures de déformation et de contraintes pour une multicouche Mo/B<sub>4</sub>C×37, une couche de Cr (e = 172 nm) et une multicouche Mo/B<sub>4</sub>C×40 + Cr (e = 172 nm).

Compte tenu de la déformation mesurée dans le cas d'une couche de chrome de 172 nm, cette épaisseur devait nous permettre de compenser plus de la moitié de la déformation obtenue avec la multicouche Mo/B<sub>4</sub>C. Expérimentalement, la déformation totale obtenue pour une couche [Mo/B<sub>4</sub>C]×40 + Cr<sub>(e=172 nm)</sub> s'est avérée plus faible que celle d'une multicouche Mo/B<sub>4</sub>C seule, mais plus élevée que l'estimation par calcul. Ceci est probablement dû au fait que la contrainte interfaciale d'une couche de chrome sur du B<sub>4</sub>C est différente de celle d'une couche de chrome sur du silicium. Le fait d'avoir ajouté 172 nm de chrome sur la multicouche Mo/B<sub>4</sub>C nous a permis de retrouver un niveau de contraintes raisonnable (-525 MPa), ce qui a permis d'éviter le décollement des couches.

Les résultats présentés dans cette partie nous ont permis de montrer que de forts niveaux de contrainte ont été constatés sur les multicouches Mo/B<sub>4</sub>C, mais une solution pour les compenser consistant en l'ajout d'une couche simple de chrome s'est révélée efficace.

### 3.2. Etude de stabilité temporelle

Comme nous l'avons évoqué dans le cas des multicouches Cr/Sc (cf. paragraphe 2.3), la structure des multicouches est susceptible de se dégrader dans le temps. Une étude de stabilité temporelle a donc été effectuée sur la multicouche Mo/B<sub>4</sub>C ( $d = 8,96$  nm,  $N = 40$ , fabriquée en mai 2006), grâce à des mesures de réflectométrie des rayons X rasants (cf. figure 28) et avec le rayonnement synchrotron (cf. figure 29), et dont les résultats sont résumés dans le tableau 14. Les mesures de réflectivité ont été effectuées sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis)

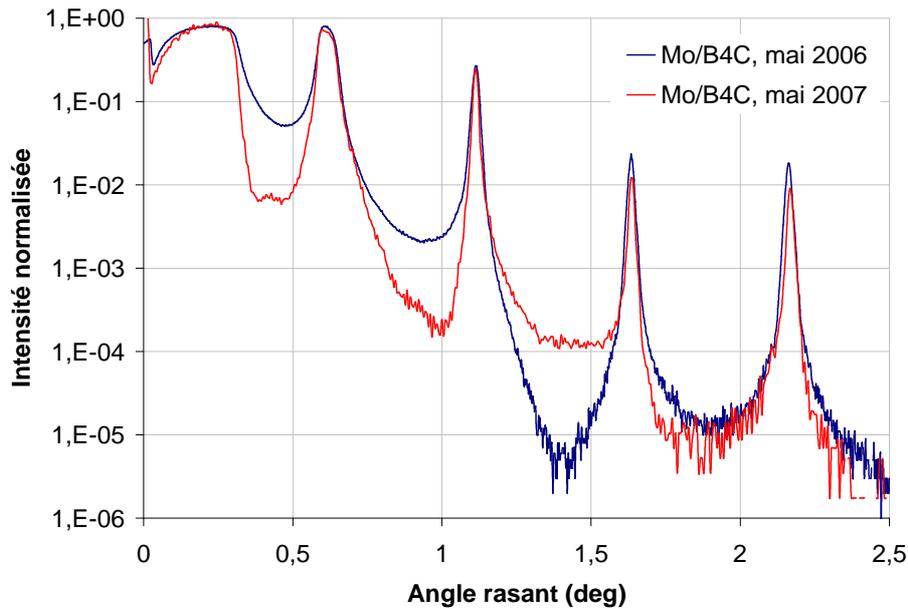


Figure 28 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur l'échantillon de Mo/B<sub>4</sub>C en mai 2006 et mai 2007.

Multicouche	Age	$d$ (nm)	$\sigma_{RX}$ (nm)	R (%)	$\theta$ (°)
Mo/B <sub>4</sub> C	15 jours (mai 06)	8,96	0,50	37,6	24,6
	349 jours (avril 07)	8,93	0,60	31,3	24,8

Tableau 14 : Résumé des structures et des réflectivités mesurées à 183.3 eV sur la multicouche Mo/B<sub>4</sub>C.

Les résultats des ajustements des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante par simulation (colonnes  $d$  et  $\sigma_{RX}$  du tableau 14) montrent que la période de la multicouche Mo/B<sub>4</sub>C a très légèrement diminué (contraction de la période), mais qu'elle peut être considérée comme stable à l'erreur de mesure près. D'autre part, nous pouvons constater que la rugosité moyenne  $\sigma_{RX}$  de la multicouche Mo/B<sub>4</sub>C a légèrement augmenté et que sa surface a fortement évoluée (oxydation, cf. figure 28), ce qui a induit des pertes de réflectivité significatives sur cet échantillon entre mai 2006 et avril 2007 (cf. figure 29).

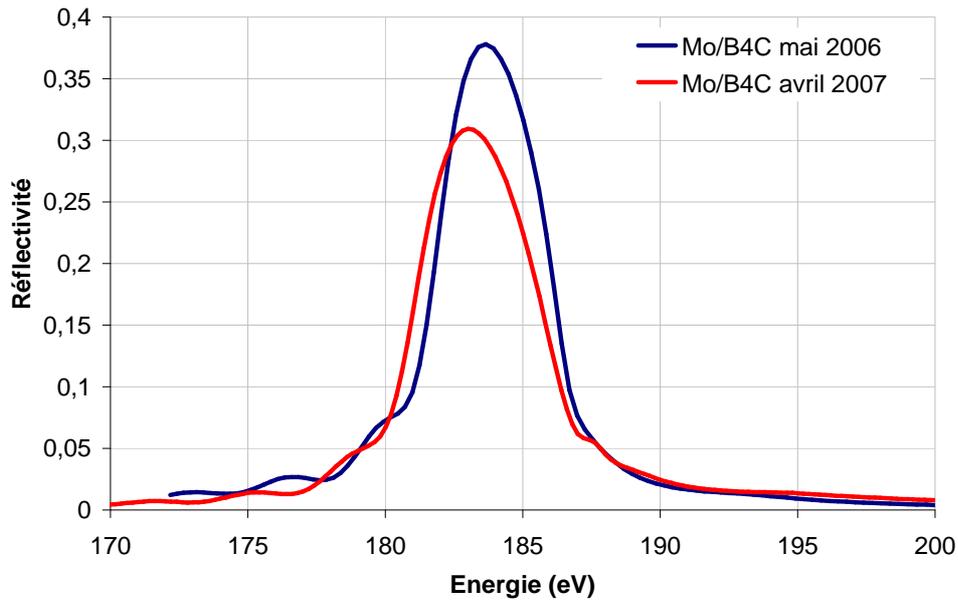


Figure 29 : Courbes de réflectivité mesurées en mai 2006 et avril 2007 sur la multicouche Mo/B<sub>4</sub>C de 40 périodes, sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

#### 4. Etude de multicouches pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène

Nous présentons l'étude expérimentale de miroirs multicouches optimisés pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène ( $E = 524,9$  eV) pour des angles d'incidence de  $23^\circ$ . Nous allons, dans un premier temps, étudier différents couples de matériaux pour réfléchir la raie de l'oxygène, afin d'orienter notre choix vers le couple de matériaux nous semblant le mieux adapté. Finalement, nous étudierons la stabilité des systèmes multicouches les plus prometteurs pour l'application visée.

Les multicouches ont été déposées sur des substrats en silicium par pulvérisation cathodique magnétron. Elles ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante et à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron. La méthodologie employée est semblable à celle décrite dans le cas des multicouches développées pour réfléchir les raies d'émission  $K\alpha$  de l'azote et du bore.

##### 4.1. Etude de différents couples de matériaux

Cette partie a pour but de déterminer lequel des systèmes W/Si, Ni/C et deux autres systèmes dénommés X et Y (dont la composition n'est pas décrite pour des raisons de confidentialité) a les propriétés les plus intéressantes pour l'application visée. Les paramètres des quatre dépôts effectués sont répertoriés dans le tableau 15.

Matériaux	$P_{M1}$ (W)	$P_{M2}$ (W)	$v_{M1}$ (mm/s)	$v_{M2}$ (mm/s)	$N$
W/Si	1000	1500	112,41	53,19	75
Ni/C	750	1500	97,02	30,20	100
X	1000	1500	112,41	53,19	75
Y	750	1500	89,43	50,66	100

Tableau 15 : Récapitulatif des paramètres de dépôt pour les multicouches conçues pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène.

Les résultats des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et leurs ajustements ainsi que les résultats de réflectivité à l'énergie d'utilisation sont représentés dans le tableau 16. Les mesures de réflectivité ont été effectuées sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

Echantillon	$d$ (nm)	$N$	$\sigma_{RX}$ (nm)	$R$ (%)	BP	$R/R_{th}$
W/Si	3,00	75	0,46	9,4	11 eV	0,45
Ni/C	3,03	100	0,52	0,5	-	0,03
X	2,95	75	0,36	8,8	11 eV	0,81
Y	3,06	100	0,35	5,0	7,1 eV	0,34

Tableau 16 : Récapitulatifs des résultats obtenus sur les multicouches conçues pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène.

Les deux systèmes X et Y semblent avoir des rugosités interfaciales moyennes plus faibles que les systèmes W/Si et Ni/C. Les réflectivités à l'énergie d'utilisation obtenues sur les systèmes W/Si et X sont comparables, même si la réflectivité de la multicouche X (8,8%) est un peu plus faible que celle du système W/Si (9,4%). Concernant les systèmes Ni/C et Y, les performances obtenues sont bien en dessous des réflectivités théoriques.

Le choix du couple de matériaux pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène se portera soit sur le couple W/Si, soit sur le couple X. Ce choix se fera en fonction du comportement de ces multicouches lors de l'étude de stabilité temporelle et thermique.

## 4.2. Etude de stabilité

Comme nous l'avons évoqué dans le cas des multicouches Cr/Sc (cf. paragraphe 2.3), la structure des multicouches est susceptible de se dégrader dans le temps. Une étude de stabilité temporelle et thermique est alors nécessaire afin de déterminer lequel des différents procédés étudiés serait le plus stable et donc le mieux adapté, puisque ces couches sont vouées à être industrialisées.

#### 4.2.1 Etude de stabilité temporelle

Nous avons suivi les performances des multicouches W/Si, X et Y fabriqués chez Xenocs, grâce à des mesures de réflectométrie des rayons X rasants et à des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron. L'historique de ces échantillons est le suivant :

- W/Si ( $d = 3,00$  nm,  $N = 75$ ), fabriqué en juillet 2006 ;
- X ( $d = 2,95$  nm,  $N = 75$ ), fabriqué en juillet 2006 ;
- Y ( $d = 3,03$  nm,  $N = 100$ ), fabriqué en mars 2006 ;

Les résultats des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et celles effectuées à l'énergie d'utilisation sur les échantillons W/Si, X et Y sont résumés dans le tableau 17.

Echantillon	Age de l'échantillon	$d$ (nm)	$\sigma_{RX}$ (nm)	R (%)	$\theta$ (°)
W/Si	29 jours (mai 06)	3,00	0,46	9,4	23,5
	267 jours (avril 07)	3,00	0,46	8,4	23,6
X	24 jours (déc. 06)	2,95	0,36	8,8	24,0
	262 jours (avril 07)	2,96	0,36	8,5	23,9
Y	160 jours (déc. 06)	3,06	0,35	5,0	23,1
	398 jours (avril 07)	3,06	0,43	4,5	23,2

Tableau 17 : Résumé des structures et des réflectivités mesurées à l'énergie d'utilisation sur les échantillons W/Si, X et Y.

Les résultats des ajustements effectués sur les mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante (colonnes  $d$  et  $\sigma_{RX}$  du tableau 17) montrent que les périodes des trois systèmes étudiés restent inchangées depuis leur fabrication, à l'erreur de mesure près. D'autre part, nous pouvons constater que la rugosité moyenne  $\sigma_{RX}$  des multicouches W/Si et X n'a pas évolué depuis leur dépôt, alors que celle de la multicouche Y a légèrement augmenté. Ces ajustements ont montré que l'oxydation de surface de ces trois échantillons a légèrement augmenté, mais d'une façon plus marquée sur l'échantillon Y. Nous pouvons donc conclure que les structures des multicouches W/Si, X et Y sont stables depuis leur fabrication.

D'après les résultats des mesures effectuées à l'énergie d'utilisation, nous pouvons remarquer que la réflectivité des trois multicouches à 524,9 eV semble avoir diminué de manière significative entre les deux séries de mesure effectuées. Cette perte de réflectivité reste néanmoins moins importante pour l'échantillon X que pour les deux autres échantillons. Le système X semble alors plus stable que le système W/Si, bien que leurs performances soient équivalentes. Les réflectivités

obtenues sur le système Y montrent qu'il est bien moins adapté que les systèmes W/Si et X pour réfléchir la raie d'émission de l'oxygène.

Pour conclure sur cette partie, nous pouvons affirmer que le système X est plus stable temporellement que les deux autres systèmes, bien qu'après une période de 8 mois, les deux systèmes W/Si et X aient des propriétés réfléchives équivalentes.

#### 4.2.2 Etude de stabilité thermique

Dans cette partie, nous avons voulu voir lequel des deux systèmes W/Si et X était le plus stable thermiquement. Cette étude de stabilité thermique a été effectuée à l'aide d'une étuve située à Xenocs. Tous les recuits présentés ont été effectués à l'air, pendant 1 heure, en cumulatif sur un même échantillon. Les températures de recuit vont de  $100^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{C}$ , par pas de  $25^{\circ}\text{C}$ .

Des mesures de réflectométrie des rayons X rasants ont été effectuées après chaque recuit. Nous avons représenté seulement quelques unes de ces mesures sur la figure 30, pour plus de lisibilité. Ces mesures ont toutes été effectuées chez Xenocs. Nous avons représenté, sur la figure 31, l'évolution de la période de la multicouche en fonction de la température de recuit pour les deux systèmes décrits ci-dessus.

D'après les résultats des courbes de réflectométrie des rayons X rasants représentés sur la figure 30(a), nous pouvons remarquer que la période de la multicouche W/Si a tendance à diminuer légèrement lorsque la température de recuit augmente (les pics de Bragg ont tendance à se décaler vers les grands angles), mais la structure multicouche reste présente jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$ . La contraction de période observée sur l'échantillon de W/Si peut être attribuée à la formation de siliciures de tungstène cristallisés, plus dense à l'interface [22]. D'autre part, la surface de l'échantillon ne semble pas évoluer significativement. Finalement, nous pouvons remarquer que le fond continu entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> pic de Bragg diminue lorsque la température de recuit augmente, ce qui peut traduire un effet combiné d'une variation de  $\Gamma$  sur la période de la multicouche avec une augmentation de la rugosité aux interfaces de la multicouche. Les couches doivent probablement interdiffuser entre elles, ce qui joue à la fois sur le  $\Gamma$ , la période et la rugosité de la multicouche.

Concernant la multicouche X (cf. figure 30(b)), sa période semble stable (les pics de Bragg ne se déplacent pas d'une façon significative), mais le  $\Gamma$  sur la période semble varier à partir de  $300^{\circ}\text{C}$  (pic de Bragg du 3<sup>ème</sup> ordre plus élevé à  $300^{\circ}\text{C}$  qu'aux autres températures). De plus, ni la surface de l'échantillon et ni la rugosité interfaciale de la multicouche semblent évoluer de façon significative, ce qui montre que le système X est plus stable thermiquement que le système W/Si.

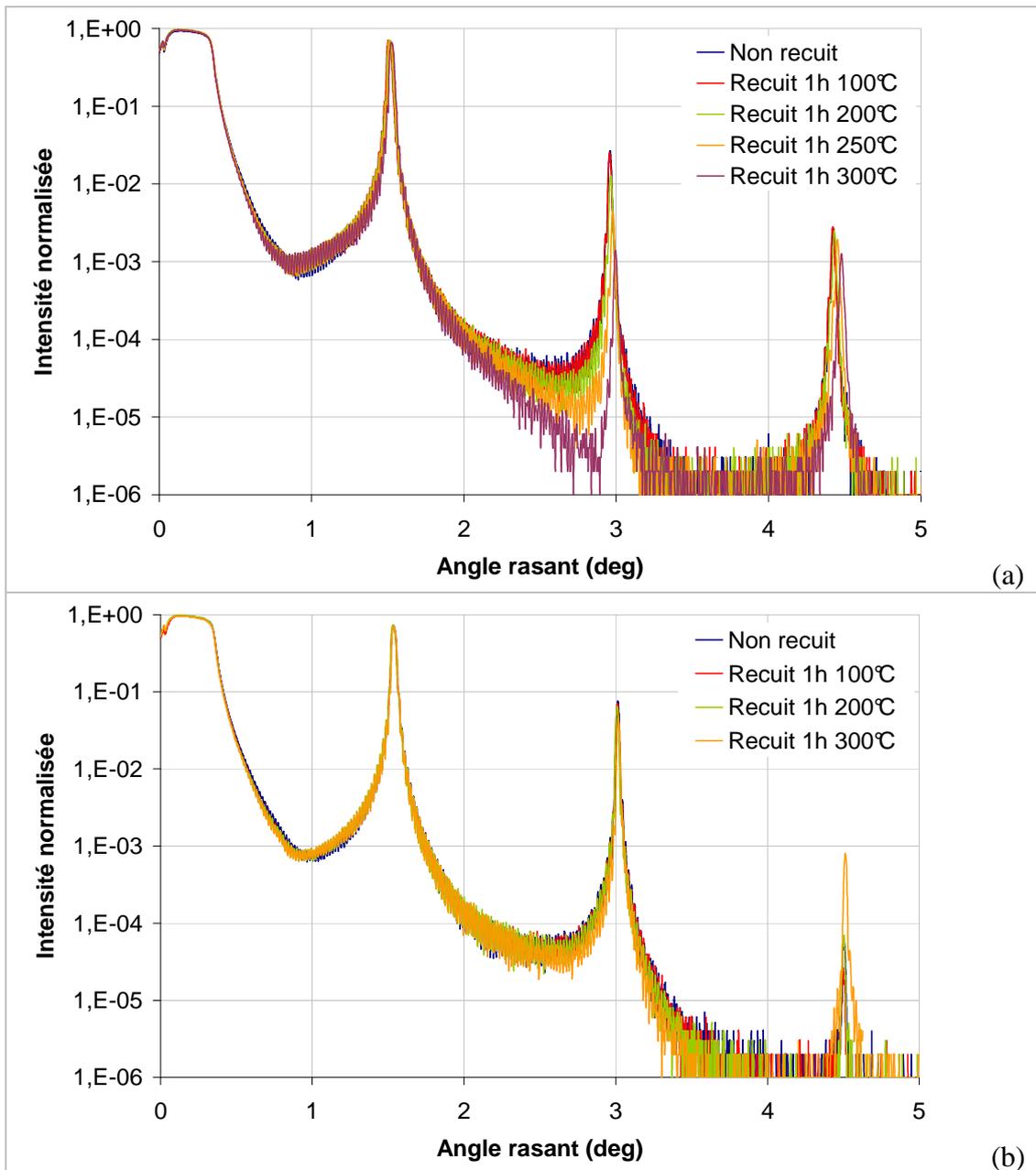


Figure 30 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur les multicouches W/Si (a) et X (b), pour différentes températures de recuit.

Les résultats représentés sur la figure 31 confirment bien nos affirmations issues des résultats de réflectométrie des rayons X rasants. En effet, nous pouvons clairement remarquer que la période de la multicouche X ne semble pas évoluer de façon significative, contrairement à celle de la multicouche W/Si, qui diminue entre 200°C et 300°C. Ces résultats montrent une fois de plus que le système X est bien plus stable que le système W/Si.

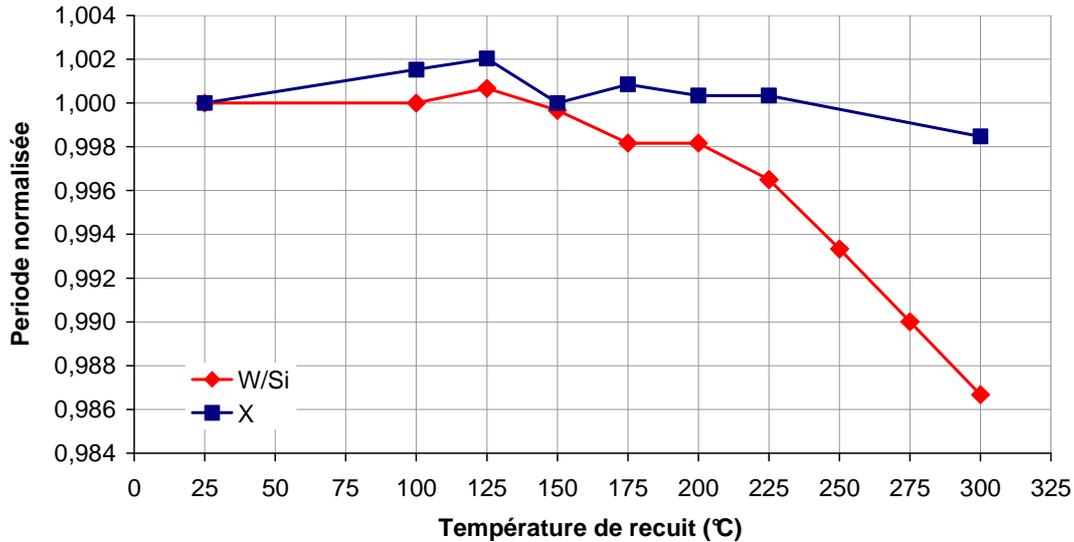


Figure 31 : Evolution de la période normalisée de la multicouche en fonction de la température de recuit pour les échantillons W/Si et X.

Le couple de matériaux le mieux approprié pour la détection de la raie de l'oxygène serait alors le système X. Il serait néanmoins intéressant de mesurer ces multicouches recuites à la longueur d'onde d'utilisation pour confirmer ces résultats.

## 5. Bilan et discussion

L'étude décrite tout au long de ce chapitre nous a permis d'optimiser les procédés de dépôt et de choisir le couple de matériaux le plus adéquat pour sélectionner la raie d'émission associée. Les trois couples de matériaux retenus sont Mo/B<sub>4</sub>C, Cr/Sc et X, pour les raies d'émission K $\alpha$  du bore, de l'azote et de l'oxygène respectivement. Il nous a semblé intéressant de comparer les performances et l'évolution de ces trois systèmes, ce qui fait l'objet de cette discussion. Les performances de ces trois systèmes sont regroupées dans le tableau 18.

Multicouche	$N$	$d$ (nm)	Energie (eV)	$\sigma_{RX}$ (nm)	$R$ (%)	$R/R_{th}$
Mo/B <sub>4</sub> C	40	8,96	183,3	0,50	37,6	0,80
Cr/Sc	60	4,12	392,4	0,42	42,4	0,91
X	75	2,95	524,9	0,36	8,8	0,81

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des performances des multicouches optimales pour les 3 raies d'émission étudiées.

Plus l'énergie de la raie d'émission à sélectionner est grande, plus la période  $d$  de la multicouche est faible (loi de Bragg), et plus le nombre de périodes nécessaire pour obtenir une réflectivité proche de la réflectivité théorique est élevé. En effet, plus la période est faible, plus le rayonnement incident peut traverser un nombre de couche élevé avant d'être absorbé. De plus, plus la période de la multicouche est faible, plus la réflectivité est affectée par la rugosité des couches. En effet, bien que la rugosité moyenne de la multicouche X ( $\sigma_{RX} = 0,36$  nm) soit plus faible que celle des multicouches Cr/Sc et Mo/B<sub>4</sub>C ( $\sigma_{RX} = 0,42$  nm et 0,50 nm respectivement), la réflectivité expérimentale est plus faible pour cette multicouche. Nous avons pu aussi constater ce phénomène sur les multicouches Cr/Sc lorsque leurs épaisseurs tendent à être plus faibles.

L'étude de stabilité temporelle a permis de montrer que les systèmes X et Cr/Sc sont stables sur plus de 7 mois et 28 mois respectivement. En effet, ni la période de ces multicouches, ni leur réflectivité n'évoluent de manière significative. Seule la surface de la multicouche Cr/Sc évolue légèrement (oxydation), mais sans que cela n'affecte ses propriétés réfléchissantes. Par contre, concernant la multicouche Mo/B<sub>4</sub>C, la rugosité moyenne  $\sigma_{RX}$  et la surface se sont dégradées, ce qui a induit des pertes de réflectivité significatives entre mai 2006 et avril 2007.

Sur le plan de la stabilité thermique, seules les multicouches Cr/Sc et X ont été étudiées. Elles ne subissent pas d'interdiffusion aux interfaces et, de ce fait, leur période reste constante même à 300°C. La surface de la multicouche Cr/Sc a tendance à beaucoup plus s'oxyder à température élevée ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) que celle de la multicouche X. A la surface de la multicouche X, une couche passivante se forme en s'oxydant, et ce composé est connu pour ne pas évoluer une fois qu'il est formé. Dans le cas du système Cr/Sc, le chrome de surface s'oxyde au contact de l'air et la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formée est elle aussi passivante. On suppose alors que la totalité de l'épaisseur de chrome a dû être oxydée pour que la couche de scandium s'oxyde à son tour. Le scandium étant un matériau connu pour s'oxyder rapidement à l'air [18], il va rapidement s'oxyder. Sous l'effet de la chaleur, l'oxyde de scandium Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se décompose (se réduit) et l'oxygène contenu dans la couche de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> va alors oxyder les couches situées en-dessous [18]. Il faudrait alors choisir une épaisseur de chrome plus importante afin que la passivation de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit plus efficace et empêche l'oxydation du scandium, ou utiliser une couche de protection de surface adaptée.

Le couple de matériaux le plus stable est de loin X puisqu'il ne subit ni d'interdiffusion, ni d'oxydation de surface importante à température élevée. Néanmoins, les trois systèmes sélectionnés pour réfléchir les raies d'émission K $\alpha$  du bore, de l'azote et de l'oxygène peuvent être retenus pour les applications visées (cf. chapitre 4).

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de différents couples de matériaux destinés à réfléchir les raies d'émission  $K\alpha$  de l'azote, du bore et de l'oxygène.

La méthodologie employée consiste à effectuer, dans un premier temps, une étude théorique par simulation, qui permet de limiter le nombre de couples de matériaux à étudier expérimentalement, et de définir les spécifications des structures multicouches à déposer. A partir de ces spécifications, nous avons pu optimiser les procédés de dépôt des différents couples de matériaux étudiés, afin d'affiner leur structure.

Ainsi, la rugosité des multicouches Cr/Sc a pu être considérablement améliorée en diminuant la pression du gaz utilisé lors du procédé de dépôt ( $\sigma_{RX}=1,4\text{nm}$  pour  $p=2\text{mTorr}$ ,  $\sigma_{RX}=0,45\text{nm}$  pour  $p=0,7\text{mTorr}$ ), nous permettant d'obtenir de bons résultats de réflectivité à l'énergie d'utilisation ( $R>37\%$ ). Il a alors été démontré que le nombre optimal de périodes pour une multicouche Cr/Sc conçue pour un angle de  $23^\circ$  est de 60, contrairement au nombre de 100 déterminé de manière théorique. Nous avons également pu montrer que la rugosité interfaciale a d'autant plus d'influence sur la réflectivité des multicouches que leurs épaisseurs tendent à être plus faibles.

L'étude de multicouches pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote développées pour un angle proche de la normale nous a permis de montrer que le fait de nitrurer le chrome permettait de considérablement augmenter leurs performances ( $R \times 2,75$ ). Il serait intéressant d'appliquer ce procédé à des multicouches conçues pour un angle de  $45^\circ$ .

Finalement, la réflectivité des multicouches conçues pour la raie d'émission de  $K\alpha$  l'azote s'est avérée stable, bien qu'une très légère baisse de réflectivité ait été observée pour l'échantillon fabriqué à Xenocs, contrairement à l'échantillon fabriqué au LCFIO qui semble avoir conservé sa réflectivité depuis 28 mois au moins.

En ce qui concerne la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène, bien qu'ayant une réflectivité équivalente au système W/Si ( $R=8,5\%$ ), le système X est plus stable que les systèmes W/Si et Y, tant d'un point de vue temporel que thermique. C'est donc vers ce couple de matériaux que s'est orienté notre choix.

Bien que le couple de matériaux Mo/B<sub>4</sub>C semble approprié pour réfléchir la raie d'émission K $\alpha$  du bore, d'autres systèmes ont fait l'objet d'une étude poussée mais les résultats ne peuvent être présentés pour des raisons de confidentialité. Douze procédés de dépôts ont alors été testés et comparés. L'étude de stabilité temporelle et thermique de ces différents couples de matériaux nous a permis de montrer qu'un couple de matériaux est mieux approprié que Mo/B<sub>4</sub>C pour réfléchir la raie d'émission K $\alpha$  du bore, puisque sa réflectivité mesurée est bien supérieure à celle de Mo/B<sub>4</sub>C et il subit le moins d'interdiffusion aux interfaces, ce qui est un point critique quant aux performances de la multicouche à l'énergie d'utilisation.

## Figures du chapitre 3

---

Figure 1 : Décrément à 1 de la partie réelle ( $1-n$ ) et partie imaginaire ( $k$ ) des indices des différents matériaux utilisés.....	62
Figure 2 : Interface utilisateur du programme de simulation IMD, montrant les paramètres fixes (matériaux, angle, énergie) et les paramètres variables de la multicouche ( $d$ et $\Gamma$ ).....	64
Figure 3 : Résultat du calcul effectué à partir des paramètres représentés en figure 2.....	65
Figure 4 : Résultat du calcul effectué en faisant varier le nombre de périodes $N$ . ....	65
Figure 5 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante (points) avec leurs ajustements (lignes), pour trois échantillons ayant un nombre de périodes différent. Les trois courbes ont été décalées pour plus de lisibilité. ....	68
Figure 6 : Images AFM obtenues sur trois échantillons contenant différents nombres de périodes (27, 60 et 120), avec leurs rugosités rms calculées.....	70
Figure 7 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour trois échantillons ayant un nombre de périodes de 27, 60 et 120.....	70
Figure 8 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante expérimentales (points), et leurs ajustements (lignes), pour des échantillons ayant été déposés à différentes pressions. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.....	72
Figure 9 : Images AFM obtenues sur deux échantillons déposés à des pressions différentes, avec leurs rugosités rms calculées. ....	74
Figure 10 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour trois échantillons ayant été déposés à différentes pressions.....	75
Figure 11 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour 4 multicouches déposées dans les mêmes conditions, avec des nombres de périodes $N$ de 40, 60, 80 et 100. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité. ....	76
Figure 12 : Réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1 (mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante) en fonction du nombre de périodes $N$ de la multicouche.....	77
Figure 13 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour des multicouches ayant différents nombres de périodes $N$ . ....	77
Figure 14 : Diagramme de phase Cr-Sc. ....	81
Figure 15 : Historique des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron pour les échantillons MP0512 et TOM-865. ....	82
Figure 16 : Mesures de réflectométrie des rayons X rasants effectuées sur l'échantillon MP0512, mesuré le 18 janvier 2005, le 21 mars 2006, le 14 décembre 2006 et le 29 mai 2007. ....	82
Figure 17 : Mesures de réflectométrie des rayons X rasants effectuées sur l'échantillon TOM865, mesuré le 5 octobre 2005 (114 j.), le 20 mars 2006 (281 j.), le 14 décembre 2006 (550 j.) et le 29 mai 2007 (717 j.)...	83

Figure 18 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur 5 échantillons, dont 4 recuits à différentes températures. La durée de chacun des recuits est de 1 h.....	85
Figure 19 : Ajustement entre les courbes expérimentales et simulées de la multicouche Cr/Sc recuite à la température de 300°C.....	86
Figure 20 : Schématisation de l'oxydation de la multicouche Cr/Sc avec la température de recuit. Les épaisseurs indiquées sont issues des ajustements.....	86
Figure 21 : Réflectivité normalisée en fonction de la température de recuit.....	87
Figure 22 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur l'échantillon de Mo/B <sub>4</sub> C de 40 périodes.....	89
Figure 23 : Courbe de réflectivité mesurée sur la multicouche Mo/B <sub>4</sub> C de 40 périodes, sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis). ....	90
Figure 24 : Photos illustrant le décollement des multicouches Mo/B <sub>4</sub> C. ....	91
Figure 25 : Evolution de la contrainte d'une couche de chrome en fonction de son épaisseur.....	92
Figure 26 : Courbes de diffraction aux grands angles (pic (110) du chrome cubique centré) sur des couches de chrome de différentes épaisseurs. Les courbes ont été lissées afin de pouvoir mieux les comparer. ....	93
Figure 27 : Schéma représentant les déformations dues aux contraintes dans les couches de chrome. Les flèches horizontales représentent les contraintes en tension dans le plan de la couche de chrome parallèle au substrat, et donc les déformations dans ce plan. Les flèches verticales représentent les déformations induites par ces contraintes dans le plan perpendiculaire au substrat. ....	94
Figure 28 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur l'échantillon de Mo/B <sub>4</sub> C en mai 2006 et mai 2007. ....	96
Figure 29 : Courbes de réflectivité mesurées en mai 2006 et avril 2007 sur la multicouche Mo/B <sub>4</sub> C de 40 périodes, sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis). ....	97
Figure 30 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur les multicouches W/Si (a) et X (b), pour différentes températures de recuit. ....	101
Figure 31 : Evolution de la période normalisée de la multicouche en fonction de la température de recuit pour les échantillons W/Si et X. ....	102

---

## Références du chapitre 3

---

- [1] J.M. André, P. Jonnard, C. Michaelsen, J. Wiesmann, F. Bridou, M.F. Ravet, A. Jérôme, F. Delmotte, E.O. Filatova, “La/B<sub>4</sub>C small period multilayer interferential mirror for the analysis of boron”, *X-Ray Spectrom.* **34**, 203-206 (2005)
- [2] F. Schäfers, H. C. Mertins, F. Schmolla, I. Packe, N. N. Salashchenko, and E. A. Shamov, “Cr/Sc multilayers for the soft X-ray range”, *Appl. Opt.* **37**, 719-728 (1998)
- [3] V. Dupuis, M. F. Ravet, C. Tête, M. Piecuch, and B. Vidal, “Characteristics and thermal behaviour of W/Si multilayers with well-defined interfaces”, *J. Appl. Phys.* **68**(7), 3348-3355 (1990)
- [4] M. Brunel, S. Enzo, M. Jergel, S. Luby, E. Majkova, I. Vavra, “Structural characterization and thermal stability of W/Si multilayers”, *J. Mater. Res.* **8**(10), 2600-2607 (1993)
- [5] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, “X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30000 eV, Z = 1-92”, *Atomic Data and Nuclear Tables* **54**(2), 181-342 (1993)
- [6] D. G. Stearns, D. P. Gaines, D. W. Sweeney, E. M. Gullikson, “Non specular x-ray scattering in a multilayer-coated imaging system” *J. Appl. Phys.* **84**(2), 1003 (1998)
- [7] F. Schäfers, M. Mertin, D. Abramsohn, A. Gaupp, H. C. Mertins, N. N. Salashchenko, “Cr/Sc nanolayers for the water window : improved performance”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 349 (2001)
- [8] J. Birch, F. Eriksson, G. A. Johansson, H. M. Hertz, “Recent advances in ion-assisted growth of Cr/Sc multilayer X-ray mirrors for the water window”, *Vacuum* **68**, 275 (2003)
- [9] T. Kuhlmann, S. Yulin, T. Feigl, N. Kaiser, T. Gorelik, U. Kaiser, W. Richter, “Chromium-scandium multilayer mirrors for the nitrogen K $\alpha$  line in the water window region”, *Appl. Opt.* **41**, 2048 (2002)
- [10] S. P. Vernon, D. G. Stearns and R.S. Rosen, “Ion-assisted sputter deposition of molybdenum-silicon multilayers”, *Appl. Opt.* **32**, 6969 (1993)
- [11] F. Eriksson, N. Ghafoor, F. Schäfers, E. M. Gullikson, J. Birch, “Interface engineering of short period Ni/V multilayer X-ray mirrors”, *Thin Solid films* **500**, 84 (2006)
- [12] S. Yulin, F. Schäfers, T. Feigl, N. Kaiser, *Proc. SPIE in Advances in Mirror Technology for X-Ray, EUV Lithography, Laser, and Other Applications*, **5193**, A. M. Khounsary; U. Dinger; K. Ota (Eds, 2004), p. 172
- [13] Saša Bajt, D. G. Stearns, P. A. Kearney, “Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers”, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001)

- [14] J. Gautier, "Etude et élaboration de revêtements multicouches pour l'optique extrême UV dans la gamme spectrale 30-50 nm", Thèse de l'Université Paris Sud, 2005
- [15] C. Montcalm, "Reduction of residual stress in extreme ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors with postdeposition thermal treatments", *Opt. Eng.* **40**(3), 469-477 (2001)
- [16] S. Bajt, J. Alameda, T. Barbee Jr., W. M. Clift, J. A. Folta, B. Kauffman, E. Spiller, "Improved reflectance and stability of Mo/Si multilayers", *Proc. SPIE in Soft X-Ray and EUV Imaging Systems II*, **4506**, D. A. Tichenor, J. A. Folta (Eds, 2001), p. 65.
- [17] J. Gautier, F. Delmotte, M. Roulliay, M.F. Ravet, F. Bridou, A. Jerome, A. Giglia, S. Nannarone, "Performances and stability of Sc/Sc multilayers with barrier layers for wavelengths around 46 nm", *Proc. SPIE in Advances in Optical Thin Films II*, **5963**, C. Amra, N. Kaiser, H. A. Macleod (Eds, 2005)
- [18] A. Shih, J. E. Yater, C. Hor, R. Abrams, "Oxydation of thin scandium films", *Appl. Surf. Sci.* **211**, 136-145 (2003)
- [19] G. G. Stoney, G.G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **82**, 172 (1909)
- [20] R. Seibrecht, "Short report stress measurements at Xenocs" 12-03-2003
- [21] G. C. A. M. Janssen, A. J. Dammers, V. G. M. Sivel and W. R. Wang, "Tensile stress in hard metal films", *App. Phys. Letters* **83**(16), 3287 (2003)
- [22] V. Dupuis, M.F. Ravet, M. Piecuch, C. Tête, "Stability of multilayers for x-ray optics under pulsed-laser irradiation and classical thermal treatments", *Proc. SPIE Vol. 1140*, p. 573, 1989.
-



# Chapitre 4 : Réalisation de composants optiques asphériques

---

Les études décrites dans le chapitre 3 nous ont permis d'optimiser les procédés d'élaboration des multicouches, afin de pouvoir les déposer sur des composants optiques asphériques.

Ce chapitre a pour but de détailler les différentes étapes de la fabrication de composants optiques asphériques. Dans un premier temps, nous expliciterons pourquoi nous avons besoin de réaliser ce type de composants. Puis, l'étude préliminaire menée au LCFIO ayant pour objectif de vérifier la faisabilité du procédé de dépôt à gradient de période avant de transférer ce procédé chez Xenocs pour la réalisation de prototypes sera détaillée. Finalement, les résultats de la caractérisation complète d'un prototype réalisée avec le rayonnement synchrotron seront présentés. Toute cette étude a été effectuée avec des multicouches Cr/Sc conçues pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote ( $E = 392,4 \text{ eV}$ ).

## 1. Description générale de la problématique

Les composants optiques courbés revêtus de multicouches réfléchissantes sont largement utilisés dans le domaine des rayons X pour différentes applications, afin de conditionner et monochromatiser le faisceau. Cette idée de fabriquer des miroirs courbés revêtus de multicouches à gradient de période a été suggérée par H. Göbel en 1992 [1, 2, 3]. L'idée est de compenser la variation d'angle des différents faisceaux arrivant sur l'optique par une variation correspondante de la période de la multicouche, pour que la loi de Bragg soit satisfaite à une énergie donnée en tout point de l'optique. A l'aide de miroirs courbés paraboliquement ou elliptiquement, le faisceau incident de rayons X peut être transformé en faisceau collimaté ou focalisé respectivement (cf. figure1).

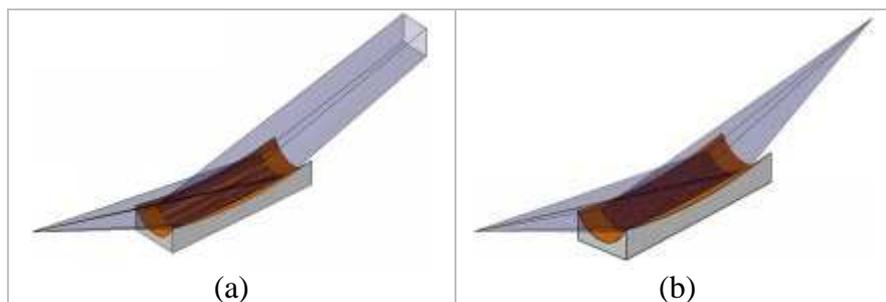


Figure 1 : Exemple de miroirs courbés. (a) miroir collimatant courbé paraboliquement. (b) miroir focalisant courbé elliptiquement.

Dans l'application décrite dans le présent manuscrit (EPMA), le rôle de l'optique asphérique est de focaliser le faisceau de rayons X émis par l'échantillon à analyser sur le détecteur (cf. figure 2(a)), tout en sélectionnant la raie d'émission étudiée. L'idée de Xenocs a été d'utiliser une optique ayant une courbure bidimensionnelle, afin de pouvoir focaliser le faisceau incident en 2 dimensions. La forme idéale pour focaliser le faisceau de rayons X du point source (spot illuminé par le faisceau électronique) sur le diaphragme placé devant le détecteur est un ellipsoïde de révolution. Sur une vue en coupe, cette forme idéale est alors une ellipse (cf. figure 2(b)). L'ellipsoïde de révolution permet d'obtenir l'image du point source sur le détecteur, en focalisant le faisceau incident en deux dimensions.

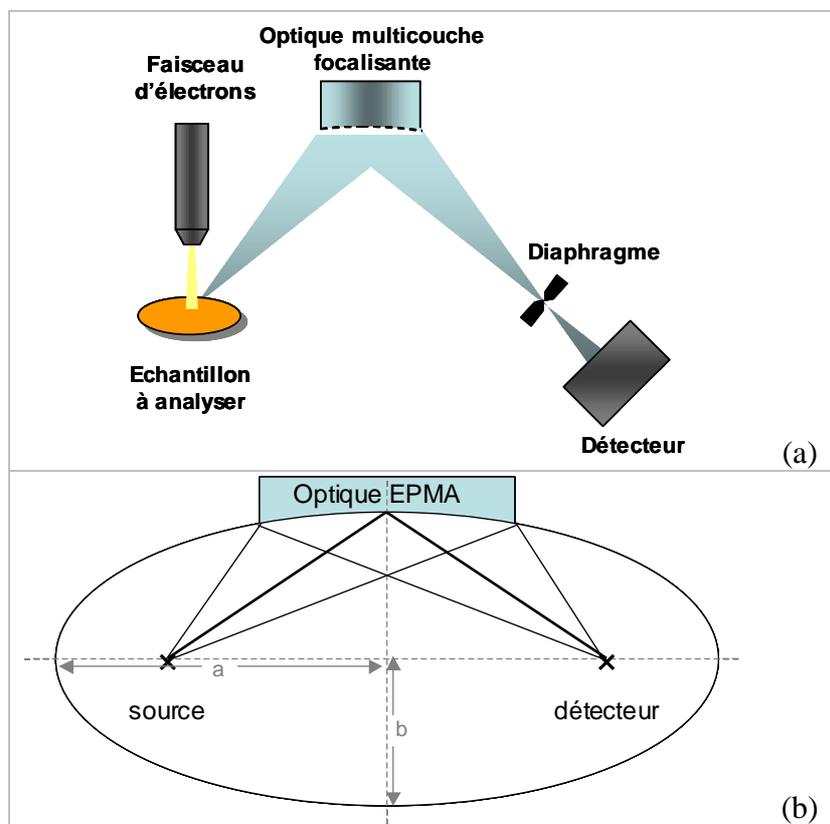


Figure 2 : (a) Principe général d'un système EPMA. (b) Coupe 2D de l'optique EPMA dans son montage : le point source et son image au niveau du diaphragme devant le détecteur sont placés aux deux foyers de l'ellipse.  $a$  et  $b$  sont les deux paramètres définissant l'ellipse.

La géométrie utilisée induit une variation de l'angle des différents faisceaux arrivant sur l'optique. Au chapitre 3, nous avons optimisé la période de la multicouche Cr/Sc à l'énergie  $E = 392.4$  eV, uniquement pour l'angle d'incidence correspondant au centre de l'optique ( $x = 0$ ). Une optimisation de la période de la multicouche est nécessaire en tout point de l'optique pour tenir compte de cette variation d'angle d'incidence. L'optimisation du gradient de période s'est faite en deux étapes. Dans un premier temps l'étude du gradient de période a été effectuée sur une optique 1D (cf. figure 3(a)), étape intermédiaire permettant de valider la faisabilité de ce type de dépôt sur

une optique courbée. Dans un second temps, l'optimisation du gradient de période a été faite pour une optique 3D (cf. figure 3(b)) dans le but de pouvoir fabriquer un prototype de l'optique réelle.

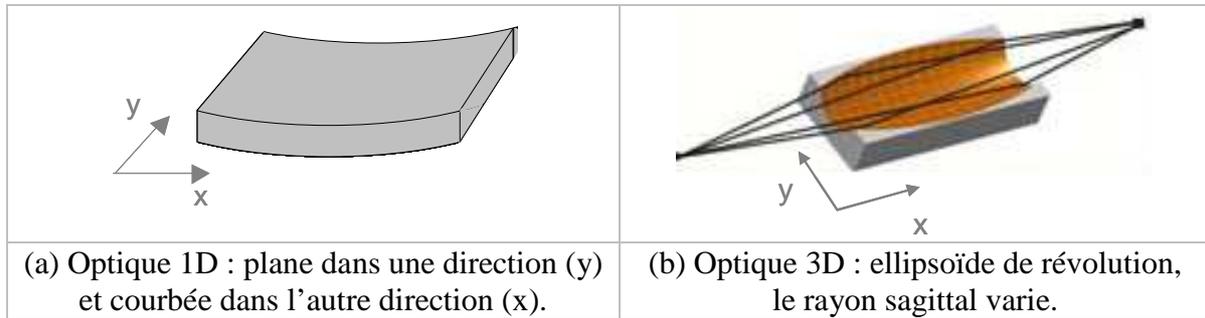


Figure 3 : Schéma représentant les optiques 1D (a) et 3D (b).

Le dépôt de la multicouche réfléchive se fait sur une contre forme (mandrin) revêtue d'un matériau permettant de l'en séparer. Puis par une méthode de réplique (cf. annexe 2), la multicouche est transférée sur un support qui constitue l'optique finale. La forme du mandrin est "le négatif" de l'optique finale (le mandrin est convexe et l'optique finale est concave).

## 2. Développement du procédé de dépôt à gradient de période

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la mise au point du procédé de dépôt à gradient de période pour la fabrication d'une optique asphérique pour l'EPMA s'est déroulé en plusieurs étapes. Elle a débuté par une étude de faisabilité sur une optique 1D, réalisée sur la machine de dépôt à géométrie radiale du LCFIO (cf. Chapitre 2). Puis, avant de transférer ce procédé de dépôt à gradient chez Xenocs, les spécifications du gradient ont été affinées et adaptés au cas des optiques 3D. La mise au point du dépôt à gradient de période réalisée sur la machine de dépôt à géométrie linéaire de Xenocs (cf. Chapitre 2), a nécessité différentes études préliminaires avant de pouvoir être utilisée pour fabriquer des prototypes.

### 2.1. Etude de faisabilité sur une optique 1D avec un dépôt à uniformité radiale

Cette première étude est une étape intermédiaire permettant d'optimiser le gradient de période sur une optique 1D avec une machine de dépôt à géométrie radiale (les lignes d'iso épaisseur sont des cercles centrés sur l'optique), afin d'en vérifier la faisabilité. La difficulté de ce développement est d'obtenir un gradient conforme aux spécifications, avec un profil de dépôt radial, alors que les spécifications ont des profils d'épaisseurs théoriques inversés selon les deux axes de l'optique.

Cette étude a été effectuée avec les multicouches Cr/Sc conçues pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote, déposées au LCFIO.

### 2.1.1 Spécifications sur le gradient de période

Si on considère une coupe du système optique (cf. figure 2(b)), la forme idéale de l'optique est une ellipse dont les foyers coïncident avec les positions respectives de la source et du diaphragme placé devant le détecteur. L'optique 1D est une portion de cylindre à section elliptique, dont l'ellipse a les mêmes caractéristiques que celle décrivant le système optique, et dont l'équation est la suivante :

$$y = \frac{x^2}{R \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{(\kappa + 1)x^2}{R^2}} \right)} \quad \text{ou} \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (4.1) \text{ et } (4.2)$$

Avec  $R$ , le rayon de courbure au sommet :  $R = \frac{a^2}{b}$  et  $\kappa = \frac{a^2}{b^2} - 1$

L'optique 1D a une longueur de 50 mm ( $-25 \text{ mm} < x < +25 \text{ mm}$ ) et une largeur de 22 mm ( $-11 \text{ mm} < y < +11 \text{ mm}$ ). L'angle de rasance du faisceau au centre de l'optique est de  $23,26^\circ$ . Toutes les caractéristiques géométriques nous ont permis de définir la valeur des angles des différents faisceaux incidents en tout point de l'optique. La figure 4 représente les variations d'angle d'incidence en fonction de la position le long de l'optique.

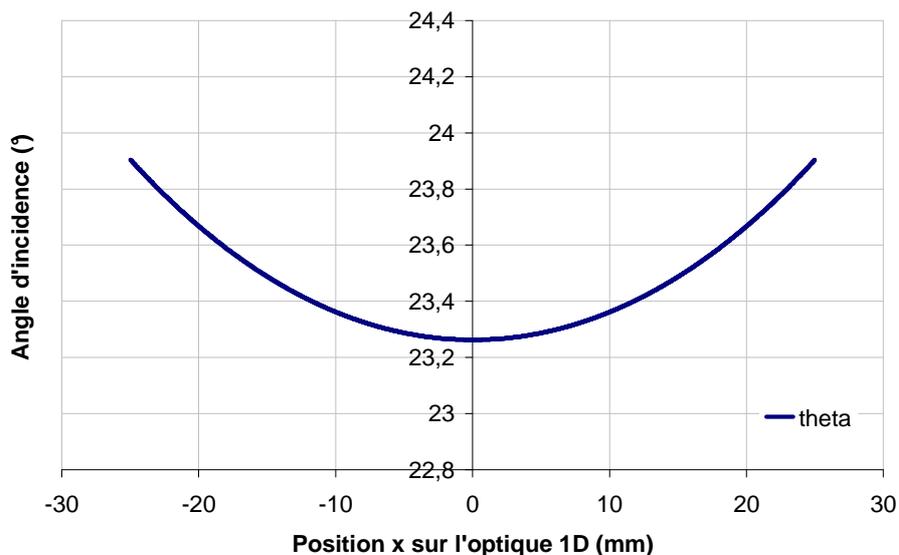


Figure 4 : Spécifications sur les angles d'incidence rasants le long de l'optique 1D.

A partir des valeurs des angles d'incidence en tout point de l'optique et du couple de matériaux choisi (Cr/Sc), nous pouvons remonter aux valeurs de périodes en tout point de l'optique. Les différentes valeurs de période sont calculées à partir de la loi de Bragg à l'ordre 1, corrigée pour tenir compte de l'indice optique, dont la formule est la suivante :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \times \left(1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \theta}\right)^{-1/2} \quad (4.3)$$

Pour conserver une réflectivité proche de l'optimal, la période en tout point du miroir doit être aussi proche que possible de la valeur théorique. La tolérance sur la valeur de la période a été calculée de manière à conserver une réflectivité supérieure à 50% de la réflectivité optimale ( $R_{\max}$ ) au point considéré (cf. figure 5). En pratique, une tolérance est calculée en chaque point de l'optique. Les tolérances sur la période de la multicouche sont représentées en figure 7. Les figures 7(a) et 7(b) représentent le gradient de période longitudinal (selon l'axe x de l'optique 1D : cf. figure 6), et les figure 7(c) et 7(d) le gradient de période sagittal (selon l'axe y de l'optique 1D).

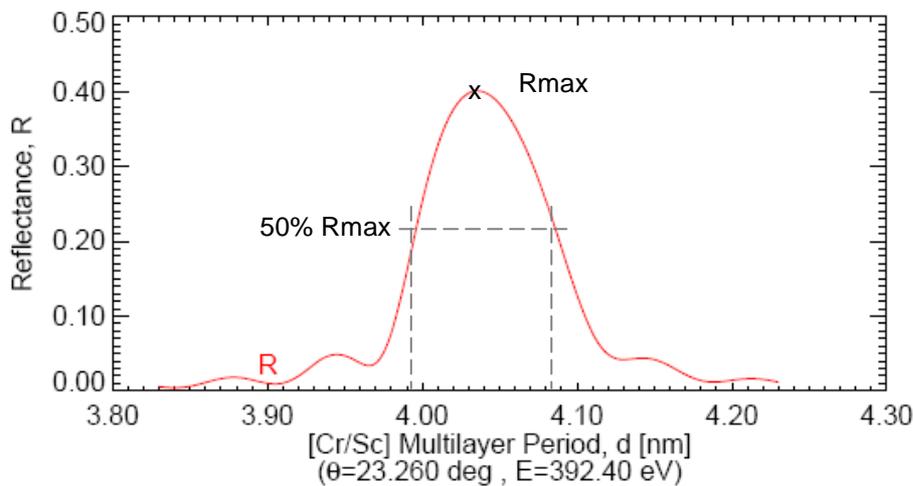


Figure 5 : Courbe de la réflectivité calculée de la multicouche Cr/Sc à 392.4 eV en fonction de sa période d, pour un angle de 23.26°. Les pointillés représentent les périodes d correspondant à 50% de la réflectivité maximale calculée.

L'axe x de l'optique représente le sens longitudinal de l'optique, et l'axe y représente l'axe sagittal de l'optique (cf. figure 6).

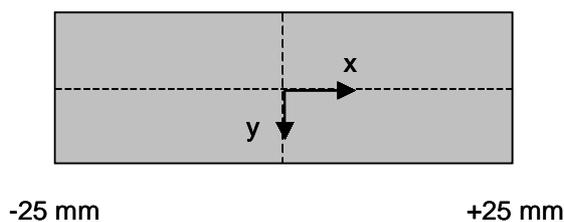


Figure 6 : Schéma représentant une vue de dessus de l'optique 1D.

La forme du gradient longitudinal au centre et aux extrémités de l'optique 1D (cf. figures 7(a) et (b)), est identique. La période est plus grande sur les bords de l'optique ( $y = \pm 11$  mm) qu'au centre, et est due à la forme de l'optique. Nous pouvons mieux visualiser cet effet sur la figure 7(c). Concernant la figure 7(d), la composante sagittale de l'angle de l'optique étant plus important à l'entrée ( $x=-25$ mm) qu'à la sortie ( $x=+25$ mm) de l'optique, les périodes sont alors plus grandes à l'entrée qu'à la sortie de l'optique 1D.

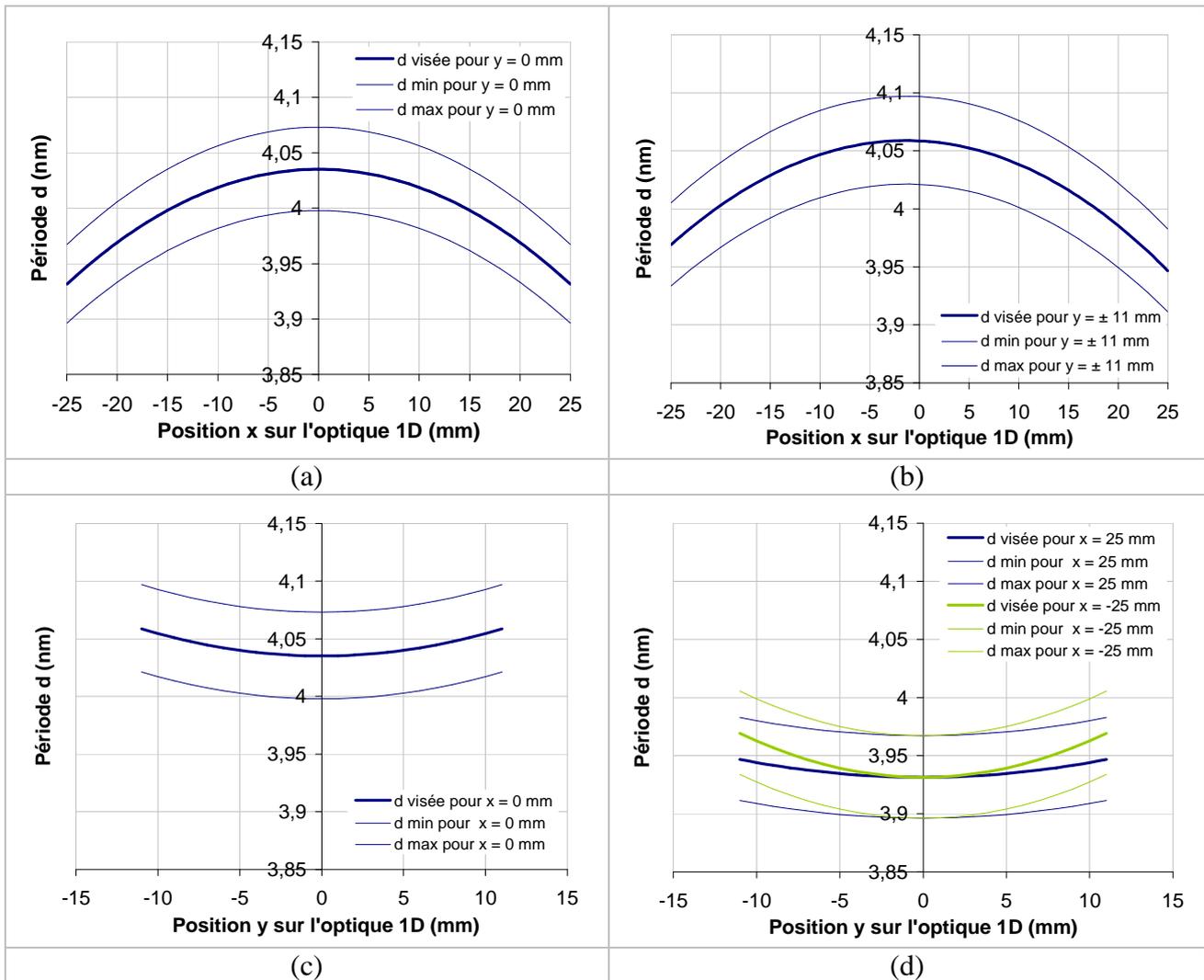


Figure 7 : Spécifications sur le gradient de période selon  $x$  pour  $y = 0$  (a) et  $y = \pm 11$  mm (b). Spécifications sur le gradient de période selon  $y$ , pour  $x = 0$  (c) et  $x = \pm 25$  mm (d).

### 2.1.2 Optimisation du procédé de dépôt à gradient de période

Cette étude a pour objectif de vérifier la faisabilité du gradient de période défini au paragraphe précédent, avec la machine de dépôt MP800 à géométrie radiale. Cette géométrie engendre une symétrie de révolution des épaisseurs déposées (cf. chapitre 2), ce qui ne semble a priori pas favorable pour obtenir un gradient conforme aux spécifications selon l'axe  $y$  de l'optique 1D.

Nous avons débuté cette étude par des simulations ayant pour but de vérifier que la forme du mandrin est favorable ou non à la réalisation d'un tel dépôt. Puis nous avons réalisé les premiers dépôts sur des substrats plans, et nous avons ensuite travaillé avec un fantôme de la contre-forme de l'optique, appelé faux mandrin, plus représentatif de la configuration réelle.

### 2.1.2.1 Simulations

Dans un premier temps, des simulations ont été effectués sous Matlab, afin de prévoir le profil d'épaisseur en fonction du rayon de l'optique, et ainsi de voir si la forme de cette dernière est favorable ou non à la réalisation d'un tel dépôt avec la machine du LCFIO. Ces simulations prennent en compte le profil d'émission du plasma ainsi que la forme du mandrin [4]. Pour tenir compte de l'effet de la forme du mandrin (i.e. le fait que la distance cible-échantillon varie en fonction de la position sur le mandrin), nous avons utilisé la formule suivante, déterminée expérimentalement sur la machine de dépôt du LCFIO :

$$d_{\text{mandrin}} = d_{\text{plan}} + (0,0086 \times h / \text{centre}) \quad (4.4)$$

Les simulations ont été réalisées sans correction d'uniformité (l'échantillon passe à vitesse constante au dessus des cibles), et sont représentées en figure 8.

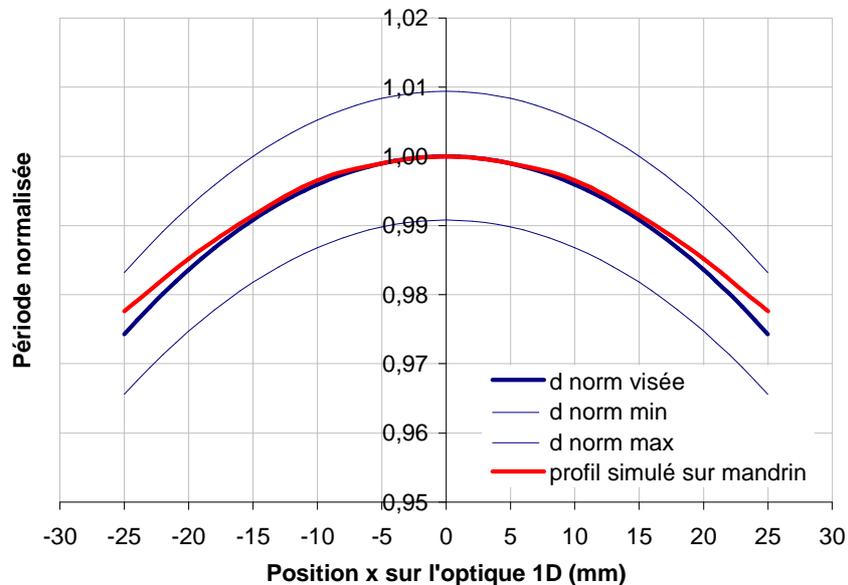


Figure 8 : Profil d'épaisseur normalisé selon x (en y=0) simulé sur le mandrin, avec le profil à visée et ses tolérances ( $d_{\text{norm min}}$  et  $d_{\text{norm max}}$ ).

Ces simulations montrent que le profil simulé semble assez favorable pour les dépôts. Seul le profil selon l'axe  $x$  de l'optique 1D est représenté, mais compte tenu de la géométrie radiale du dépôt, il est identique selon l'axe  $y$ . Nous pouvons alors remarquer que la variation de période entre  $\pm 11$  mm est faible et que le profil simulé du gradient est conforme aux tolérances selon l'axe  $y$  de l'optique. L'étude expérimentale nous permettra de vérifier ces résultats et déterminer si une correction d'uniformité est nécessaire pour rentrer dans les spécifications.

#### 2.1.2.2 Etude sur substrats plans

Le premier dépôt a été réalisé sur des substrats plans en silicium (cf. figure 9), sans utiliser de variation de vitesse du plateau porte échantillon au dessus des cibles. Les conditions de ce dépôt sont les mêmes que celles détaillées dans le chapitre 3 :  $I_{Cr} = 0,09A$ ,  $I_{Sc} = 0,18A$ ,  $v = 2^\circ/s$ ,  $p = 0,7$  mTorr,  $N = 30$ . Les résultats des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante sont représentés en figure 10.

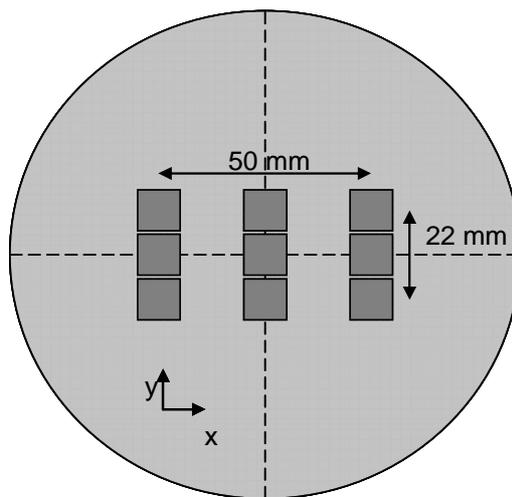


Figure 9 : Schéma représentant le positionnement des substrats en silicium sur le porte-échantillon.

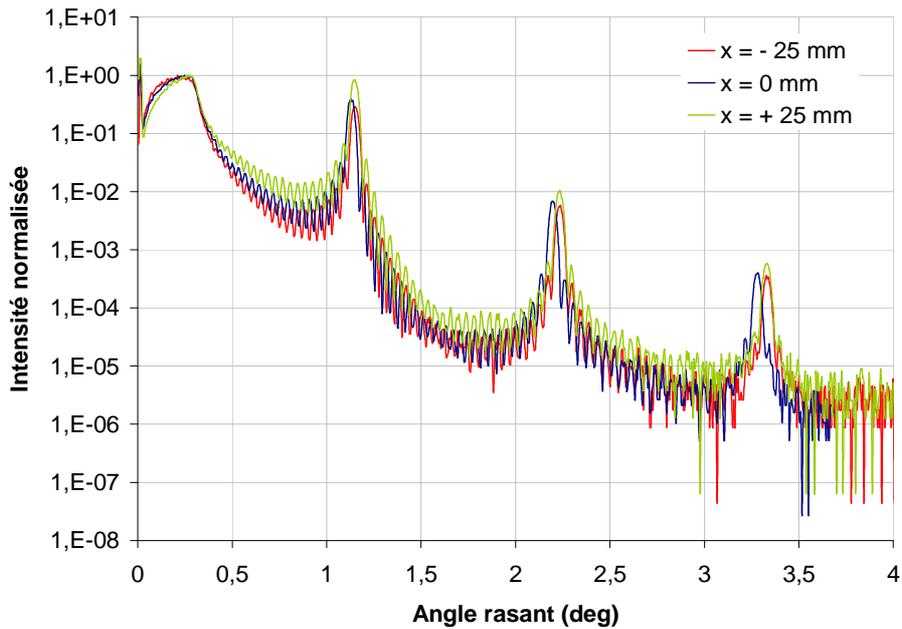


Figure 10 : Courbes de réflectométrie des rayons X rasants pour trois échantillons situés sur la ligne centrale de l'optique ( $y = 0$  mm,  $x = -25$  mm,  $0$  mm et  $+25$  mm).

La figure 10 montre d'une part que la période de la multicouche en  $x = +25$  mm semble être égale à celle en  $x = -25$  mm ( $d_{x=\pm 25\text{mm}} = 3,99$  nm), les pics de Bragg des deux courbes étant superposés, et d'autre part, que la période de la multicouche est plus faible en  $x = \pm 25$  mm qu'en  $x = 0$  mm ( $d_{x=0\text{mm}} = 4,06$  nm), les pics de Bragg étant décalés vers les grands angles pour  $x = \pm 25$  mm.

Ces résultats montrent que le flux de matière pulvérisée est favorable au type de dépôt que nous voulons effectuer. De plus, compte tenu de la forme du mandrin et de la géométrie du dépôt, les bords du mandrin ( $x = \pm 25$  mm) seront plus éloignés de la cible que le centre ( $x = 0$  mm), et de ce fait, l'épaisseur déposée en  $x = \pm 25$  mm sera d'autant plus faible. Afin d'illustrer ceci, les profils d'épaisseurs obtenus après avoir corrigé les valeurs des périodes mesurées pour les ramener à celles des périodes estimées sur mandrin (cf. équation 4.2) dans les différentes dimensions de l'optique ont été représentés en figure 11.

Les résultats de la figure 11 montrent que l'utilisation de la rotation satellitaire de l'échantillon ne pose pas de problème, puisque après avoir corrigé les valeurs des périodes mesurées pour les ramener aux périodes estimées sur mandrin, le profil obtenu rentre dans les spécifications. Il reste maintenant à vérifier que ces estimations sont exactes, en élaborant une multicouche à gradient de période sur le faux mandrin.

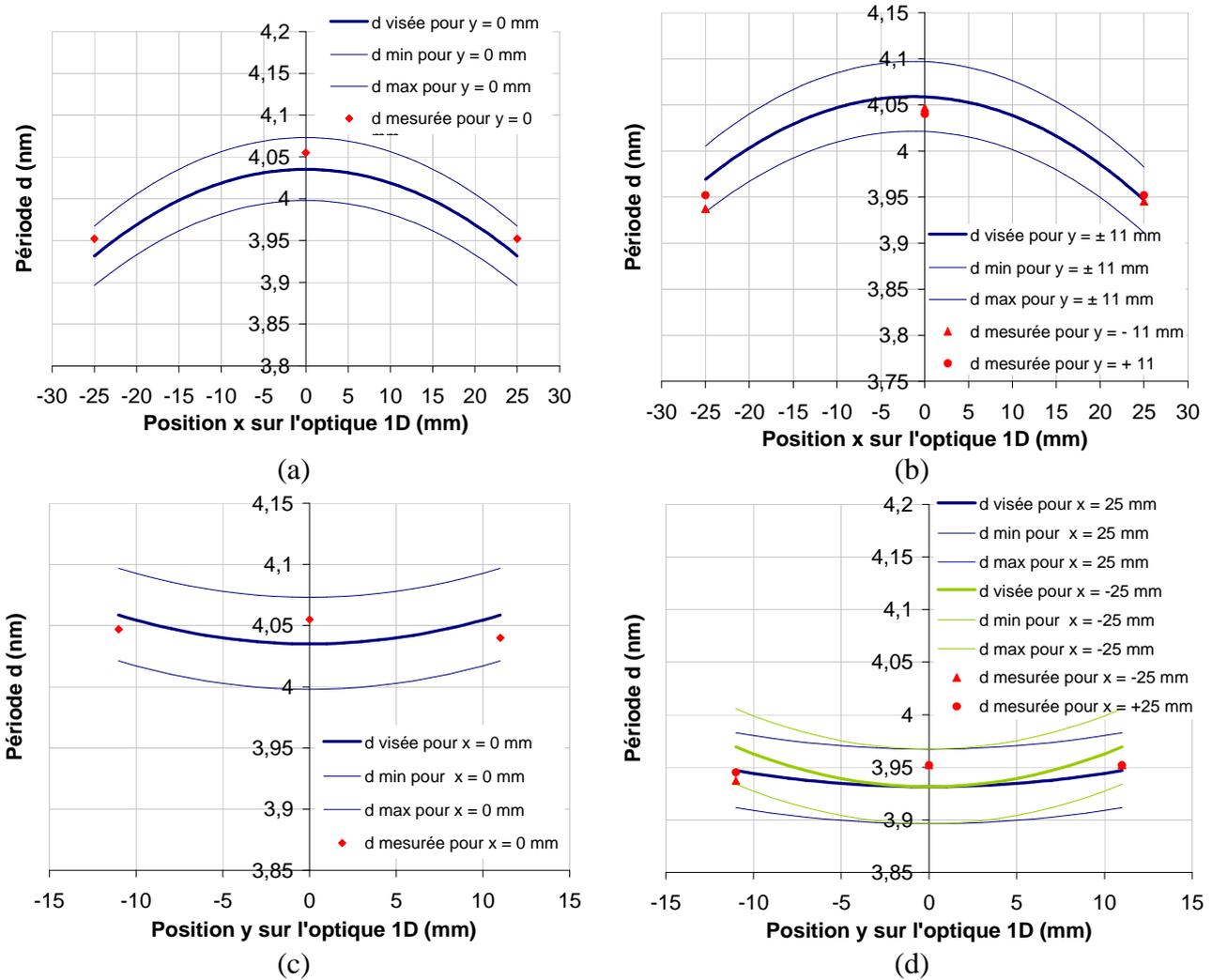


Figure 11 : Gradient de période mesuré pour un dépôt réalisé sur substrat plan, sans utiliser de variation de vitesse. (a) période mesurée selon  $x$ , pour  $y=0$  mm, (b) période mesurée selon  $x$ , pour  $y=\pm 11$  mm, (c) période mesurée selon  $y$ , pour  $x=0$  mm, (d) période mesurée selon  $y$ , pour  $x=\pm 25$  mm.

### 2.1.2.3 Etude sur faux mandrins

Cette étude a été effectuée en fixant des échantillons en silicium de  $1 \text{ cm}^2$  sur le faux mandrin. Le premier dépôt effectué a été réalisé dans les mêmes conditions que celles de l'étude sur substrats plans :  $I_{Cr} = 0,09A$ ,  $I_{Sc} = 0,18A$ ,  $v = 2^\circ/s$ ,  $p = 0,7 \text{ mTorr}$ ,  $N = 30$ . Les périodes mesurées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante sont représentées en figure 12.

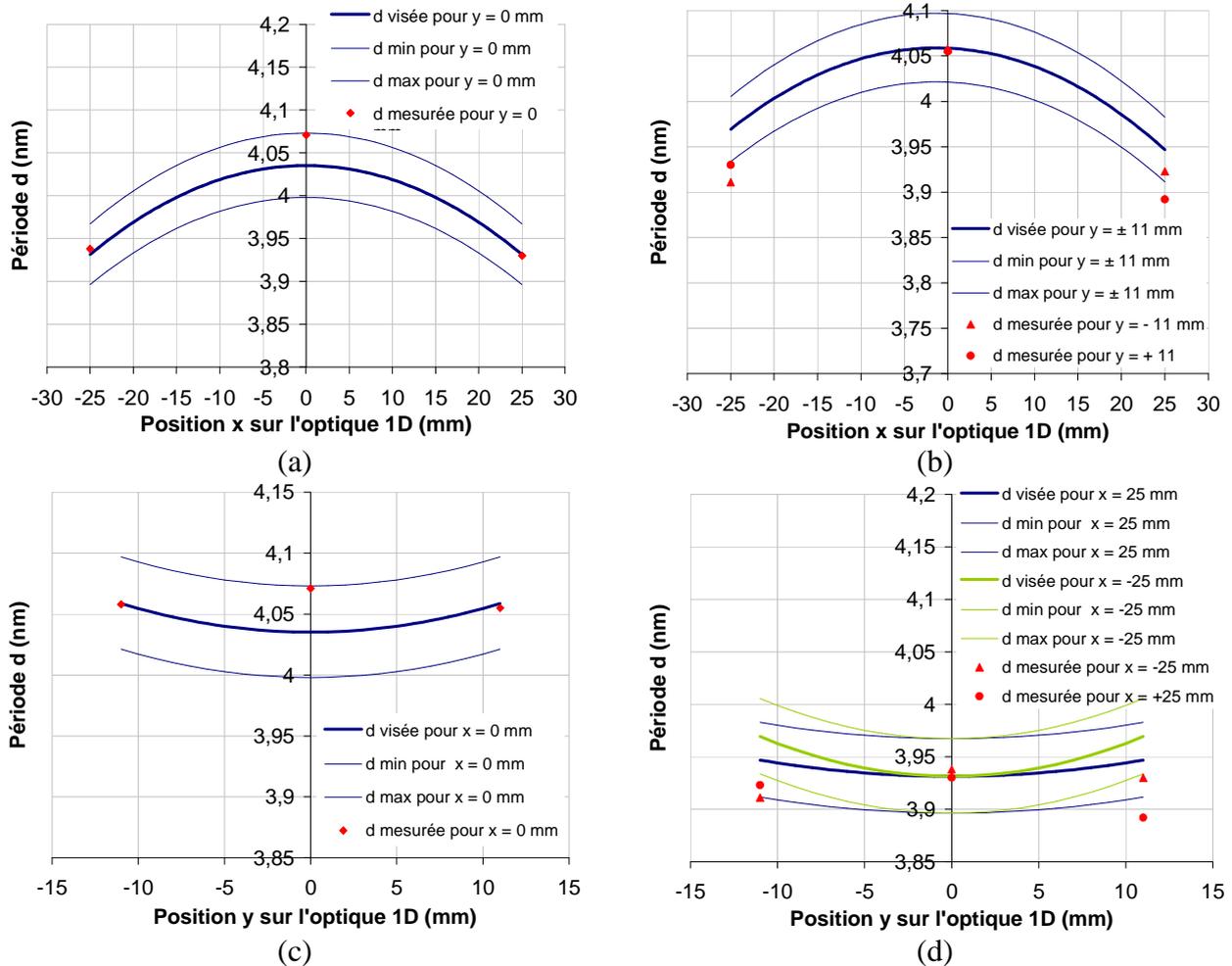


Figure 12 : Gradient de période mesuré pour un dépôt réalisé sur faux mandrin, sans utiliser de variation de vitesse. (a) période mesurée selon  $x$ , pour  $y = 0$  mm, (b) période mesurée selon  $x$ , pour  $y = \pm 11$  mm, (c) période mesurée selon  $y$ , pour  $x = 0$  mm, (d) période mesurée selon  $y$ , pour  $x = \pm 25$  mm.

La forme du gradient obtenu est relativement proche des spécifications :

- Selon l'axe  $x$  du mandrin (cf. figures 12(a) et 12(b)), la courbure du gradient est légèrement trop importante. Il serait alors nécessaire que les vitesses d'approche et de sortie du planétaire soient plus faibles que la vitesse nominale, pour obtenir le profil d'épaisseur désiré.
- La valeur de période au centre du mandrin ( $x = 0$  ;  $y = 0$ ) est en limite haute, mais rentre malgré tout dans les spécifications (cf. figure 12(a)).
- Les valeurs de période aux bords du mandrin ( $x = \pm 25$  mm ;  $y = \pm 11$  mm) sortent légèrement des spécifications (cf. figure 12(b)). Il ne faudrait alors pas trop diminuer la valeur de période au centre du mandrin pour ne pas sortir complètement des spécifications aux bords.
- Selon l'axe  $y$  du mandrin, les problèmes sont identiques à ceux de l'axe  $x$ .

Une correction de vitesse a été effectuée lors du dépôt suivant pour que la forme du gradient rentre dans les spécifications en tout point de l'optique. Le procédé de dépôt réalisé avec une variation de vitesse est le suivant :  $I_{Cr} = 0,092$  A,  $I_{Sc} = 0,182$  A,  $v = 2^\circ/s$ ,  $p = 1$  mTorr,  $N = 30$  (la pression du dépôt a été augmentée suite à des problèmes de stabilité du plasma constatés sur la cible de scandium, et les valeurs des courants sur les deux cibles ont été modifiées afin de compenser l'effet de la pression sur les épaisseurs déposées). La variation de vitesse du planétaire utilisée lors de ce dépôt est de 10%, ce qui correspond à :  $v_{nominale} = 2^\circ/s$ ,  $v_{approche} = v_{sortie} = 1,8^\circ/s$ . Elle a été fixée par simulation et à l'aide d'une calibration expérimentale réalisée avec une variation de vitesse de 30%. Les résultats sur la forme du gradient obtenu sont représentés en figure 13.

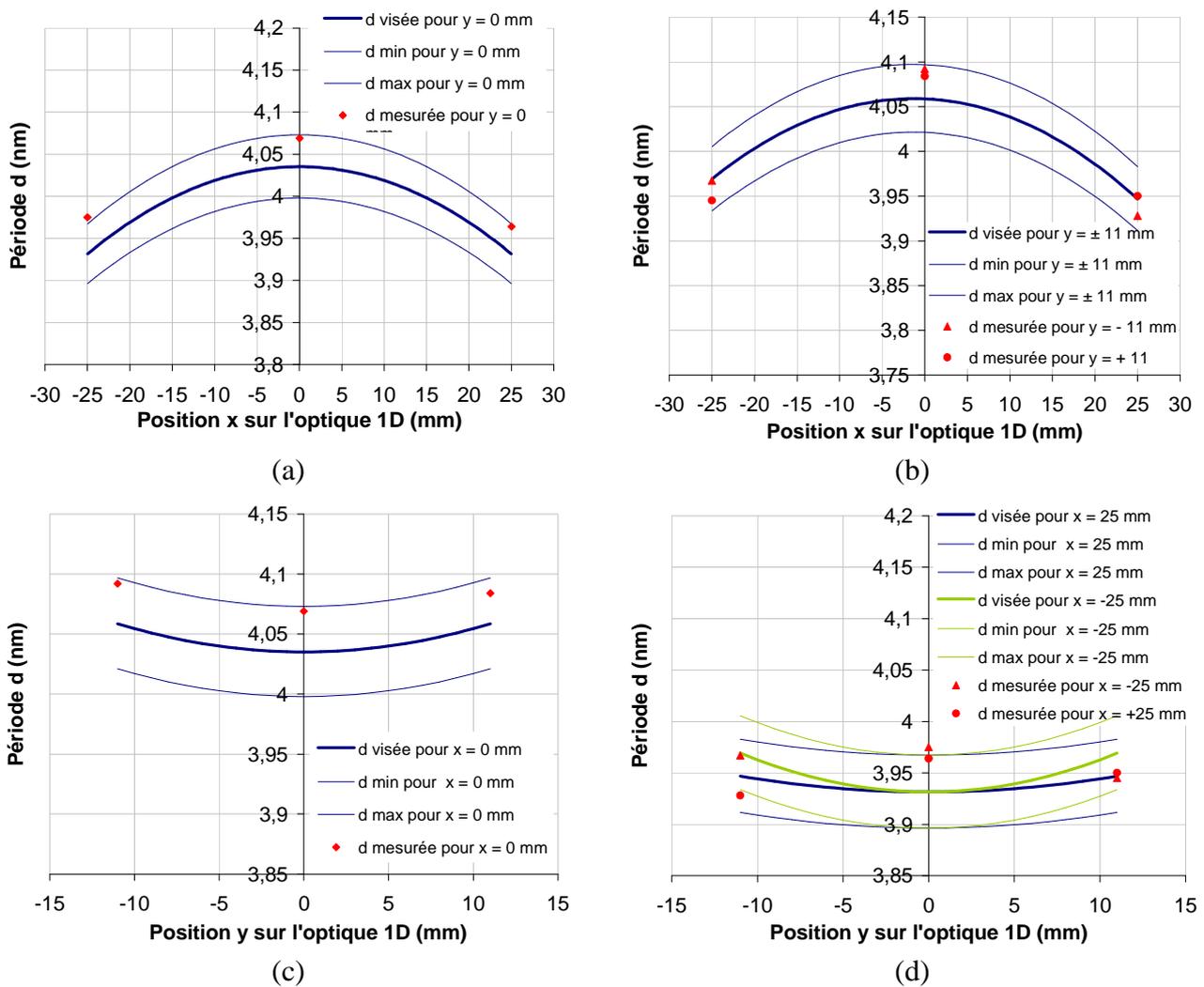


Figure 13 : Gradient de période mesuré pour un dépôt réalisé sur faux mandrin, avec une variation de vitesse de 10%. (a) période mesurée selon  $x$ , pour  $y=0$  mm, (b) période mesurée selon  $x$ , pour  $y=\pm 11$  mm, (c) période mesurée selon  $y$ , pour  $x=0$  mm, (d) période mesurée selon  $y$ , pour  $x=\pm 25$  mm.

Les résultats présentés en figure 13 montrent que le profil du gradient d'épaisseur à une forme acceptable : les valeurs de période rentrent quasiment toutes dans les spécifications, à l'exception d'un ou deux points qui sont sur la limite. La variation de vitesse utilisée (10%) est donc adaptée à cette géométrie d'optique.

Cette étude nous a permis de montrer la faisabilité de la réalisation d'un dépôt multicouche Cr/Sc à gradient adapté à la forme de l'optique spécifiée, sur le bâti du LCFIO à géométrie radiale.

## 2.2. Spécifications sur le gradient de période pour une optique 3D

Avant de transférer le procédé de dépôt chez Xenocs, les spécifications du gradient ont été adaptées au cas des dépôts pour des optiques 3D. La forme et la longueur de l'optique 3D (ellipsoïde de révolution de 90 mm de long) sont différentes de celles de l'optique 1D, et les tolérances ont été resserrées, afin d'augmenter le flux total réfléchi par l'optique, des calculs ayant montré que le flux réfléchi par une optique 1D n'était pas suffisant.

Le nouveau système optique est décrit par un ellipsoïde de révolution où le point source est placé au premier foyer et le diaphragme placé devant le détecteur au second foyer de l'ellipse (cf. figure 14). Il existe une symétrie axiale selon l'axe décrit par la source et le détecteur. L'équation de l'ellipse est la même que celle décrite au paragraphe 2.1.1.

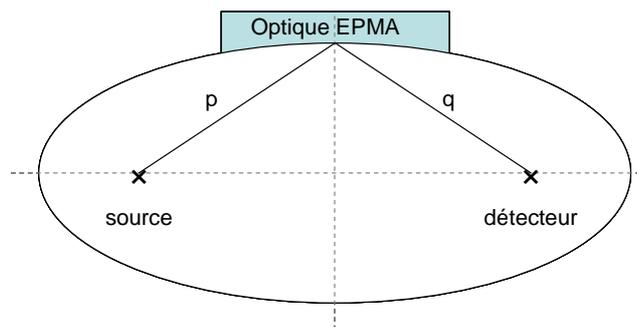


Figure 14 : Coupe 2D de l'optique EPMA dans son montage.

L'optique 3D est un ellipsoïde de révolution, dont l'ellipse a les mêmes caractéristiques que celle décrivant le système optique. L'optique a une longueur de 90 mm (de -40 mm à +50 mm) et une largeur de 21 mm. L'angle de rasance du faisceau au centre de l'optique est de  $23,26^\circ$ .

Toutes ces caractéristiques géométriques nous ont permis de définir les spécifications sur les angles des différents faisceaux incidents en tout point de l'optique. La figure 15 représente les variations d'angle d'incidence en fonction de la position le long de l'optique.

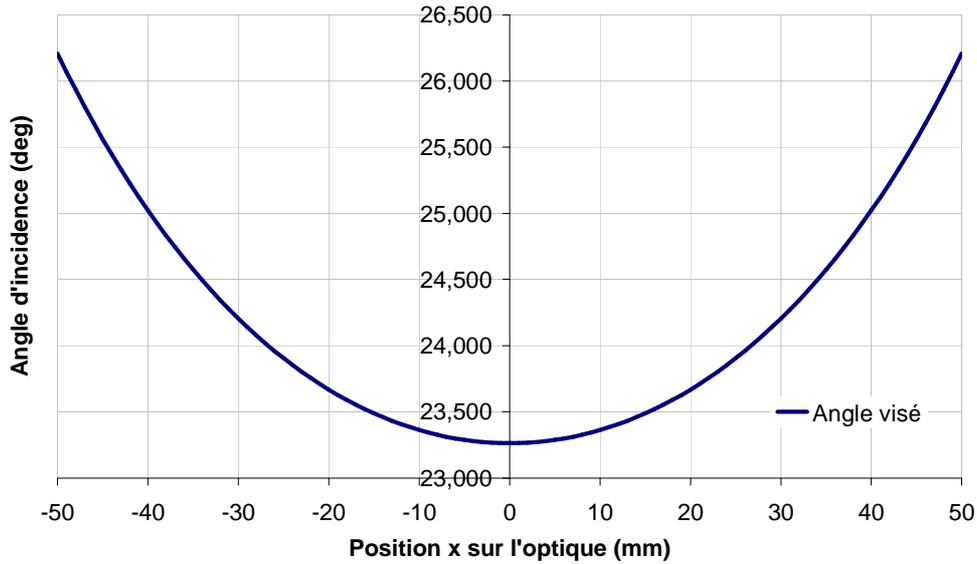


Figure 15 : Spécifications sur les angles d'incidence le long de l'optique 3D.

La démarche utilisée pour calculer les valeurs de période à partir des angles d'incidence sur l'optique est la même que celle utilisée au paragraphe 2.1.1 de ce chapitre.

Pour conserver une réflectivité proche de l'optimal, l'angle de Bragg en tout point du miroir doit être aussi proche que possible de la valeur théorique, avec une tolérance calculée à partir des angles correspondants à une réflectivité de 80% de la réflectivité optimale au point considéré. Les résultats sur les tolérances obtenues sont représentés en figure 16.

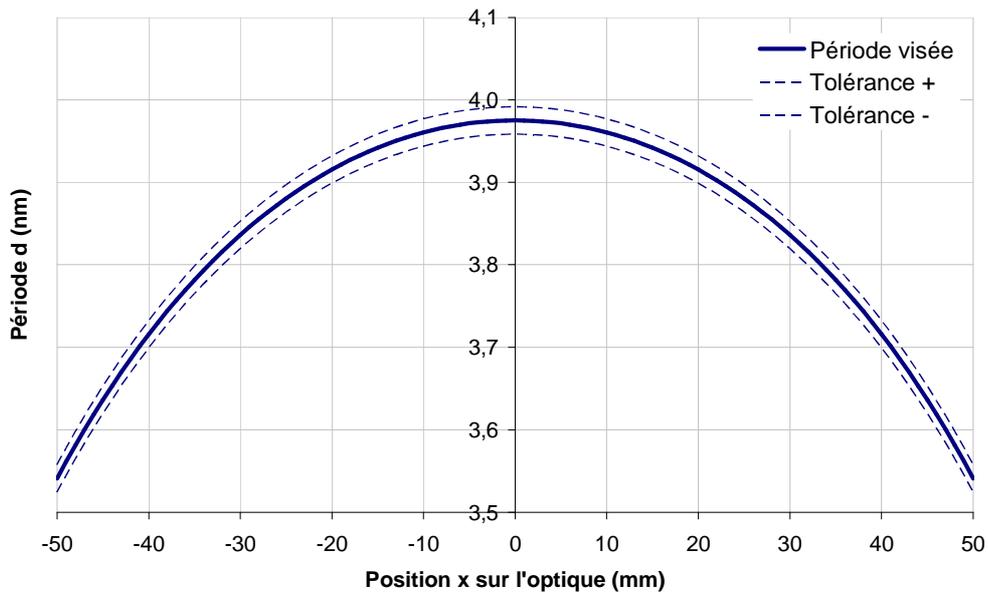


Figure 16 : Spécifications sur le gradient de période selon x pour y = 0.

Le contrôle des optiques se faisant par réflectométrie des rayons X en incidence rasante à 8050.6 eV, nous avons choisi, par commodité, de représenter les positions en angle des pics de Bragg d'ordre 1, au lieu des valeurs de période. Les valeurs d'angle des pics de Bragg d'ordre 1 à viser ainsi que les limites de tolérances sont représentées en figure 17.

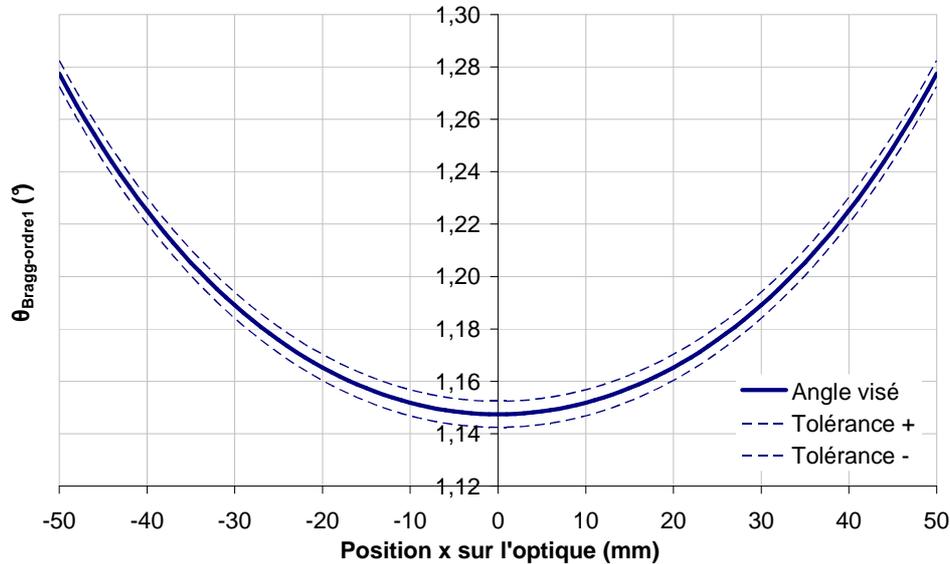


Figure 17 : Spécifications sur le gradient de période selon x pour y = 0, représentées en angle des pics de Bragg d'ordre 1.

### 2.3. Réalisation du dépôt à gradient de période sur une optique 3D

Cette étude a été réalisée sur la machine de dépôt à géométrie linéaire de Xenocs (les lignes d'iso épaisseur sont sagittales). Différentes études préliminaires ont été nécessaires au développement du procédé de dépôt à gradient. Une première étude relative à l'uniformité des dépôts en fonction de la position des substrats a permis de définir les dimensions maximales de zone utile sur le plateau de dépôt, l'objectif étant de déterminer le nombre d'optiques pouvant être traitées simultanément. Puis, une étude de calibration en énergie nous a permis d'optimiser le gradient de période expérimentalement afin de réfléchir au mieux la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote. Finalement, après avoir obtenu un gradient de période conforme aux spécifications, plusieurs prototypes d'optiques 3D ont été fabriqués, caractérisés et testés.

#### 2.3.1 Etude d'uniformité

Trois études d'uniformité ont été menées sur le bâti de dépôt de Xenocs. La première étude a été effectuée avec un dépôt Cr/Sc périodique, afin de déterminer la zone maximale du plateau sur laquelle les dépôts sont uniformes. La deuxième étude consiste à élaborer un dépôt Cr/Sc

périodique à gradient longitudinal, afin de déterminer la plage en y sur laquelle le gradient est uniforme. La dernière étude consiste à évaluer l'uniformité de la période de la multicouche Cr/Sc en fonction de la position sagittale sur l'optique 3D.

### 2.3.1.1 Evaluation de l'uniformité d'un dépôt sans variation de vitesse

Un dépôt Cr/Sc périodique de 60 périodes a été élaboré sur des échantillons plans en silicium, positionnés selon l'axe y du plateau de dépôt entre +70 mm et +430 mm, et selon l'axe x du plateau entre +120 mm et + 380 mm. Le schéma représentant le positionnement des échantillons sur le plateau est représenté en figure 18.

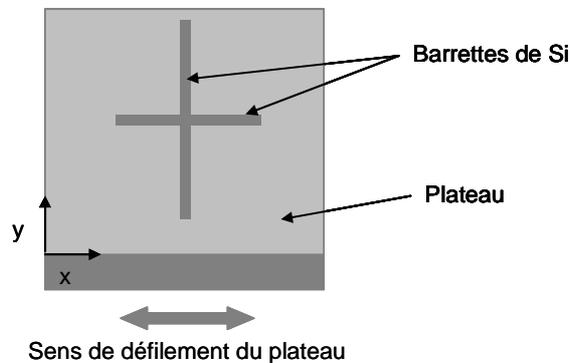


Figure 18 : Schéma représentant le placement des échantillons de silicium sur le plateau de dépôt, pour l'étude de l'uniformité d'un dépôt effectué sans variation de vitesse.

Les périodes mesurées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante en différentes positions selon les axes x et y du substrat sur le plateau de dépôt ont déjà été présentées au chapitre 2 (figure 8). Le tableau 1 représente la synthèse des données d'uniformité selon les axes x et y du plateau. Les résultats d'uniformité ont été calculés pour  $180 \text{ mm} \leq y \leq 360 \text{ mm}$  et pour  $-110 \text{ mm} \leq x \leq +120 \text{ mm}$ .

Données d'uniformité	Axe x du plateau	Axe y du plateau
Moyenne $\mu$ sur la période (nm)	4,08	4,09
$3\sigma$ (nm)	0,04	0,03
$3\sigma/2\mu$ (%)	0,49	0,43
$\Delta x$ ou $\Delta y$ (mm)	230	180
Uniformité meilleure que :	$\pm 0,49\%$ sur 230 mm	$\pm 0,43\%$ sur 180 mm

Tableau 1 : Synthèse des données d'uniformité selon l'axe x et y du plateau.

D'après les résultats présentés dans le tableau 1, l'uniformité obtenue selon l'axe x du plateau est meilleure que  $\pm 0,5\%$  sur 230 mm et l'uniformité obtenue selon l'axe y du plateau est de  $\pm 0,43\%$  sur 180 mm (valeurs à  $3\sigma$  nécessaires pour que les optiques EPMA soient conformes aux spécifications).

En conclusion, la zone d'uniformité sur le plateau de dépôt dans le cas de multicouches périodiques sans gradient est la suivante :  $-110 \text{ mm} \leq x \leq +120 \text{ mm}$ ,  $180 \text{ mm} \leq y \leq 360 \text{ mm}$ .

### 2.3.1.2 Evaluation de l'uniformité d'un dépôt à gradient

Pour cette étude, un dépôt Cr/Sc de 60 périodes à gradient a été élaboré sur des échantillons plans. Le profil du gradient de période visé est proche du gradient théorique. Le gradient est obtenu par variation de la vitesse de passage du plateau au dessus des cibles de matériaux à déposer (cf. figure 25). Dix barrettes de silicium (de 140 mm de long, et de 20 mm de large) ont été positionnées les unes au-dessus des autres selon l'axe y du plateau (de +140 mm à + 320 mm). Un schéma représentatif du positionnement des échantillons sur le plateau est donné en figure 19.

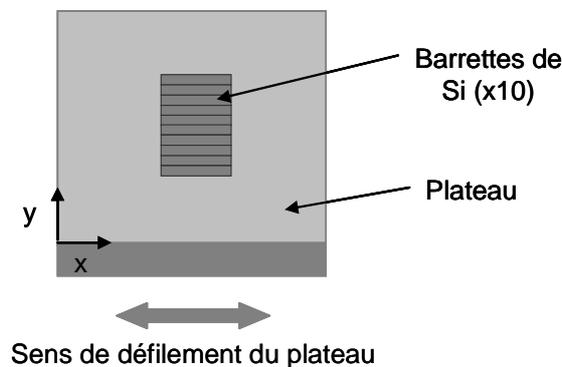


Figure 19 : Schéma représentatif du placement des échantillons de silicium sur le plateau de dépôt, pour l'étude de l'uniformité d'un dépôt à gradient.

Les périodes mesurées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante, en différents points de chaque échantillon et ceci pour différentes positions selon l'axe y du plateau de dépôt sont représentées en figure 20.

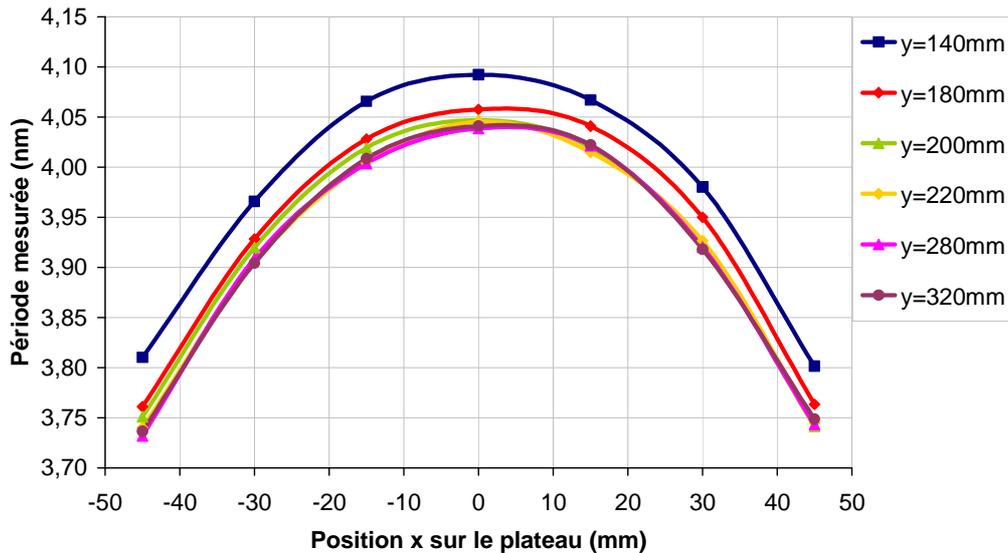


Figure 20 : Périodes  $d$  mesurées en fonction de la position  $x$  sur le plateau, pour différentes positions selon l'axe  $y$  du plateau de dépôt.

Les mesures représentées en figure 20 montrent que les courbes  $d(x)$  des différents substrats sont, aux incertitudes de mesure près, superposées sur une plage en  $y$  de 100 mm ( $220 \text{ mm} \leq y \leq 320 \text{ mm}$ ). Nous pouvons également remarquer que, du côté des  $y > 320 \text{ mm}$ , la période mesurée ne décroît pas encore, et de ce fait, la zone d'uniformité est certainement plus importante de ce côté ci.

Ces résultats et ceux présentés au paragraphe précédent montrent donc que la plage utile en  $y$  est comprise entre 180 et 360 mm. Il nous sera alors possible de déposer simultanément 2 mandrins, disposés de part et d'autre d'un faux mandrin de contrôle selon l'axe  $y$  du plateau (cf. figure 21).

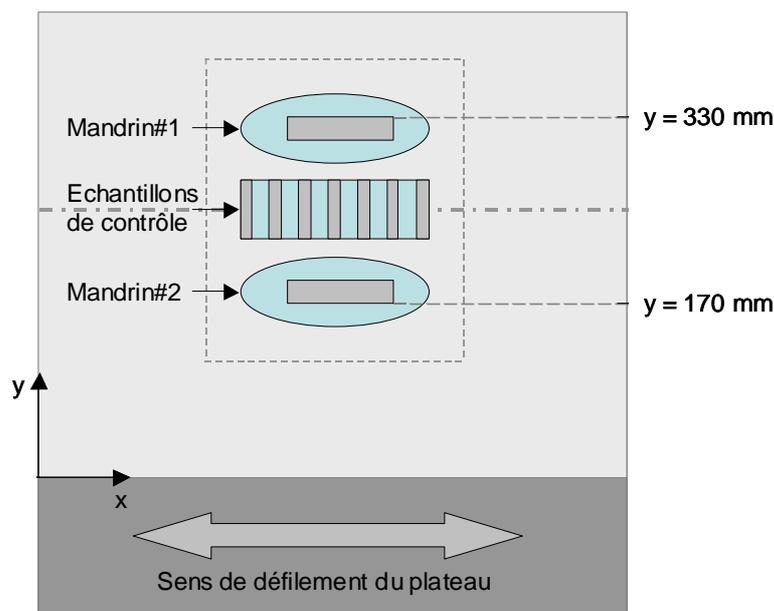


Figure 21 : Position des mandrins et du faux mandrin de contrôle sur le plateau de dépôts. La zone grise sur les mandrin représente la zone utile de l'optique 3D.

### 2.3.1.3 Evaluation de l'uniformité sagittale sur faux mandrin

Pour finaliser cette étude d'uniformité, nous avons voulu évaluer l'uniformité de la période de la multicouche Cr/Sc en fonction de la position sagittale sur l'optique 3D. Pour cela, nous avons réalisé un dépôt de 60 périodes sur un faux mandrin de forme cylindrique et ayant le même rayon sagittal que l'optique 3D en  $x = 0$  mm. Les résultats de réflectométrie des rayons X en incidence rasante sont représentés en figure 22.

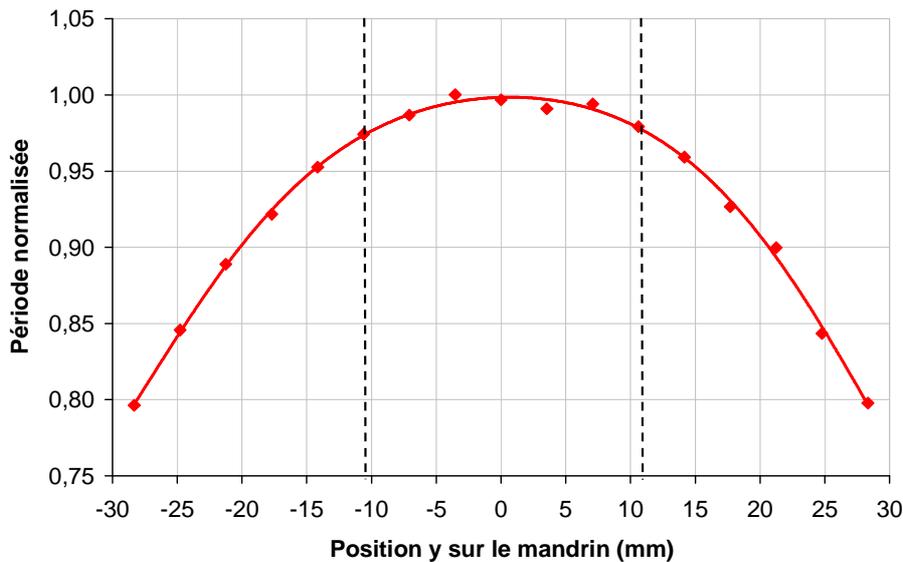


Figure 22 : Périodes mesurées normalisées selon l'axe sagittal du faux mandrin, en  $x = 0$  mm. Les limites en pointillées ( $y = \pm 11$  mm) représentent les bords de l'optique 3D.

Etant donné la géométrie de la machine de dépôt, il ne nous est pas possible de contrôler la variation d'épaisseur selon l'axe  $y$  du plateau. Nous pouvons néanmoins remarquer que la variation de période selon l'axe sagittal de l'optique 3D varie de moins de 0,1 nm sur la totalité de la largeur de l'optique ( $y = \pm 11$  mm). Ce profil d'épaisseur nous permet de rester dans les spécifications pour  $-5,5 \text{ mm} < y < +5,5 \text{ mm}$ . De ce fait, il y aura des pertes de flux sur les bords de l'optique. Pour compenser ce gradient d'épaisseur en sagittal, une solution pourrait être de réoptimiser la forme des masques d'uniformité devant les cibles.

### 2.3.2 Calibration en énergie

L'objectif des multicouches Cr/Sc pour l'EPMA est d'avoir la meilleure réflectivité possible pour la raie  $K\alpha$  de l'azote ( $E = 392,4$  eV), pour un angle donné. Pour cela, la valeur de période théorique  $d$  à viser au centre de l'optique est de 4,03 nm.

Les mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation ( $E = 392,4$  eV) ont montré que la valeur de période optimisée par le calcul ( $d = 4,03$  nm) ne correspondait pas au bon angle visé ( $23,26^\circ$ ), ce qui peut s'expliquer par des différences entre les valeurs d'indice théoriques et celles des couches élaborées. De ce fait, il nous était difficile de trouver, par la simulation, une corrélation entre les mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante (à  $E = 8050,6$  eV) et les mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation (rayonnement synchrotron). Nous avons donc choisi de réaliser une multicouche Cr/Sc à gradient linéaire de 60 périodes (longueur du substrat de 140 mm), et de mesurer la réflectivité à  $E = 392,4$  eV en fonction de l'angle d'attaque du rayonnement  $\theta$  sur la multicouche, en différents points du gradient (mesures effectuées sur une plage de 90 mm, par pas de 15 mm). Ces mesures sont représentées en figure 23. Des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante ont préalablement été effectuées, aux mêmes points de mesure que celles effectuées avec le rayonnement synchrotron.

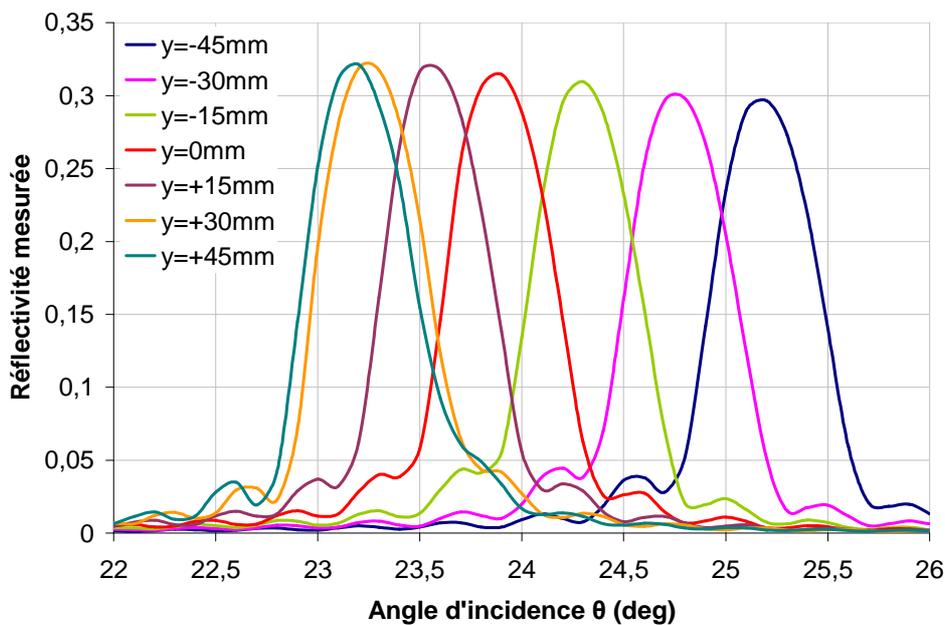


Figure 23 : Courbes de réflectivité mesurées à l'énergie d'utilisation, en fonction de l'angle d'attaque  $\theta$  sur une multicouche à gradient linéaire de 60 périodes.

Le tableau 2 et la figure 24 représentent les valeurs de période mesurées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante, pour différentes positions de mesure sur le substrat, en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  sur la multicouche lors des mesures de réflectivité à la l'énergie d'utilisation.

y (mm)	-45	-30	-15	0	15	30	45
$\theta$ (°)	25,20	24,75	24,30	23,90	23,55	23,25	23,20
$d_{Cr/Sc}$ (nm)	3,70	3,75	3,82	3,88	3,92	3,98	4,00

Tableau 2 : Valeurs de période mesurées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante, pour différentes positions de mesure sur le substrat, en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  sur la multicouche lors des mesures de réflectivité à la longueur d'onde d'utilisation.

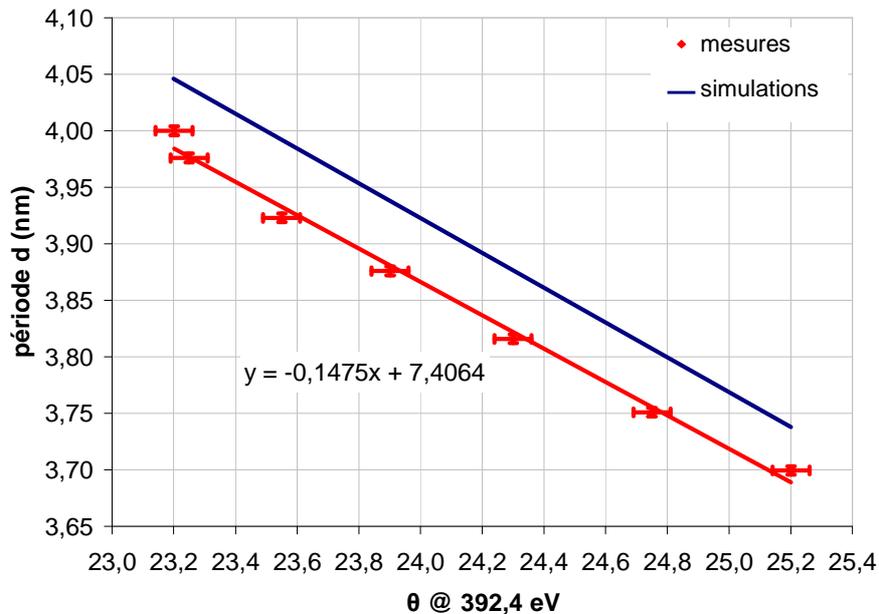


Figure 24 : Droite de calibration des valeurs de période en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  sur la multicouche lors des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation.

A partir des résultats la figure 24, nous pouvons tirer l'équation de la droite de calibration qui est la suivante :

$$d = (-0,1475 \times \theta_{@392,4\text{eV}}) + 7,4064 \quad (4.5)$$

A partir de l'équation (4.5), nous pouvons déduire la valeur de période à viser pour obtenir une multicouche qui réfléchit à 392,4 eV, pour un angle d'incidence de  $\theta = 23,26^\circ$ . Cette valeur optimale de période est de :  $d = 3,98$  nm. Cet écart est faible mais non négligeable par rapport aux spécifications. En effet une erreur de 0,05 nm sur la période, suffirait à faire perdre plus de la moitié de la réflectivité à 392,4 eV pour un angle donné. Cet écart est probablement dû aux différences d'indices entre ceux des couches déposées et ceux tabulés (théoriques).

### 2.3.3 Réalisation d'un prototype d'optique pour l'EPMA

Compte tenu de la difficulté à maîtriser l'élaboration de multicouches à gradient sur des surfaces courbes, et de la nouveauté de tels types de gradient chez Xenocs, leur mise au point a débuté sur une optique 1D, avant de réaliser des prototypes d'optiques 3D. Nous avons voulu vérifier dans un premier temps la faisabilité d'un tel gradient sur une optique 1D de longueur 50 mm. De plus, compte tenu des limitations géométriques de la réflectométrie et de la différence de géométrie des deux types d'optiques, une optique 1D (cylindre à section elliptique) peut être caractérisée par réflectométrie des rayons X en incidence rasante afin de vérifier la conformité du gradient d'épaisseur, alors que de telles mesures sont plus difficilement réalisables sur une optique 3D (ellipsoïde de révolution).

#### 2.3.3.1 Mise au point du gradient sur une optique 1D

Comme le montrent les spécifications du dépôt (cf. § 2.2), le gradient de période à réaliser a une forme dite « en cloche ». Ce type de gradient n'avait encore jamais été effectué chez Xenocs, et sa mise au point s'est avérée plus difficile que celle d'un gradient monotone « décroissant », habituellement réalisé. La mise en place d'un nouveau type de correction de vitesse a été nécessaire pour élaborer ces gradients sur une multicouche Cr/Sc.

Les témoins utilisés pour contrôler le gradient de période sur l'optique 1D consistent en une lame de silicium plane de 140 mm de long et de 20 mm de large. La flèche sur la zone utile de l'optique 1D étant faible, il ne nous a pas semblé utile, dans un premier temps, d'utiliser le faux mandrin.

Grâce à la nouvelle méthode de correction de vitesse nous avons pu obtenir un gradient conforme aux spécifications en 4 dépôts de calage. Les paramètres utilisés pour la réalisation de ce dépôt sont les suivants :  $P_{Cr} = P_{Sc} = 750 \text{ W}$ ,  $N = 60$ . Les profils de vitesse sur les cibles de Cr et de Sc sont représentés en figure 25.

Le profil du gradient ainsi élaboré est représenté en figure 26 : il a été obtenu à partir de mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées directement sur le mandrin 1D et point par point sur la lame en silicium.

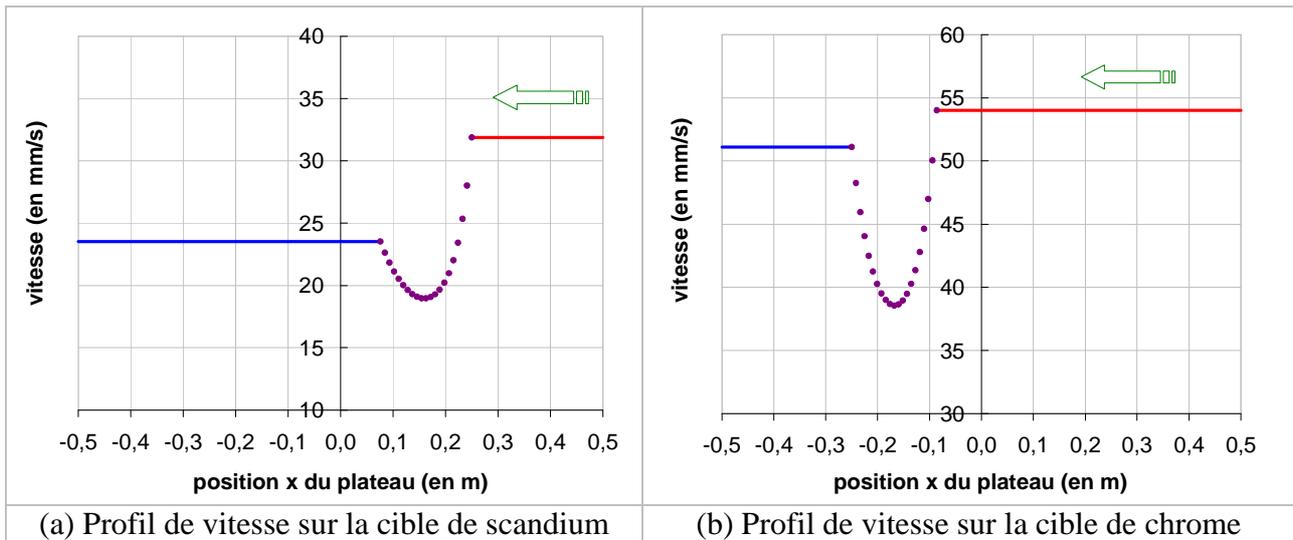


Figure 25 : Profils de vitesse du plateau au-dessus des cibles de scandium (a) et de chrome (b), utilisés pour la réalisation d'un dépôt à gradient.

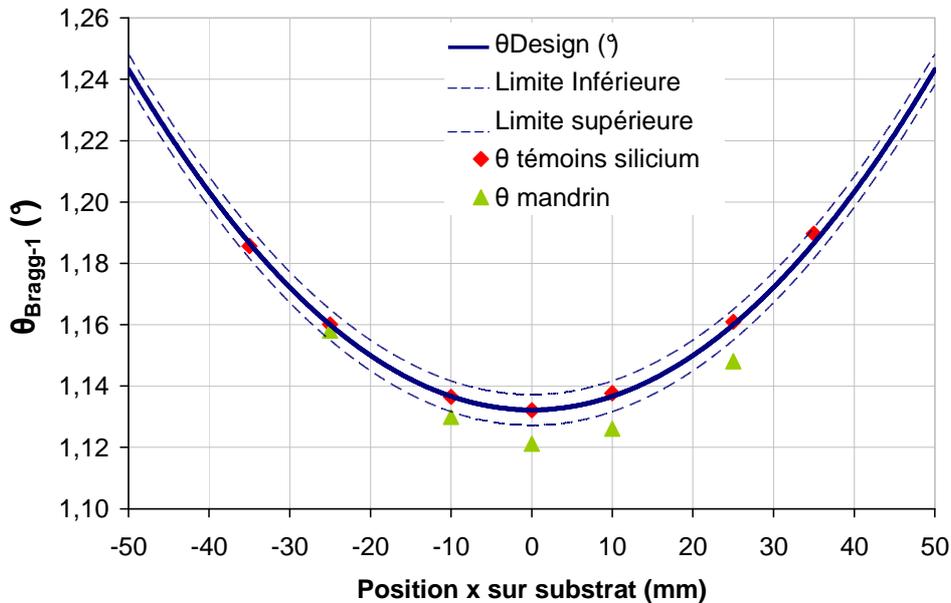


Figure 26 : Résultats des courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, représentant l'angle du pic de Bragg d'ordre 1 en fonction de la position sur le substrat de silicium (rouge) et sur le mandrin (vert), ainsi que les spécifications à viser.

Les résultats présentés en figure 26 montrent d'une part que le profil du gradient mesuré sur le témoin de silicium rentre bien dans les spécifications, et d'autre part, que le profil du gradient sur le mandrin est différent de celui sur le témoin de silicium. Le dépôt réalisé sur le mandrin, issu du même « run » que le témoin de silicium, est en dehors des spécifications à viser. Cet écart est significatif puisque l'incertitude sur l'angle du 1<sup>er</sup> pic de Bragg est de  $\pm 0.004^\circ$ . La différence de profil du gradient peut s'expliquer par le fait que la forme courbée de l'optique affecte de manière non négligeable les épaisseurs déposées du fait de la variation de distance cible / échantillon, même si la flèche totale du mandrin 1D est faible (flèche = 1,2 mm sur 50 mm).

La différence observée entre le profil du gradient obtenu sur le mandrin et sur le témoin en silicium montre qu'une correction sur les vitesses de passage du plateau au-dessus de cibles de chrome et de scandium devra être effectuée pour que le profil du gradient sur le mandrin rentre dans les spécifications. Néanmoins, cette étude a montré la faisabilité d'un tel gradient d'épaisseur sur une optique de 50 mm.

### 2.3.3.2 Dépôt sur des optiques 3D

La suite de ce développement a été effectuée sur des optiques 3D. La longueur de l'optique étant plus grande, le gradient est plus difficile à maîtriser, puisque les tolérances sont resserrées et que la pente du gradient ( $\Delta\theta/\Delta x$ ) est bien plus grande qu'auparavant. Au total, huit dépôts ont été nécessaires pour obtenir un gradient conforme aux spécifications.

Les paramètres utilisés pour la réalisation de ce dépôt sont les suivants :  $P_{Cr} = P_{Sc} = 750$  W,  $N = 60$ . Les profils de vitesse sur les cibles de Cr et de Sc sont représentés en figure 27. Le profil du gradient, obtenu à partir des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur les témoins en silicium, sont représentés en figure 28. Ces témoins consistent en 7 lames de silicium planes de 50 mm de long et 10 mm de large fixées sur un faux mandrin, de  $x = -75$  mm à  $+75$  mm par pas de 25 mm. Ce faux mandrin est un cylindre à section elliptique dont l'ellipse est la même que celle du vrai mandrin.

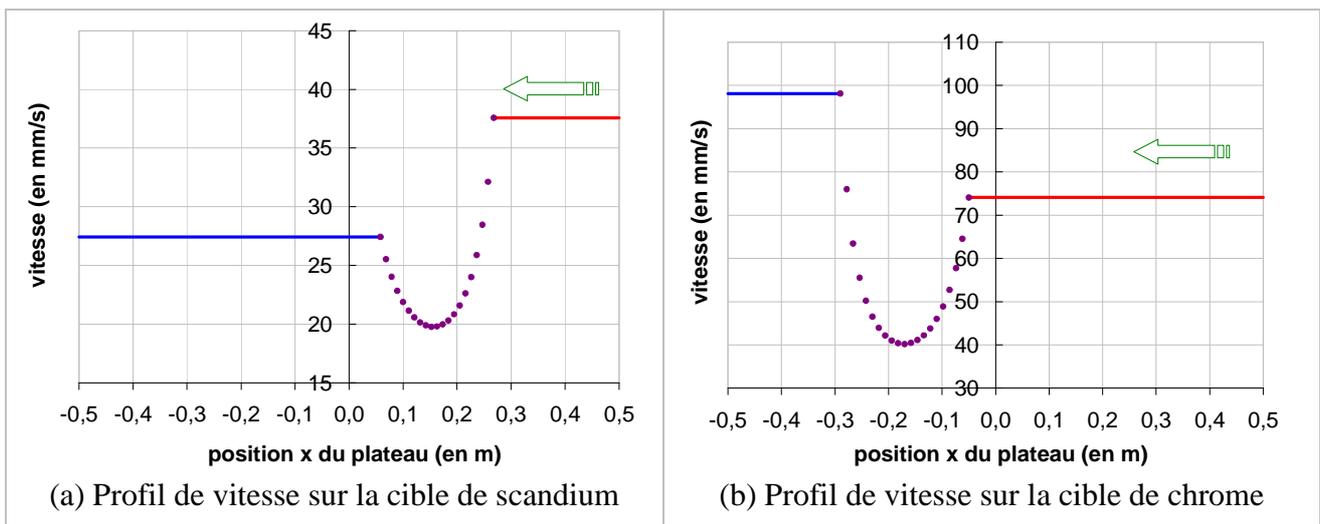


Figure 27 : Profils de vitesse du plateau au-dessus des cibles de scandium (a) et de chrome (b), utilisés pour la réalisation d'un dépôt à gradient.

Malgré les spécifications très serrées, le profil du gradient obtenu sur les témoins en silicium est très satisfaisant (cf. figure 28). Nous pouvons néanmoins remarquer un léger décalage entre le résultat de la mesure en  $x = 0$  mm effectuée sur le témoin en silicium et celle effectuée sur le mandrin. La mesure de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuée sur le mandrin a une incertitude plus importante que celle effectuée sur le témoin, compte tenu de sa géométrie vis-à-vis de la réflectométrie. En effet, pour obtenir des mesures sur ce type de mandrin, les réglages sont plus difficiles à effectuer (problèmes liés à l'alignement de l'échantillon), et les résultats obtenus sont à prendre avec précaution.

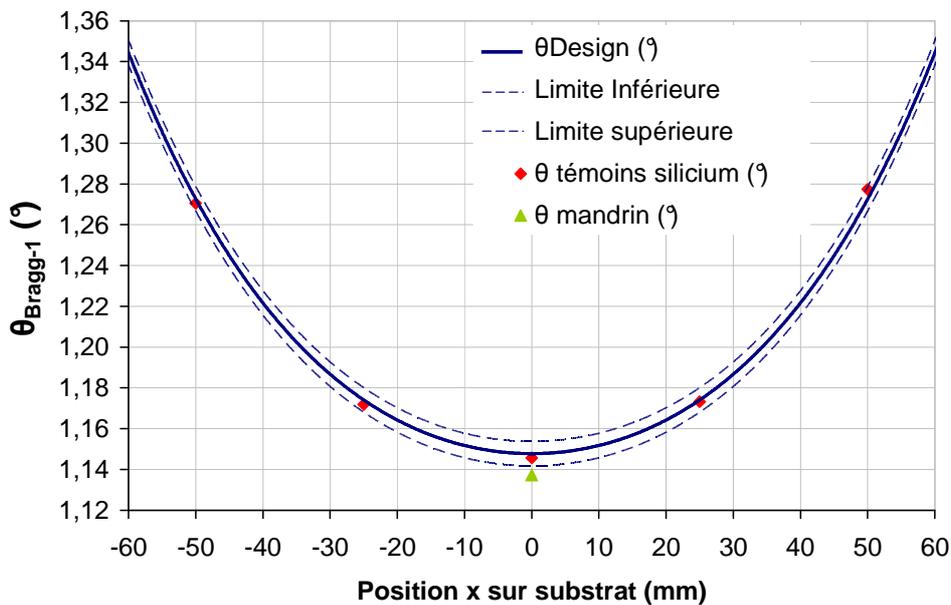


Figure 28 : Résultats des courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour le dépôt TOM-1127, représentant l'angle du pic de Bragg d'ordre 1 en fonction de la position sur le substrat de silicium (rouge) et sur le mandrin (vert), ainsi que les spécifications à viser.

Grâce à ces développements, plusieurs prototypes d'optiques pour l'EPMA destinés à réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote ont été fabriqués (cf. figure 29) et deux d'entre eux ont été testés et acceptés par le client. Le rendement d'optiques ayant le profil du gradient conforme aux spécifications est de 100% pour les dépôts effectués sur les six dernières optiques 3D fabriquées, et une répétabilité meilleure que 0,85 % (valeur à  $3\sigma$  sur l'ensemble des points du gradient et sur les 6 dépôts effectués) a été obtenue.

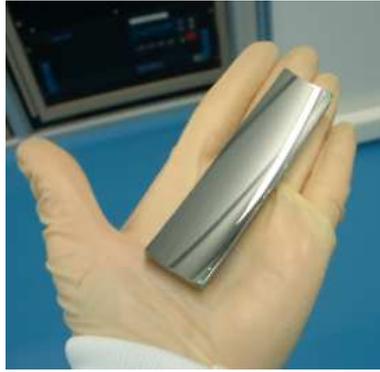


Figure 29 : Photo représentant une optique 3D (prototype d'optique pour l'EPMA).

### 3. Caractérisation complète d'un prototype d'optique pour l'EPMA

Une optique 3D (1127#1) a été caractérisée avec le rayonnement synchrotron, sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis). Dans un premier temps, nous comparerons les mesures effectuées sur l'optique avec celles effectuées sur un échantillon témoin. Puis, seront décrites les mesures effectuées à proximité de la ligne centrale de l'optique ( $y=0$ ), et enfin nous détaillerons les mesures effectuées sur les bords de l'optique ( $y \neq 0$ ). Une cartographie de réflectivité a été réalisée afin d'évaluer le flux total réfléchi par cette optique.

#### 3.1. Mesures comparatives entre l'optique 3D et son témoin

Dans un premier temps, nous avons voulu quantifier les pertes de réflectivité dues au procédé de fabrication des optiques. Pour cela, nous avons comparé deux mesures, l'une effectuée au centre de l'optique 3D et l'autre sur l'échantillon témoin en silicium (cf. figure 21). Les résultats de ces mesures sont représentés en figure 30.

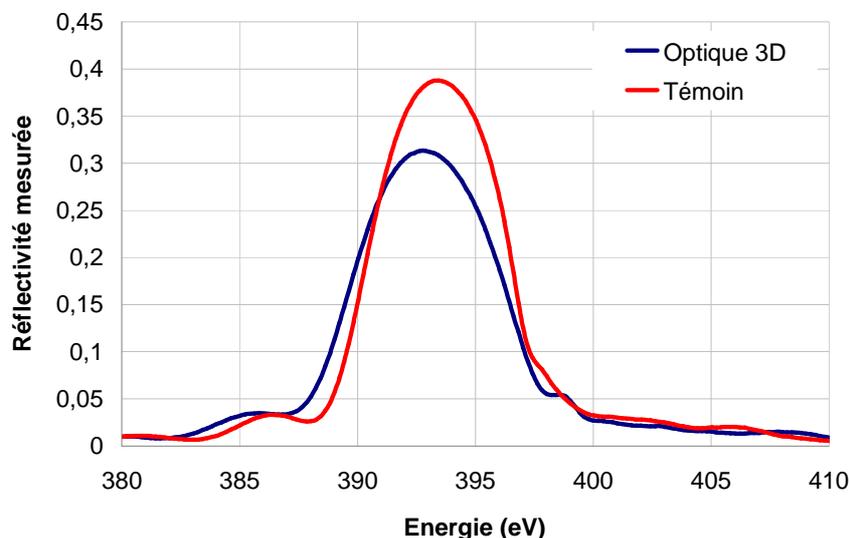


Figure 30 : Mesures de réflectivité effectuées au centre de l'optique 3D et sur le témoin en Si.

La réflectivité à 392,4 eV de l'échantillon témoin en  $x = 0$  mm est de 37%, alors que la réflectivité de l'optique 3D en (0;0) est de 31% à 392.4 eV. La perte de réflectivité due au procédé de fabrication des optiques EPMA est de l'ordre de 16% en relatif. Cette perte de réflectivité peut être attribuée au procédé de réplcation et à la rugosité du mandrin, significativement plus élevée que celle d'un substrat en silicium poli.

### 3.2. Mesures effectuées sur la ligne centrale de l'optique

Pour effectuer des mesures sur toute la longueur de l'optique EPMA ( $y = 0$ ), il faut préalablement l'avoir alignée. Ces optiques étant concaves, la procédure d'alignement (cf. annexe 3) est relativement complexe. Il faut d'abord rechercher le centre de l'optique avec un faisceau visible qui permet de repérer les positions en  $x$ ,  $y$  et  $z$ , puis vérifier ces réglages avec les rayons X. Il faut ensuite affiner ces réglages en se déplaçant le long de l'optique, le but étant de s'assurer que le faisceau de rayons X arrive bien sur la surface de l'optique avec l'angle d'incidence considéré aux coordonnées souhaitées, et qu'il soit réfléchi au centre du détecteur. Cette procédure d'alignement nous a amené à corriger légèrement les angles d'incidence en fonction de la position en  $x$  sur l'optique pour obtenir du flux sur le détecteur. Le tableau 3 répertorie les angles utilisés lors des trois séries de mesures effectuées à proximité de la ligne centrale de l'optique.  $\theta_{\text{total}}$  est l'angle entre le faisceau incident et la face arrière de l'optique.

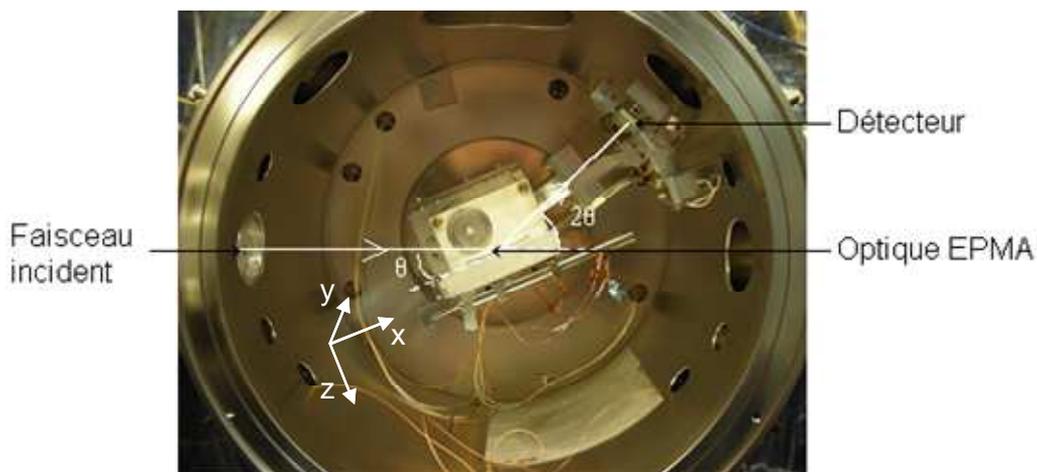


Figure 31 : Photo représentant une vue latérale de l'enceinte de mesure avec l'optique 3D dans son montage pour les mesures de réflectivité.

x (mm) sur miroir	$\theta$ total calculé (°)	$\theta$ total réel (°) mesure n°1	$\theta$ total réel (°) mesure n°2	$\theta$ total réel (°) mesure n°3
-40	34,51	-	-	-
-35	32,72	33,08	33,09	33,08
-30	31,08	31,37	31,38	31,35
-25	29,57	29,78	29,78	29,77
-20	28,15	28,31	28,30	28,28
-15	26,83	26,93	26,92	26,91
-10	25,58	25,64	25,63	25,62
-5	24,39	24,43	24,43	24,41
0	23,26	23,26	23,26	23,26
5	22,18	22,15	22,15	22,15
10	21,15	21,08	21,06	21,06
15	20,15	20,05	20,00	20,00
20	19,18	19,03	18,97	18,97
25	18,24	18,01	17,95	17,95
30	17,32	17,02	16,96	16,94
35	16,42	16,08	15,98	15,97
40	15,54	15,16	15,01	15,00
45	14,66	14,23	14,05	14,03
50	13,79	-	-	-

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des angles de mesure de l'optique 3D. Les 3 séries de mesures ont été effectuées à proximité de la ligne centrale de l'optique ( $y \sim 0$ ).

Un réseau de courbes de réflectivité mesurées sur la ligne centrale de l'optique EPMA 1127#1 est représenté en figure 32. Les résultats des trois séries de mesures sont représentées en figure 33.

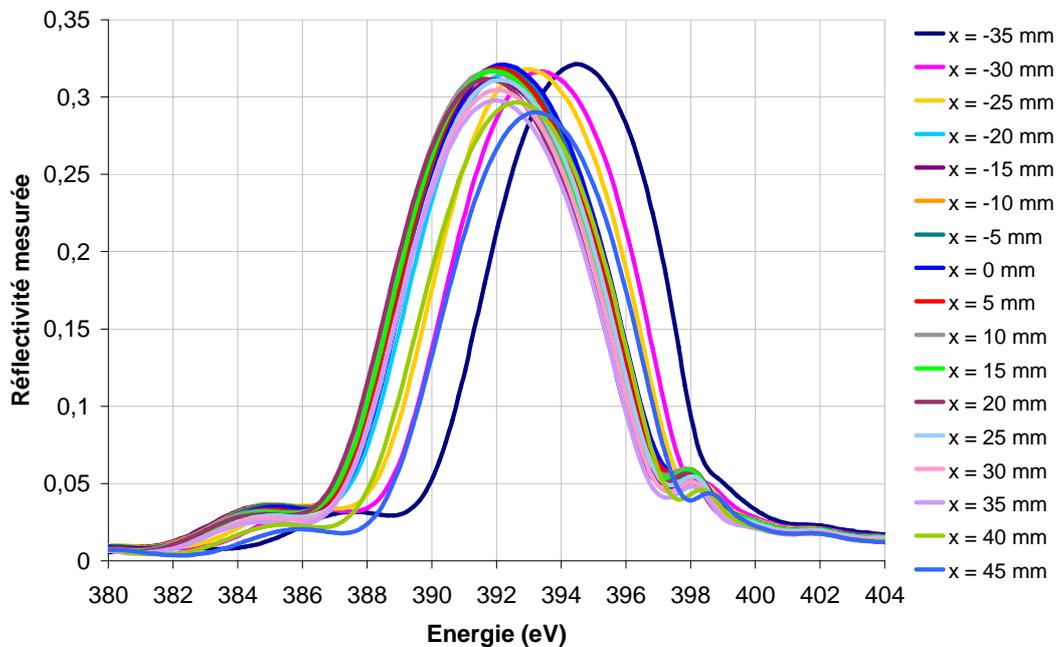


Figure 32 : Réseau de courbes de réflectivité obtenues le long de la ligne centrale de l'optique 3D.

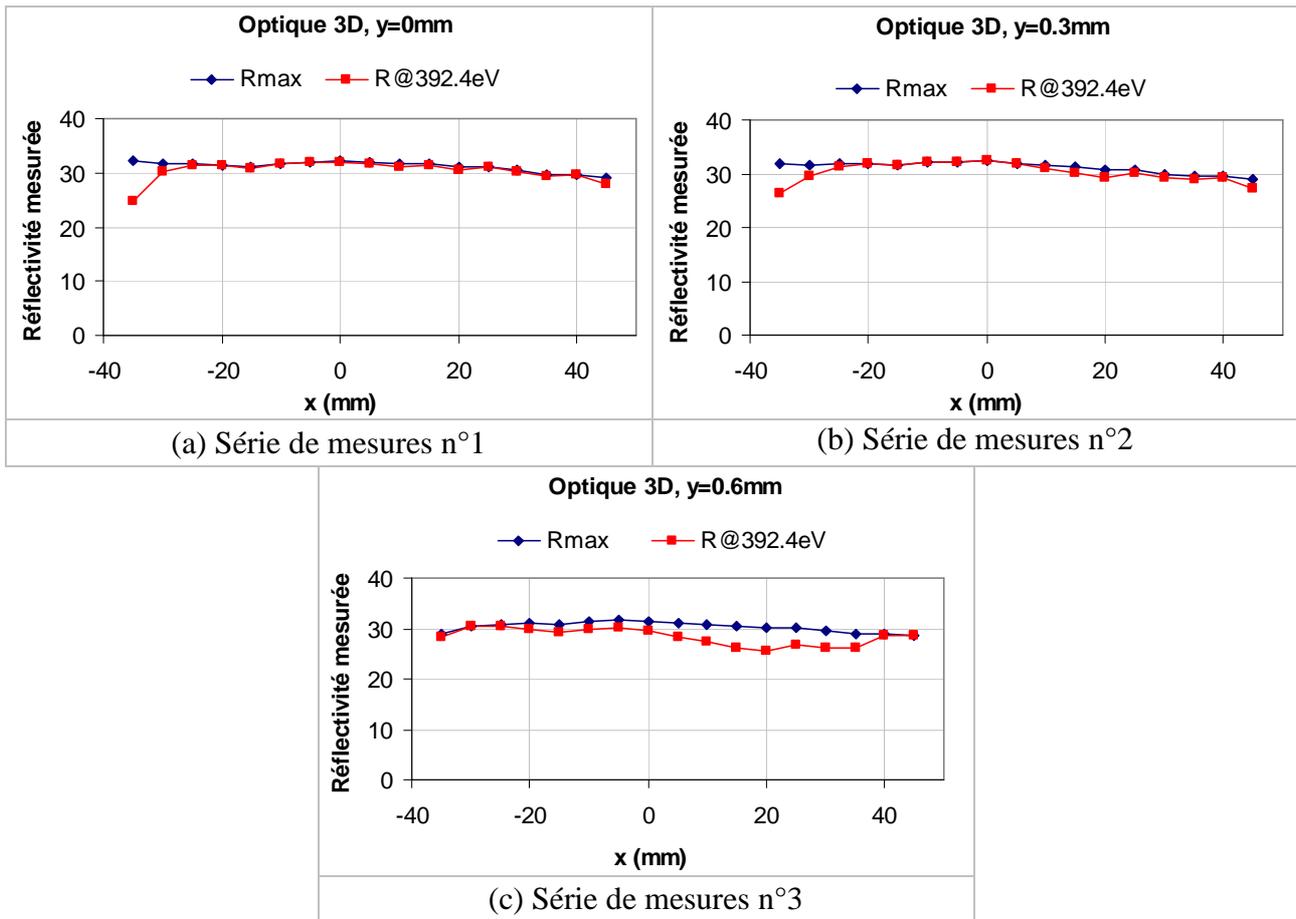


Figure 33 : Résultats des trois séries de mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron, proches de la ligne centrale de l'optique EPMA 1127#1.

Les trois séries de mesures (cf. figure 33) n'ont pas été effectuées exactement sur la même ligne longitudinale. Ceci vient du fait que nous avons dû jouer sur la position en y de l'optique pour nous affranchir au mieux du tilt (cf. annexe 3). Les séries de mesures n°1 et n°2 ont été effectuées l'une à la suite de l'autre, sans que l'optique ne soit démontée de son support. La principale différence entre ces séries de mesures vient du fait que, pour la série n°2, nous avons essayé de régler la position en z pour chaque position en x de l'optique afin d'affiner nos réglages.

Les résultats des trois séries de mesures mettent en évidence de légères différences entre les profils de réflectivité obtenus, dues aux incertitudes sur l'angle d'incidence réel. Les valeurs de  $R_{\max}$  pour les 3 séries de mesures sont proches, et la différence majeure est observée par les profils de réflectivité à 392,4 eV, c'est-à-dire par la position des pics de réflectivité. Nous pouvons néanmoins remarquer que les profils obtenus pour les séries de mesures n°1 et n°2 sont très proches, ce qui montre que les erreurs d'alignement sur la position en z ont un effet négligeable sur la position du pic. De plus, une erreur d'alignement de 0,3 mm en y ne semble pas critique, du moins pour une mesure proche de la ligne centrale de l'optique. Finalement, nous pouvons voir que la réflectivité à 392,4 eV est uniforme tout le long de l'optique, ce qui montre que le profil du gradient

de période sur la ligne centrale de l'optique est correct. Enfin, pour les séries de mesures n°1 et n°2, la réflectivité maximale est égale à celle à 392,4 eV en quasiment tous les points de la ligne centrale de l'optique, ce qui montre que les valeurs de périodes en ces points sont proches de la valeur optimale.

### 3.3. Mesures effectuées sur les bords de l'optique

L'alignement de l'optique pour la mesurer sur les bords ( $y \neq 0$ ) est complexe, la variation du tilt (cf. Chapitre 2) n'étant pas suffisante et son réglage étant approximatif. De ce fait, nous avons dû utiliser un autre porte-substrat permettant d'utiliser des cales pour incliner l'optique. Tout comme pour les mesures effectuées sur la ligne centrale de l'optique, la procédure d'alignement des optiques EPMA en  $y \neq 0$  nous a amené à corriger légèrement les angles d'incidences en fonction de la position en  $x$  sur l'optique. Les quatre séries de mesures, dont les résultats sont représentés en figure 34, ont été effectuées pour  $y = -5,2$  mm,  $-3,8$  mm,  $+3,05$  mm et  $+5,3$  mm.

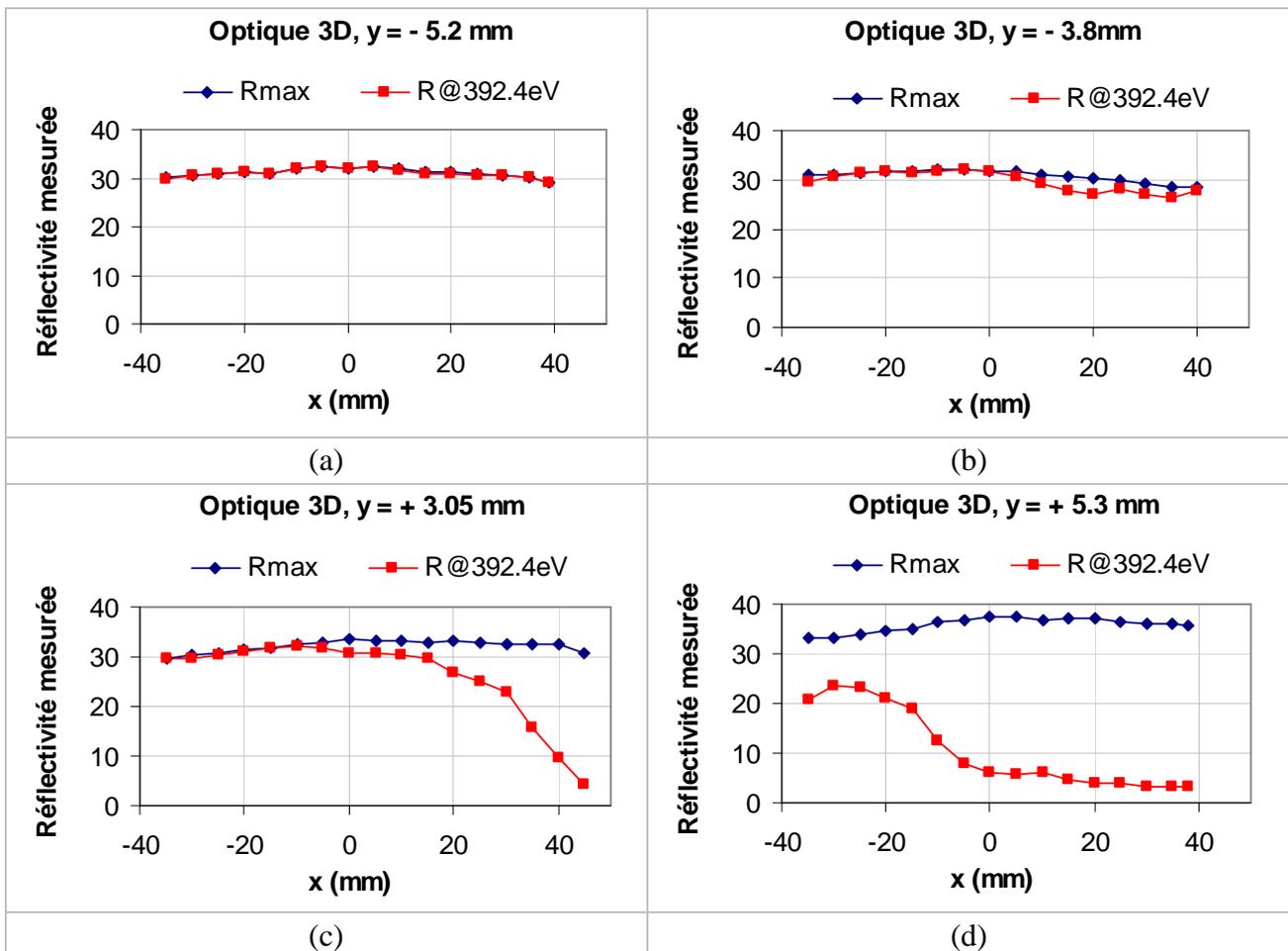


Figure 34 : Résultats des séries de mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron sur des lignes longitudinales de l'optique 3D, pour différentes positions en  $y$ .

Nous pouvons remarquer que, pour les valeurs de  $y$  négatives (figures 34(a) et (b)), le profil de réflectivité à 392,4 eV est uniforme sur toute la longueur de l'optique. Les valeurs de réflectivité obtenues sont du même ordre de grandeur que celles de la ligne centrale ( $y=0$ ). La forme de l'optique ne semble pas affecter le profil du gradient de période de ce côté de l'optique : nous pouvons en effet remarquer que les valeurs de réflectivité à 392,4 eV sont quasiment superposées aux valeurs de réflectivité maximales, ce qui montre que le profil du gradient est quasiment parfait.

Les profils de réflectivité à 392,4 eV obtenus pour les valeurs de  $y$  positives (figures 34(c) et (d)) sont beaucoup moins satisfaisants. Plus on s'éloigne de la ligne centrale de l'optique, plus le profil de réflectivité à 392,4 eV se dégrade. Par contre, les valeurs de réflectivités  $R_{\max}$  restent élevées, ce qui montre que la qualité de la multicouche reste bonne sur toute l'optique. Le problème de baisse de réflectivité à 392,4 eV est donc dû au gradient de période (le pic de réflectivité n'est pas centré à 392,4 eV). Nous pouvons aussi remarquer que les valeurs de réflectivité maximale ont tendance à augmenter légèrement ( $R_{\max} \sim 37\%$ ) lorsque les valeurs de réflectivités à 392,4 eV diminuent. Ceci vient du fait que la période de la multicouche devient alors optimale pour une énergie légèrement plus proche du seuil du scandium à l'angle considéré, et donc que les différences d'indices entre les deux matériaux constituant l'empilement augmentent.

La forme de l'optique semble affecter le profil du gradient de période du côté des  $y$  positifs de l'optique. L'explication la plus probable serait que cette partie de l'optique soit en limite de zone d'uniformité du plateau porte-substrat lors du dépôt. En effet, cette optique était positionnée sur le plateau de dépôt de telle façon à ce que la ligne centrale de l'optique ( $y = 0$  mm) soit en  $y = +320$  mm sur le plateau, et les  $y$  positifs de l'optique correspondent aux  $y > +320$  mm sur le plateau. Nous avons pu définir une zone d'uniformité sur le plateau de dépôt allant jusqu'à  $y = +360$  mm, mais étant donné la forme du mandrin et le profil d'émission du plasma, la partie des  $y$  positifs de l'optique se trouve donc en limite de zone d'uniformité.

Des mesures de réflectivité en sagittal (le long de l'axe  $y$  de l'optique) ont été effectuées en  $x = 0$  mm. Ces mesures ont confirmé de manière qualitative les résultats obtenus pour les mesures effectuées en longitudinal pour les  $y$  positifs, mais des mesures quantitatives de réflectivité n'ont pas pu être réalisées dans ce sens à cause de la courbure trop importante de l'optique selon  $y$  (problème de divergence trop grande du faisceau après l'optique : le faisceau est plus grand que le détecteur).

### 3.4. Conclusion sur les mesures de réflectivité effectuées sur l'optique 3D

A partir des mesures de réflectivité effectuées sur les cinq lignes longitudinales décrites ci-dessus ( $y = -5,2$  mm,  $y = -3,8$  mm,  $y = 0$  mm,  $y = + 3,05$  mm et  $y = +5,3$  mm), nous avons représenté en figure 35 une cartographie de la réflectivité mesurée sur la surface totale de l'optique. La zone bleue correspond à la zone de l'optique non mesurée et nous avons supposé que la réflectivité y était nulle.

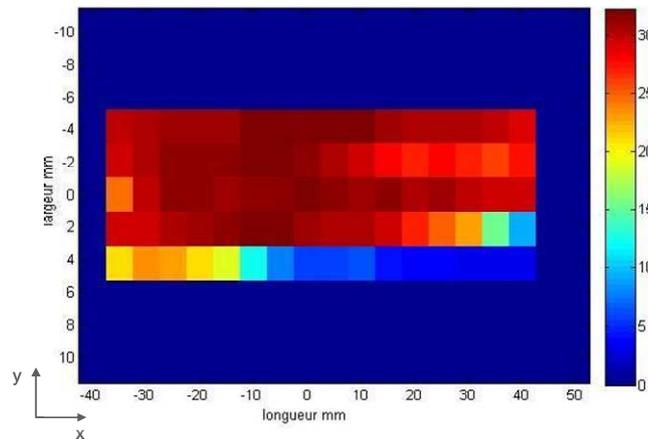


Figure 35 : Cartographies de la réflectivité mesurée sur une optique 3D.

Les résultats présentés en figure 35 montrent bien que, sur la zone de l'optique où les mesures de réflectivité ont été effectuées, la réflectivité à  $E = 392,4$  eV est relativement uniforme et est de l'ordre de 25 à 30 %, à l'exception du côté des  $y$  positifs où elle diminue fortement, comme décrit dans le paragraphe précédent.

Pour aller plus loin dans l'analyse des résultats, nous avons effectué des calculs du flux réfléchi par l'optique 3D à partir des profils de réflectivité mesurés, et nous les avons comparés avec des estimations de flux calculées avec le gradient de période théorique idéal, et le gradient de période mesuré sur les témoins de l'optique 3D déduit des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante. Les résultats de ces calculs de flux sont représentées en figure 36.

Pour calculer le flux réfléchi par une optique EPMA, nous avons tenu compte de la géométrie du système (cf. § 1. de ce chapitre), qui permet de calculer la distribution de l'éclairement le long du miroir, et des profils de réflectivité longitudinal et sagittal. Dans le cas de la figure 36(a), le profil de réflectivité longitudinal est le profil théorique parfait. Dans le cas de la figure 36(b), le profil de réflectivité longitudinal est calculé à partir du profil du gradient mesuré par réflectométrie des rayons X en incidence rasante. Pour ces deux figures, le profil de réflectivité sagittal est calculé à partir du profil du gradient mesuré par réflectométrie des rayons X en incidence rasante représenté

en figure 20 de ce chapitre. Dans le cas de la figure 36(c), nous avons utilisé les résultats de la cartographie de réflectivité mesurée à l'énergie d'utilisation (cf. figure 35).

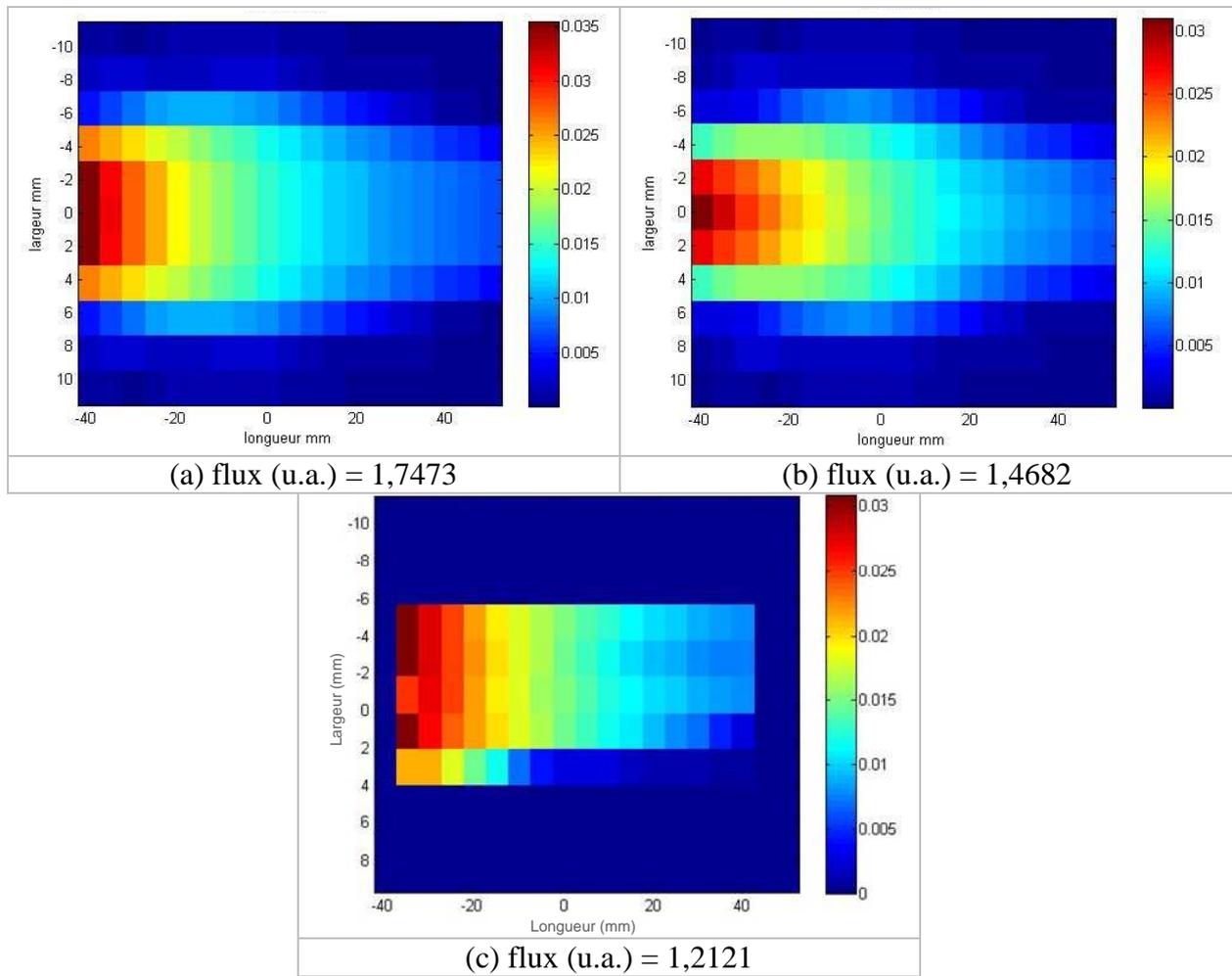


Figure 36 : Cartographies de flux pour une optique EPMA. (a) flux théorique, (b) flux calculé à partir des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, (c) flux calculé à partir des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation.

Les résultats des calculs de flux obtenus à partir des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation (figure 36(c)) montrent que l'on obtient 69% du flux théorique, alors qu'à partir des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante nous obtenons 84% du flux théorique (figure 36(b)). Bien que le calcul de flux effectué à partir des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation soit pessimiste, les résultats obtenus montrent que le calcul de flux effectué à partir des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante n'est pas réaliste. Ceci s'explique certainement par les pertes de réflectivité mises en évidence au § 2.4.4 sur la partie des y positifs de l'optique 3D.

La caractérisation complète de l'optique EPMA nous a permis de montrer que le profil de réflectivité de la multicouche Cr/Sc sur la ligne centrale de l'optique est uniforme, ce qui montre que le gradient de période est proche du profil théorique. Nous avons pu également mettre en évidence le problème de positionnement des optiques sur le plateau lors du dépôt puisque le profil de réflectivité obtenu du côté des  $y$  positifs de l'optique 3D chute anormalement, comparativement au profil de réflectivité obtenu du côté des  $y$  négatifs. Ces résultats nous permettront par la suite de modifier la position des optiques lors du dépôt afin d'augmenter leur performance.

## 4. Conclusion

L'étude préliminaire menée au LCFIO a permis de démontrer la faisabilité de l'élaboration du dépôt à gradient de période sur une optique 1D de 50 mm de long. Le transfert de ce procédé chez Xenocs nous a permis d'une part de valider sa faisabilité sur un autre système de dépôt, et d'autre part de fabriquer plusieurs prototypes d'optiques 3D pour l'EPMA pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote. Deux de ces prototypes ont été testés et acceptés par le client.

Les mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron sur l'optique 3D ont permis d'obtenir des résultats très intéressants. Nous avons pu quantifier les pertes de réflectivité induites par le procédé de réplique, qui se sont avérées non négligeables. Ces pertes ont pu être estimées à environ 16%. La cartographie de réflectivité effectuée sur cette optique a montré que le profil de réflectivité à 392,4 eV est uniforme sur toute sa longueur, aussi bien en son centre ( $y = 0$ ) que pour les  $y$  négatifs. Par contre, plus on s'éloigne de la ligne centrale de l'optique vers les  $y$  positifs, plus le profil de réflectivité à 392,4 eV se dégrade. Pour éviter ce genre de problème à l'avenir, il faudra décaler le mandrin lors du dépôt afin qu'il se situe plus au centre de la zone d'uniformité.

La méthodologie employée pour réaliser ces prototypes EPMA pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote nous a permis de gagner du temps pour la fabrication d'autres optiques 3D pour le même type d'application, mais pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  du bore (cf. annexe 4).

## Figures du chapitre 4

---

Figure 1 : Exemple de miroirs courbés. (a) miroir collimatant courbé paraboliquement. (b) miroir focalisant courbé elliptiquement. ....	111
Figure 2 : (a) Principe général d'un système EPMA. (b) Coupe 2D de l'optique EPMA dans son montage : le point source et son image au niveau du diaphragme devant le détecteur sont placés aux deux foyers de l'ellipse. a et b sont les deux paramètres définissant l'ellipse. ....	112
Figure 3 : Schéma représentant les optiques 1D (a) et 3D (b). ....	113
Figure 4 : Spécifications sur les angles d'incidence rasants le long de l'optique 1D. ....	114
Figure 5 : Courbe de la réflectivité calculée de la multicouche Cr/Sc à 392,4 eV en fonction de sa période d, pour un angle de 23,26°. Les pointillés représentent les périodes d correspondant à 50% de la réflectivité maximale calculée. ....	115
Figure 6 : Schéma représentant une vue de dessus de l'optique 1D. ....	115
Figure 7 : Spécifications sur le gradient de période selon x pour y = 0 (a) et y = ± 11 mm (b). Spécifications sur le gradient de période selon y, pour x = 0 (c) et x = ± 25 mm (d). ....	116
Figure 8 : Profil d'épaisseur normalisé selon x (en y=0) simulé sur le mandrin, avec le profil à viser et ses tolérances ( $d_{norm\ min}$ et $d_{norm\ max}$ ). ....	117
Figure 9 : Schéma représentant le positionnement des substrats en silicium sur le porte-échantillons. ....	118
Figure 10 : Courbes de réflectométrie des rayons X rasants pour trois échantillons situés sur la ligne centrale de l'optique (y = 0 mm, x = -25 mm, 0 mm et + 25 mm). ....	119
Figure 11 : Gradient de période mesuré pour un dépôt réalisé sur substrat plan, sans utiliser de variation de vitesse. (a) période mesurée selon x, pour y=0 mm, (b) période mesurée selon x, pour y=±11 mm, (c) période mesurée selon y, pour x=0 mm, (d) période mesurée selon y, pour x=±25 mm. ....	120
Figure 12 : Gradient de période mesuré pour un dépôt réalisé sur faux mandrin, sans utiliser de variation de vitesse. (a) période mesurée selon x, pour y=0 mm, (b) période mesurée selon x, pour y=±11 mm, (c) période mesurée selon y, pour x=0 mm, (d) période mesurée selon y, pour x=±25 mm. ....	121
Figure 13 : Gradient de période mesuré pour un dépôt réalisé sur faux mandrin, avec une variation de vitesse de 10%. (a) période mesurée selon x, pour y=0 mm, (b) période mesurée selon x, pour y=±11 mm, (c) période mesurée selon y, pour x=0 mm, (d) période mesurée selon y, pour x=±25 mm. ....	122
Figure 14 : Coupe 2D de l'optique EPMA dans son montage. ....	123
Figure 15 : Spécifications sur les angles d'incidence le long de l'optique 3D. ....	124
Figure 16 : Spécifications sur le gradient de période selon x pour y = 0. ....	124
Figure 17 : Spécifications sur le gradient de période selon x pour y = 0, représentées en angle des pics de Bragg d'ordre 1. ....	125
Figure 18 : Schéma représentant le placement des échantillons de silicium sur le plateau de dépôt, pour l'étude de l'uniformité d'un dépôt effectué sans variation de vitesse. ....	126

Figure 19 : Schéma représentatif du placement des échantillons de silicium sur le plateau de dépôt, pour l'étude de l'uniformité d'un dépôt à gradient.....	127
Figure 20 : Périodes d mesurées en fonction de la position x sur le plateau, pour différentes positions selon l'axe y du plateau de dépôt.....	128
Figure 21 : Position des mandrins et du faux mandrin de contrôle sur le plateau de dépôts. La zone grise sur les mandrin représente la zone utile de l'optique 3D. ....	128
Figure 22 : Périodes mesurées normalisées selon l'axe sagittal du faux mandrin, en $x = 0$ mm. Les limites en pointillées ( $y = \pm 11$ mm) représentent les bords de l'optique 3D. ....	129
Figure 23 : Courbes de réflectivité mesurées à l'énergie d'utilisation, en fonction de l'angle d'attaque $\theta$ sur une multicouche à gradient linéaire de 60 périodes.....	130
Figure 24 : Droite de calibration des valeurs de période en fonction de l'angle d'incidence $\theta$ sur la multicouche lors des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation.....	131
Figure 25 : Profils de vitesse du plateau au-dessus des cibles de scandium (a) et de chrome (b), utilisés pour la réalisation d'un dépôt à gradient.....	133
Figure 26 : Résultats des courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, représentant l'angle du pic de Bragg d'ordre 1 en fonction de la position sur le substrat de silicium (rouge) et sur le mandrin (vert), ainsi que les spécifications à viser. ....	133
Figure 27 : Profils de vitesse du plateau au-dessus des cibles de scandium (a) et de chrome (b), utilisés pour la réalisation d'un dépôt à gradient.....	134
Figure 28 : Résultats des courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour le dépôt TOM-1127, représentant l'angle du pic de Bragg d'ordre 1 en fonction de la position sur le substrat de silicium (rouge) et sur le mandrin (vert), ainsi que les spécifications à viser. ....	135
Figure 29 : Photo représentant une optique 3D (prototype d'optique pour l'EPMA). ....	136
Figure 30 : Mesures de réflectivité effectuées au centre de l'optique 3D et sur le témoin en Si.....	136
Figure 31 : Photo représentant une vue latérale de l'enceinte de mesure avec l'optique 3D dans son montage pour les mesures de réflectivité. ....	137
Figure 32 : Réseau de courbes de réflectivité obtenues le long de la ligne centrale de l'optique 3D. ....	138
Figure 33 : Résultats des trois séries de mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron, proches de la ligne centrale de l'optique EPMA 1127#1. ....	139
Figure 34 : Résultats des séries de mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron sur des lignes longitudinales de l'optique 3D, pour différentes positions en y. ....	140
Figure 35 : Cartographies de la réflectivité mesurée sur une optique 3D. ....	142
Figure 36 : Cartographies de flux pour une optique EPMA. (a) flux théorique, (b) flux calculé à partir des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, (c) flux calculé à partir des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation.....	143

## Références du chapitre 4

---

- [1] H. Göbel, paper I01, *ACA Meeting*, Pittsburgh (1992).
  - [2] H. Göbel, *Abstract 38<sup>th</sup> Denver Conference on Application of X-ray Analysis* (August 1-5, 1995, Steamboat Springs, Colorado, USA).
  - [3] M. Schuster and H. Göbel, “Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**(A4), A270 (1995)
  - [4] A. Hardouin, “Maîtrise des performances et de la réalisation de revêtements multicouches pour des optiques dans le domaine de l’extrême ultraviolet”, Stage de DEA de l’université Paris Sud, 2004
-



# Chapitre 5 : Etude et développement de couches antireflets pour la raie d'émission $L\alpha$ du silicium

---

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

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

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

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

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

## 1. Etude théorique par simulation

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

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

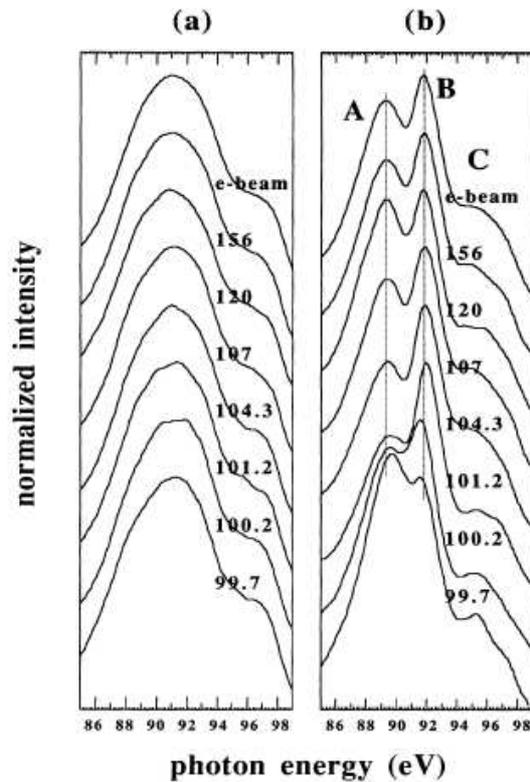


Figure 1 : Spectres d'émission de la raie  $L_{2,3}$  du silicium, pour des échantillons de silicium amorphe (a), et pour des échantillons de silicium cristallin (b), en fonction de l'énergie  $h\nu_e$  (en eV) des photons excitateurs. Le spectre nommé « e-beam » a été stimulé par un faisceau d'électron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

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

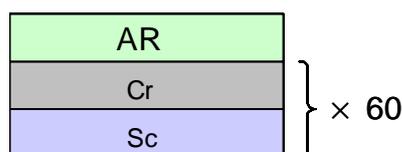


Figure 2 : Schéma représentant l'empilement multicouche avec traitement antireflet (AR).

### 1.1. Revêtements antireflets parfaits

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

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

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

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

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

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

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

## 1.2. Robustesse des différents revêtements antireflets

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

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

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

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

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

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

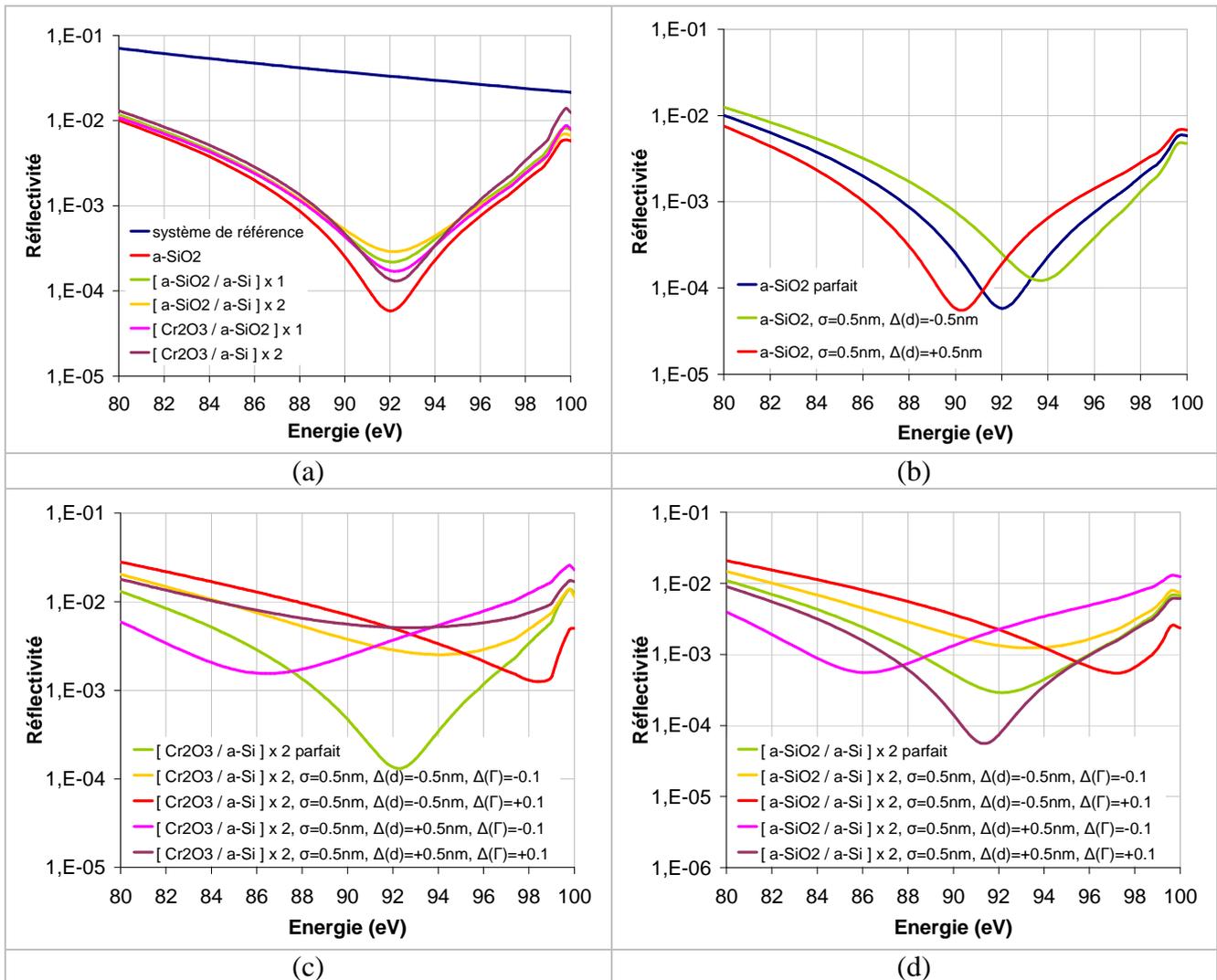


Figure 3 : Résultats des réflexivités calculées autour de la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium, pour différents traitements antireflets. (a) Les revêtements parfaits sont comparés au système de référence. (b), (c) et (d) Les effets de la rugosité, de l'erreur sur la période, et de l'erreur sur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

La figure 3(a) met clairement en évidence une diminution de la réflexivité autour de la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium. L'antireflet le plus efficace pour diminuer cette réflexivité est la couche simple de SiO<sub>2</sub>. La robustesse de ce revêtement est représentée en figure 3(b) et montre qu'une erreur sur l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> décale la position du minimum de réflexivité, sans pour autant trop affecter l'atténuation. En effet, la réflexivité à 92 eV augmente d'un facteur 4 si l'épaisseur de l'antireflet varie de  $\pm 0,5$  nm.

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

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

D'après les résultats obtenus à partir des simulations, l'ajout d'un revêtement antireflet pour atténuer la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium paraît être une bonne solution pour améliorer les performances des revêtements multicouches Cr/Sc développés jusque lors. A partir de ces résultats, nous avons choisi d'étudier expérimentalement 3 revêtements : les antireflets Sc, [Cr/Sc] $\times$ 1 et la couche simple de SiO<sub>2</sub>. Il reste maintenant à réaliser les dépôts de ces antireflets et vérifier expérimentalement leurs performances par des mesures avec le rayonnement synchrotron.

## 2. Optimisation du procédé de dépôt de l'antireflet

Les essais ont débuté par l'étude sur les deux traitements antireflets Sc et [Cr/Sc] $\times$ 1, et nous a permis de vérifier leur faisabilité . Les résultats obtenus nous ont montré que ces deux antireflets ont des performances équivalentes et proches des résultats obtenus par simulation. Ainsi, l'un de ces antireflets a été intégré sur un prototype d'optique pour l'EPMA, et ensuite testé chez le client. Il s'est alors avéré que les performances de cet antireflet n'étaient pas suffisantes : le rapport  $R@392.4\text{eV} / R@92\text{eV}$  était trop faible. De plus, bien que la multicouche Cr/Sc avec antireflet ait une réflectivité plus faible autour de la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium par rapport à la multicouche Cr/Sc de référence, elle a une réflectivité plus importante pour des énergies supérieures à 400 eV (cf. figure 4), ce qui augmente le bruit de fond lors de l'analyse par EPMA. C'est pourquoi nous ne décrivons dans la suite de cette étude, que les développements effectués sur le troisième antireflet constitué d'une couche simple de SiO<sub>2</sub>. En effet, ce revêtement est non seulement le plus performant d'après les simulations effectuées, mais aussi le plus robuste et le plus simple de réalisation (couche simple), en dehors des antireflets Sc et [Cr/Sc] $\times$ 1.

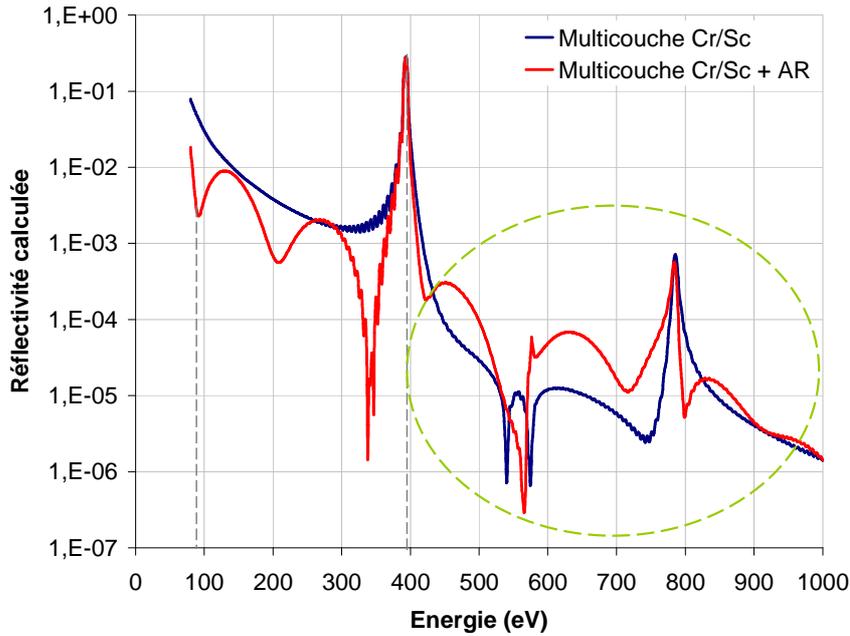


Figure 4 : Réflectivité calculée pour deux multicouches Cr/Sc de 60 périodes, l'une étant revêtue de l'antireflet  $[Cr/Sc] \times 1$  (courbe rouge).

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

## 2.1. Développement du procédé de dépôt au LCFIO

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

### 2.1.1 Etude et optimisation des couches de $SiO_2$

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

L'XPS [6] est une méthode d'analyse de surface (une épaisseur d'environ 1 à 2 nm est sondée (libre parcours moyen des électrons)), basée sur l'effet photoélectrique. Le principe de cette méthode d'analyse et les équipements mis à notre disposition sont décrits en annexe 5. Tous les échantillons analysés par XPS ont suivi le même mode opératoire, et ont préalablement été érodés dans les mêmes conditions ( $E = 15 \text{ keV}$ , incidence rasante de  $15^\circ$ , durée de 30 min), afin de décaper la surface de l'échantillon et de pouvoir analyser la composition à l'intérieur de la couche. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la position des pics de photoémission du silicium et de l'oxygène, ainsi qu'au rapport des aires sous le pic (dont le fond continu aura été soustrait, les aires des pics étant pondérées par les sections efficaces d'interaction) pour la détermination du composé étudié (stœchiométrie déterminée avec une incertitude de  $\pm 10\%$ ). La position du pic de photoémission dépend de son environnement chimique, du travail de sortie du spectromètre (qui peut être modifié en fonction de la présence de contaminants dans la couche), ou encore de la nature même du composé (isolant, semi-conducteur, métallique). L'énergie de liaison théorique du pic de  $\text{Si}_{2p}$  dans une matrice de silicium pur est de  $99,15 \text{ eV}$ , alors que celle du pic de  $\text{Si}_{2p}$  dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  est de  $103,4 \text{ eV}$ .

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

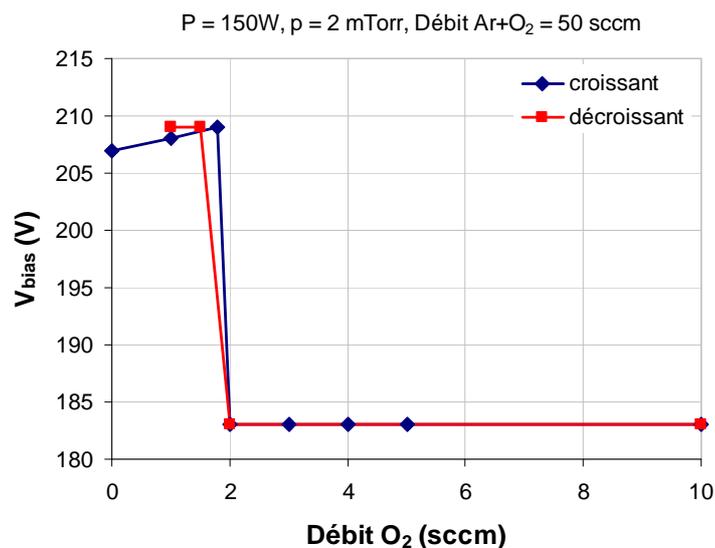


Figure 5 : Courbe de la tension d'autopolarisation en fonction du débit d'oxygène dans le mélange argon + oxygène lors du dépôt de  $\text{SiO}_2$ .

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

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

	Conditions de dépôt	Indice $n$ à 546 nm
MP0605	P = 150 W, 49 sccm Ar + 1 sccm $\text{O}_2$	$2,87 \pm 0,01$
MP06013	P = 150 W, 45 sccm Ar + 5 sccm $\text{O}_2$	$1,48 \pm 0,01$

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par des mesures d'ellipsométrie à annulation sur 2 échantillons dont les pourcentages d' $\text{O}_2$  dans le mélange Ar +  $\text{O}_2$  sont différentes.

Les résultats du tableau 3 montrent que pour un pourcentage d'oxygène dans le mélange argon + oxygène de 2% (MP0605), l'indice mesuré est plus élevé que l'indice théorique de l'oxyde de silicium stœchiométrique. Dans ce cas, il y a un excès de silicium dans la couche (la couche n'est pas transparente) et le modèle utilisé pour la détermination de l'indice par ellipsométrie n'est alors pas valide, puisqu'il suppose que l'absorption  $k$  est nulle. Par contre, pour un pourcentage d'oxygène dans le mélange oxygène + argon de 10% (MP06013), l'indice mesuré est proche de l'indice théorique. Le régime oxydé sera donc préféré au régime métallique afin d'obtenir des couches de  $\text{SiO}_2$  stœchiométriques.

Suite à ces résultats, trois autres échantillons en  $\text{SiO}_2$  ont été fabriqués avec des conditions de dépôt différentes, et leur composition déterminée par XPS a été comparée à celle d'un échantillon de référence ( $\text{SiO}_2$  thermique, fabriqué à partir d'un wafer de silicium oxydé thermiquement par voie sèche, d'épaisseur  $\sim 100$  nm). Les spectres XPS des quatre échantillons en  $\text{SiO}_2$  sont représentés en figure 6. Le tableau 4 regroupe les conditions de dépôt utilisées, ainsi que les résultats obtenus à partir des mesures XPS et par ellipsométrie à annulation.

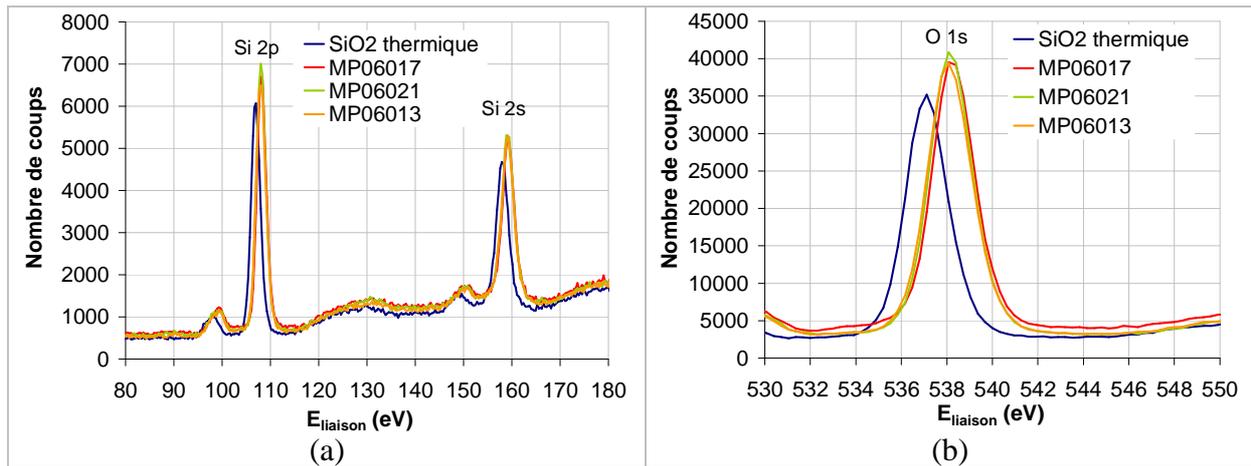


Figure 6 : Spectres issus des mesures XPS effectuées sur les échantillons de  $\text{SiO}_2$  fabriqués au LCFIO, comparés au spectre XPS d'un échantillon de  $\text{SiO}_2$  thermique (échantillon de référence). (a) Spectres XPS autour des raies 2s et 2p du silicium. (b) Spectres XPS autour de la raie 1s de l'oxygène. Les spectres ont été normalisés au fond continu pour les basses  $E_L$ .

Les positions des pics de photoémission (cf. tableau 4), montrent bien que le silicium est lié à de l'oxygène dans chacun des échantillons analysés, puisque l'énergie de liaison des différents pics est plus proche de l'énergie de liaison théorique du pic de  $\text{Si}_{2p}$  dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  que de celle du pic de  $\text{Si}_{2p}$  dans une matrice de silicium pur. Nous pouvons remarquer un léger décalage de 1 eV sur les 3 pics observés ( $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{Si}_{2s}$  et  $\text{Si}_{2p}$ ) entre les échantillons fabriqués au LCFIO et l'échantillon de référence en  $\text{SiO}_2$  thermique (cf. figure 5). Ce décalage est dû au travail de sortie de l'échantillon et à un environnement local autour du silicium qui est probablement différent entre échantillons fabriqués au LCFIO et l'échantillon de référence de  $\text{SiO}_2$  thermique (changement de degré d'oxydation, confirmé par l'analyse semi-quantitative). Les échantillons fabriqués au LCFIO ont le même travail de sortie (pas de décalage observé entre les différents pics représentatifs de ces 3 échantillons), ce qui est cohérent puisque tous les 3 ont été fabriqués dans la même enceinte de dépôt, et ont donc été exposés aux mêmes contaminants éventuels.

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

Nous pouvons remarquer que les 3 procédés de dépôt utilisés sont équivalents. La stœchiométrie des couches, déterminée par XPS, est proche de celle de l'échantillon de référence en  $\text{SiO}_2$  thermique à l'erreur de mesure près, et ce, indifféremment de la puissance appliquée aux cibles et du pourcentage d' $\text{O}_2$  dans le mélange  $\text{O}_2 + \text{Ar}$ . Les valeurs d'indices des différentes couches, déterminées par ellipsométrie, confirment les précédentes affirmations. Nous pouvons néanmoins remarquer de légères différences sur les résultats, entre les deux techniques utilisées. Ceci peut

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

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

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

Pour la suite de ce développement, nous avons choisi d'élaborer les couches de SiO<sub>2</sub> avec des débits de 40 sccm d'argon pour 10 sccm d'oxygène, soit une proportion de 20% d'oxygène dans le mélange oxygène + argon. La puissance appliquée à la cible de silicium (entre 200 et 220 W) a été adaptée pour déposer les épaisseurs de SiO<sub>2</sub> désirées.

### 2.1.2 Réalisation et performances des couches antireflets de SiO<sub>2</sub>

Nous avons élaboré 3 multicouches Cr/Sc (N=60) en utilisant les mêmes conditions de dépôt, dont deux recouvertes d'une couche antireflet en SiO<sub>2</sub>. Deux épaisseurs différentes de SiO<sub>2</sub> ont été testées, afin de déterminer expérimentalement l'épaisseur optimale de l'antireflet. Ces systèmes multicouche + antireflet ont été comparés à la multicouche Cr/Sc de référence.

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

#### 2.1.2.1 Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante

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

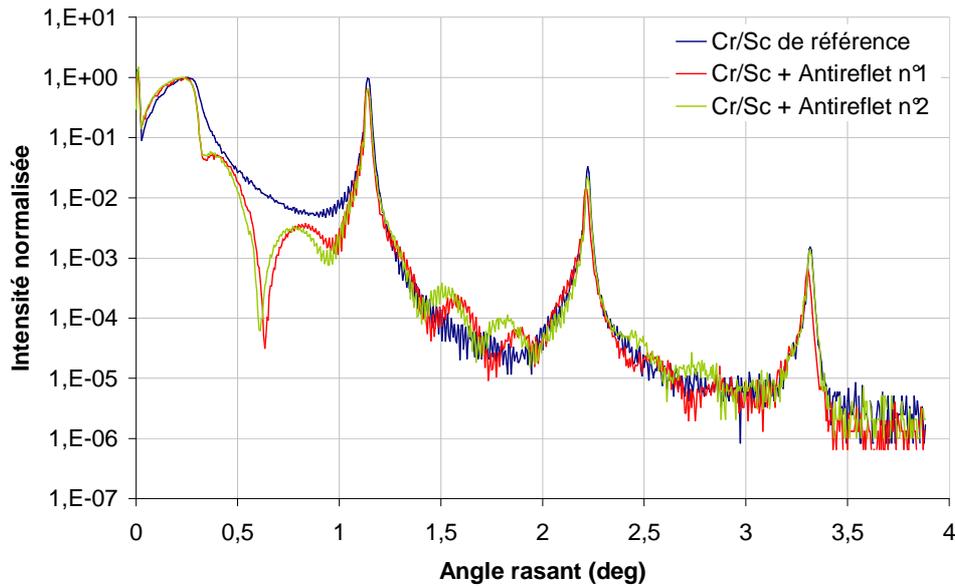


Figure 7 : Courbe de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour les trois systèmes étudiés (2 multicouches Cr/Sc + antireflet  $\text{SiO}_2$  et 1 multicouche de référence).

Les courbes de la figure 7 montrent que les périodes des 3 multicouches semblent comparables, les pics de Bragg étant relativement bien alignés. L'allure des courbes semble également montrer que les rugosités sont du même ordre de grandeur (décroissance du fond continu semblable). Dans le cas des systèmes avec antireflet, nous pouvons remarquer que les épaisseurs obtenues sur les deux couches de  $\text{SiO}_2$  sont différentes, car les minima sur les modulations observées sont décalés.

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

Compte-tenu de la forte réactivité du chrome avec l'oxygène de l'air, il convient d'ajouter une couche superficielle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 2,3 nm pour ajuster au mieux la simulation à la courbe expérimentale de la multicouche Cr/Sc de référence. De même, il a fallu ajouter une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 2,3 nm d'épaisseur entre la couche de chrome et celle de  $\text{SiO}_2$  pour modéliser les structures des deux systèmes avec antireflet. En effet, lors de l'élaboration de l'antireflet en  $\text{SiO}_2$ , l'oxygène contenu dans l'atmosphère réactive  $\text{Ar}+\text{O}_2$  a pu oxyder partiellement la couche de chrome de surface.

Les résultats du tableau 5 confirment bien les analyses qualitatives effectuées sur les courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante. Nous avons pu estimer les épaisseurs des deux couches de  $\text{SiO}_2$  déposées : la couche antireflet n°1 a une épaisseur de 11,8 nm alors que l'épaisseur visée était de 11,6 nm, et la couche antireflet n°2 a une épaisseur de 12,1 nm, ce qui correspond à l'épaisseur visée. L'incertitude sur les valeurs des épaisseurs de  $\text{SiO}_2$  est de l'ordre de  $\pm 0,1$  nm.

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

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

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

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

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

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

#### 2.1.2.2 Mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron

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

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

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

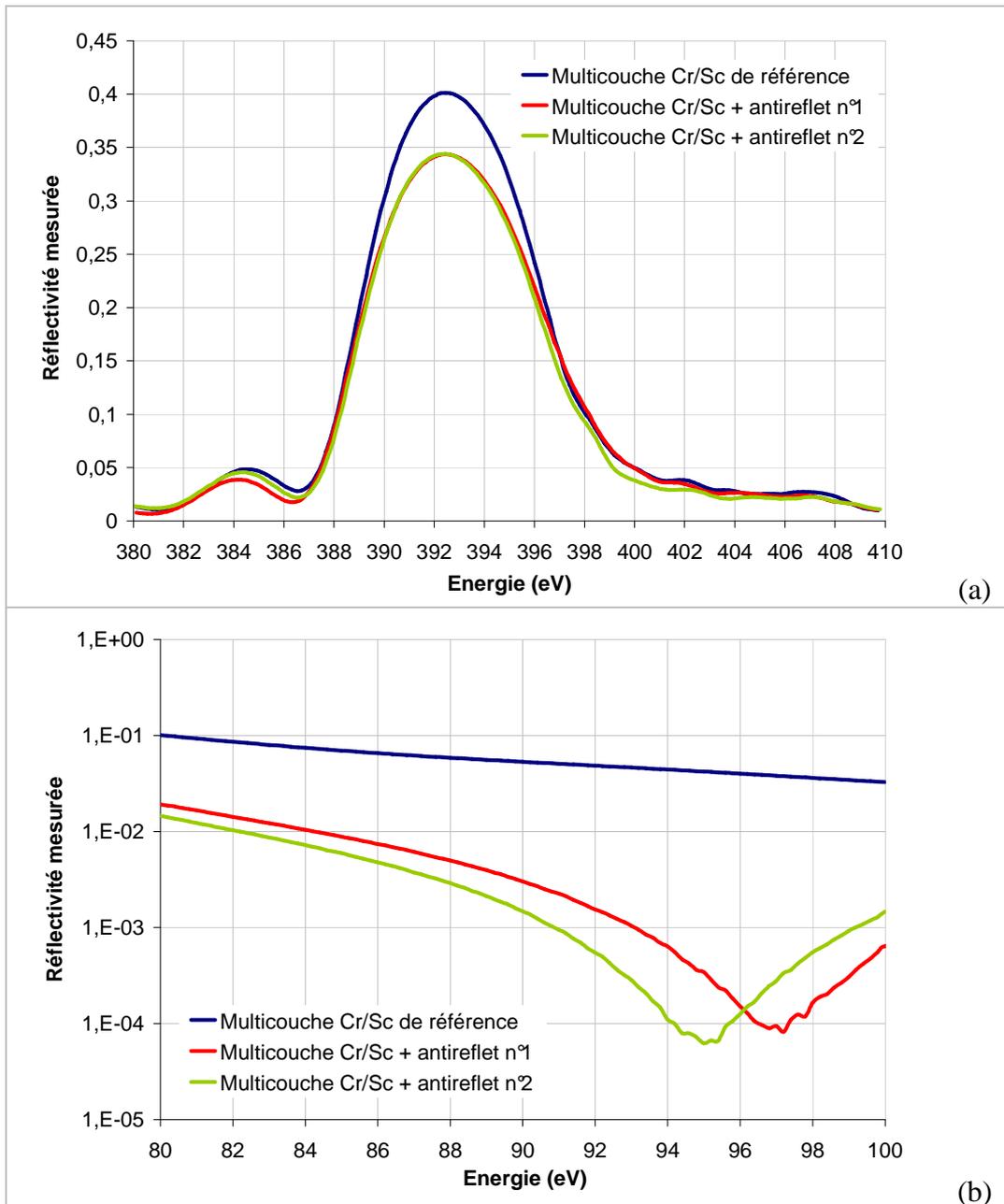


Figure 8 : Mesures de réflectivité effectuées sur la ligne BEAR à Elettra (Trieste, Italie) sur les trois systèmes étudiés, à l'énergie d'utilisation (a), et autour de la raie  $L\alpha$  du silicium (b).

Afin de déterminer l'épaisseur idéale de  $\text{SiO}_2$  permettant d'obtenir un minimum de réflectivité centré sur 92 eV, nous avons représenté, en figure 9, la position de ce minimum en fonction de l'épaisseur de la couche antireflet.

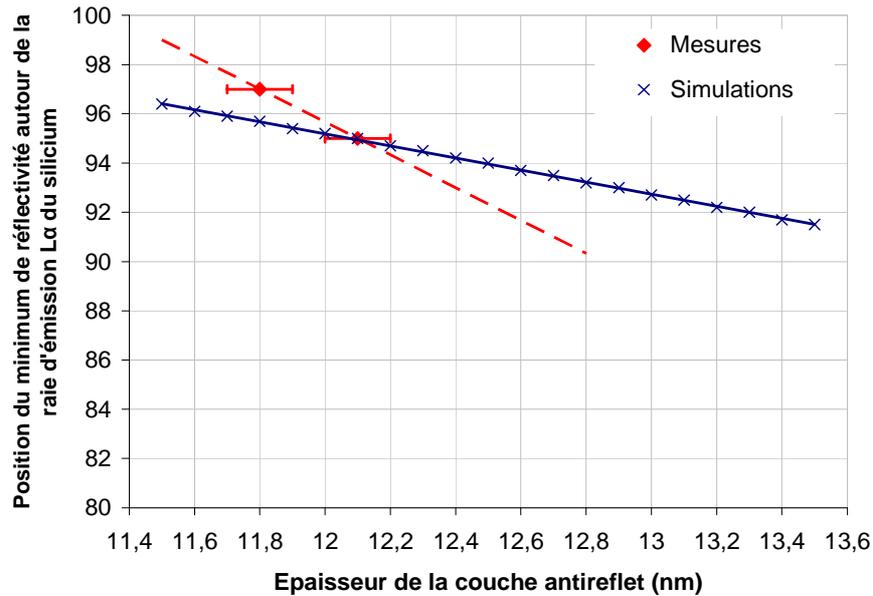


Figure 9 : Position du minimum de réflectivité autour de la raie d'émission  $L\alpha$  du Si en fonction de l'épaisseur de  $SiO_2$  de la couche antireflet. En bleu sont représentées les prédictions faites à partir de simulations et en rouge les mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron.

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

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

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

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

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

Cette étude nous aura donc permis de démontrer la faisabilité et l'efficacité de cet antireflet en  $\text{SiO}_2$ , qui atténue de manière significative la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium. Nous avons pu également déterminer l'épaisseur optimale de cette couche, afin de l'intégrer sur des optiques focalisantes pour l'EPMA (optiques 3D).

## 2.2. Transfert du procédé de dépôt chez Xenocs

Afin de pouvoir intégrer cette couche antireflet sur une optique focalisante, une première étape consiste à transférer chez Xenocs le procédé de dépôt de  $\text{SiO}_2$  en atmosphère réactive d'oxygène à partir d'une cible de silicium. Cette étape passe par l'étude de la composition des couches de  $\text{SiO}_2$  en fonction des paramètres de dépôt. Une fois le procédé de dépôt optimisé, un antireflet en  $\text{SiO}_2$  a pu être intégré sur un prototype d'optique focalisante pour l'EPMA pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote.

### 2.2.1 Etude de la composition des couches de $\text{SiO}_2$

Tout comme pour les couches de  $\text{SiO}_2$  élaborées au LCFIO, nous avons étudié la composition des couches de  $\text{SiO}_2$  fabriquées chez Xenocs, par le biais de mesures XPS couplées à des mesures d'indice par ellipsométrie. Les mesures XPS ont été effectuées sur les équipements mis à notre disposition par le CSNSM, à Orsay.

Cinq échantillons de  $\text{SiO}_2$  ont été fabriqués en utilisant des conditions de dépôt différentes (cf. tableau 8), et leur composition a été comparée à celle d'un échantillon de référence ( $\text{SiO}_2$  thermique) et à un échantillon fabriqué au LCFIO.

Les spectres XPS des sept échantillons de  $\text{SiO}_2$  mesurés sont représentés en figure 10. Le tableau 3 regroupe les conditions de dépôt des différents échantillons, ainsi que les résultats obtenus à partir des spectres XPS et des mesures d'indice par ellipsométrie.

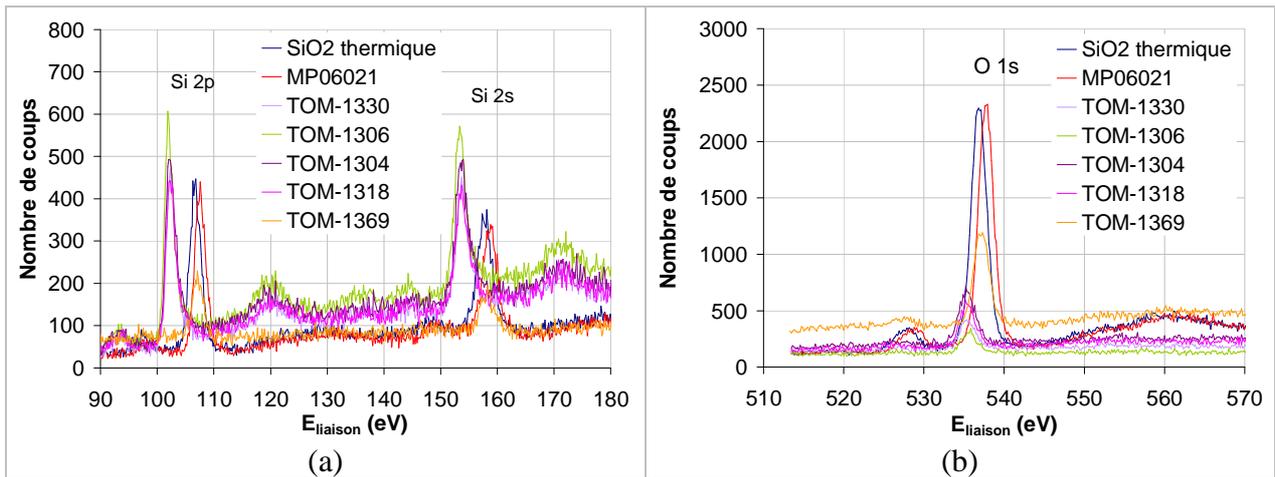


Figure 10 : Spectres issus des mesures XPS effectuées sur les échantillons de  $\text{SiO}_2$  fabriqués chez Xenocs, comparés au spectre XPS d'un échantillon de  $\text{SiO}_2$  thermique fabriqué au LETI (échantillon de référence).  
 (a) Spectres XPS autour des raies 2s et 2p du Si. (b) Spectres XPS autour de la raie 1s de l'O.

Sur la figure 10(a), nous observons deux familles de pics de photoémission, décalées de 5 à 6 eV (cf. tableau 8). La première famille de pics concerne les échantillons TOM-1330, TOM-1306, TOM-1304 et TOM-1318, alors que la seconde famille de pics concerne les échantillons MP06021, TOM-1369 et de l'échantillon  $\text{SiO}_2$  de référence. Ce décalage est dû à une différence d'environnement chimique, liée à la composition des couches analysées. Tous ces échantillons contiennent de l'oxygène (cf. figure 10(b)), mais pas en même proportion : les pics de photoémission de l' $\text{O}_{1s}$  des échantillons MP06021, TOM-1369 et de l'échantillon de référence de  $\text{SiO}_2$  sont plus intenses que ceux des échantillons TOM-1330, TOM-1306, TOM-1304 et TOM-1318. Nous pouvons également observer un décalage de 1 à 2 eV sur la position du pic d' $\text{O}_{1s}$  entre les deux familles d'échantillons citées précédemment. Ce décalage est dû au travail de sortie de l'échantillon et à un environnement chimique local autour de l'oxygène qui est différent entre l'échantillon de  $\text{SiO}_2$  thermique et les échantillons fabriqués au LCFIO et chez Xenocs. Ces résultats montrent que les échantillons TOM-1330, TOM-1306, TOM-1304 et TOM-1318 contiennent peu d'oxygène, alors que les échantillons MP06021, TOM-1369 et l'échantillon de  $\text{SiO}_2$  thermique semblent avoir une composition proche de celle d'un  $\text{SiO}_2$  stœchiométrique.

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

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

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

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

### 2.2.2 Intégration d'une couche antireflet en $\text{SiO}_2$ sur une optique asphérique

Nous allons maintenant passer à l'intégration de cette couche antireflet de  $\text{SiO}_2$  sur une optique asphérique : il s'agit, dans le cas présent, d'un prototype d'optique focalisante pour l'EPMA (1136#1). Pour cela, nous avons utilisé un prototype déjà revêtu d'une multicouche Cr/Sc, et avons déposé, à sa surface, l'épaisseur optimale de  $\text{SiO}_2$  ( $e = 12,55 \text{ nm}$ ) déduite des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron (cf. § 2.1).

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

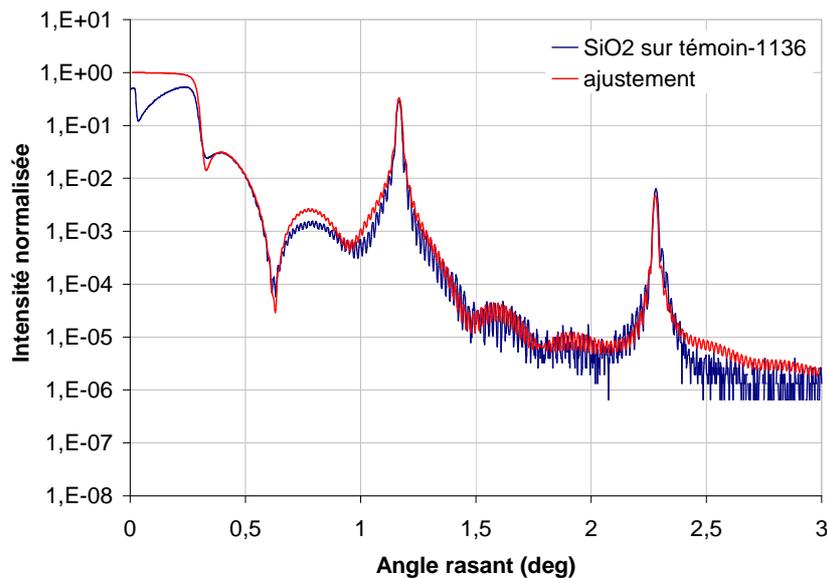


Figure 11 : Mesure de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et son ajustement (en rouge), effectués sur l'échantillon témoin-1136, constitué d'une multicouche Cr/Sc de 60 périodes revêtue d'une couche antireflet de  $\text{SiO}_2$ .

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

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

Ces essais ont pour but de comparer les mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation ( $E = 392,4$  eV) et autour de la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium, effectuées sur deux optiques 3D issues du même dépôt de Cr/Sc. La première de ces deux optiques est revêtue de la couche antireflet en  $\text{SiO}_2$  (1136#1), et l'autre (1136#2) est utilisée comme référence.

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

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

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

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

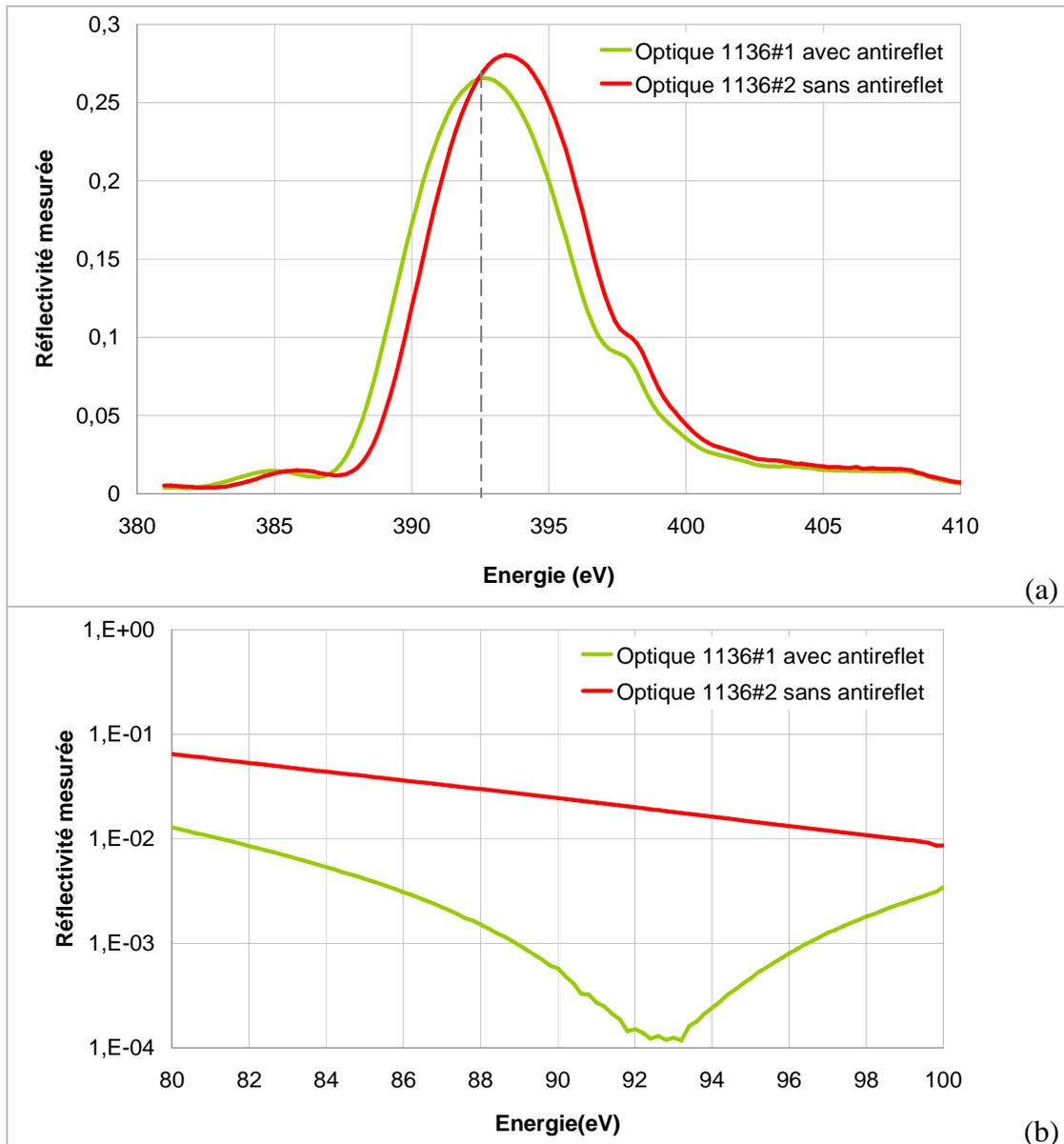


Figure 12 : Mesures de réflectivité effectuées au centre des optiques 1136#1 (avec antireflet) et 1136#2 (sans antireflet). (a) Mesures à l'énergie d'utilisation. (b) Mesures autour de la raie d'émission  $L\alpha$  du Si.

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

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

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

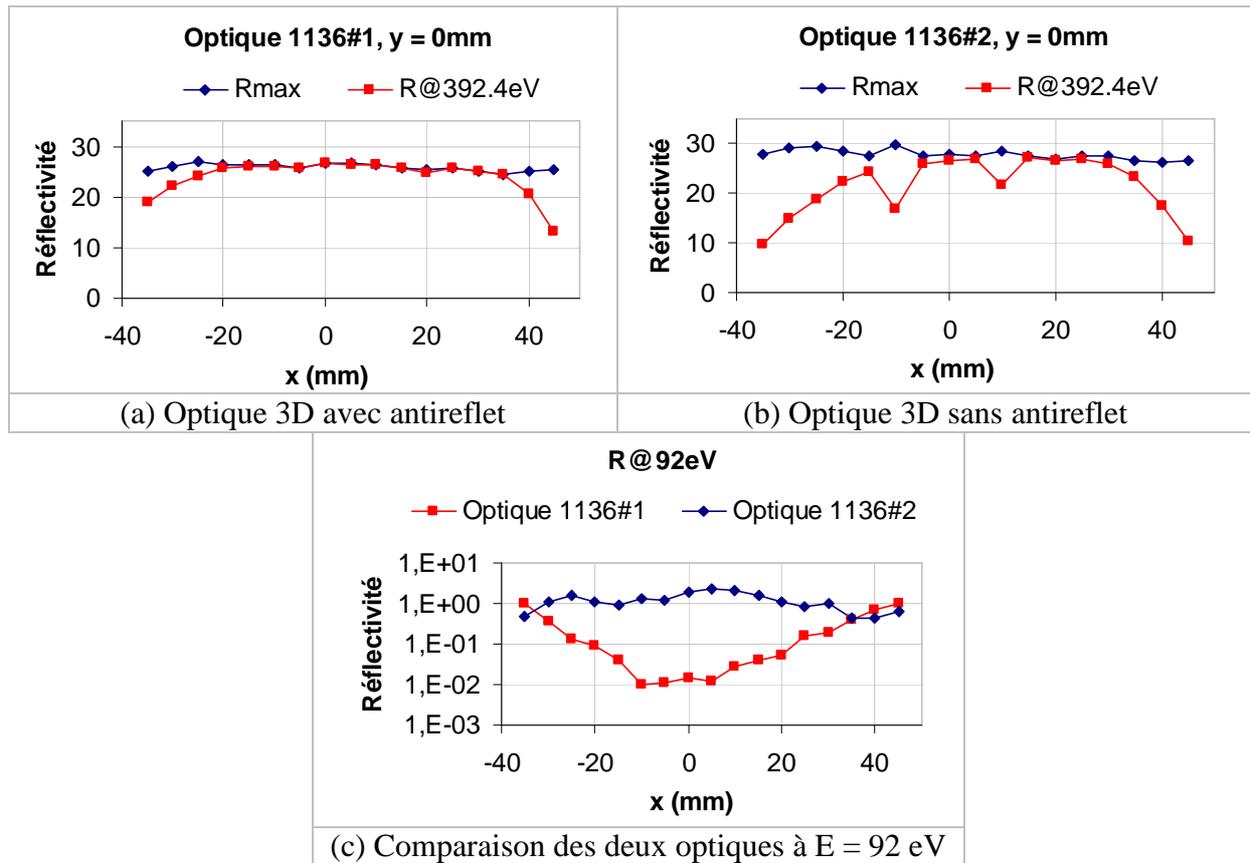


Figure 13 : Résultats des séries de mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation et autour de la raie d'émission  $L\alpha$  du Si, sur la ligne centrale des optiques 1136#1 et 1136#2.

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

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

Les résultats de la figure 13(c) montrent que la couche antireflet atténue correctement la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium, pour  $-20 \text{ mm} \leq x \leq +20 \text{ mm}$ . Mais, sur les bords de l'optique, (entrée et sortie), l'effet de la couche antireflet est bien moins significatif. Ceci vient du fait que l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_2$  avait été optimisée pour atténuer au maximum la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium au centre, mais pas en tout point de l'optique. Dans un souci de simplification et pour mieux évaluer son influence, nous avons choisi de ne pas faire de gradient sur cette couche antireflet. Les résultats montrent clairement qu'un gradient d'épaisseur est nécessaire afin que l'effet de la couche antireflet soit efficace sur toute la longueur de l'optique.

Ces caractérisations nous ont permis de montrer l'efficacité et les limites de la couche antireflet de  $\text{SiO}_2$ . En effet, les performances expérimentales en terme de réflectivité et de rejet de la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium, obtenues sur l'optique 3D revêtue d'une couche antireflet sont conformes aux performances calculées par simulation au § 1 de ce chapitre et, nous avons pu montrer la nécessité d'effectuer un gradient d'épaisseur sur la couche de  $\text{SiO}_2$  afin qu'il soit efficace tout le long de l'optique.

## 4. Conclusion

D'après les résultats obtenus à partir de simulations, l'ajout d'une couche antireflet pour atténuer la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium paraissait être une bonne solution pour améliorer les performances des revêtements multicouches Cr/Sc développés jusque lors. Le développement du procédé de dépôt de  $\text{SiO}_2$  effectué au LCFIO nous a permis de démontrer la faisabilité et l'efficacité de cet antireflet, qui permet ainsi d'atténuer de manière significative la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium. L'ajout de ce traitement antireflet a permis de diminuer d'un facteur 100 la réflectivité à la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium. Nous avons pu déterminer l'épaisseur optimale de cette couche, et l'intégrer sur des prototypes d'optiques pour l'EPMA, après avoir contribué au transfert chez Xenocs du procédé développé au LCFIO.

Finalement, les mesures de réflectivité effectuées avec le rayonnement synchrotron sur les optiques 3D avec et sans antireflet ont confirmé les résultats des simulations et ceux obtenus sur les échantillons fabriqués au LCFIO. Cette couche antireflet en  $\text{SiO}_2$  permet d'atténuer la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium, sans pour autant affecter de manière trop importante la réflectivité de la multicouche à l'énergie d'utilisation. Les mesures de réflectivité effectuées avec le rayonnement synchrotron ont révélé que cet antireflet permet d'atténuer d'un facteur 100 la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium. Nous avons pu voir que l'efficacité de cette couche antireflet dépend fortement de son épaisseur. En particulier, afin d'améliorer ses performances sur la totalité de l'optique 3D, il serait nécessaire d'effectuer un gradient d'épaisseur.

## Figures du chapitre 5

---

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

## Références du chapitre 5

---

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



## Conclusion et Perspectives

---

Dans le cadre de l'application décrite dans ce mémoire (EPMA), des cristaux synthétiques constituées d'empilements multicouches peuvent être utilisés pour la détection d'éléments légers (numéro atomique  $Z$  compris entre 4 et 9). Comparativement à des cristaux naturels, la période  $d$  des multicouches présente l'avantage d'être ajustable. Ceci permet de satisfaire la loi de Bragg même dans le cas des éléments légers, qui émettent des photons X dans la gamme spectrale allant de 100 à 700 eV et pour laquelle les distances inter-planaires des cristaux naturels ne conviennent pas. Ces multicouches permettent également d'optimiser le rapport signal sur bruit, en choisissant un couple de matériaux adapté, ou en concevant de nouveaux types d'empilements, permettant de rejeter les raies d'émissions parasites. Enfin, l'utilisation d'un composant optique asphérique tel qu'un ellipsoïde de révolution permet de focaliser sur le détecteur les rayons X émis par l'échantillon analysé, cette focalisation se faisant alors dans deux dimensions avec une seule réflexion. Ceci permet de collecter plus de flux et d'atteindre des limites de détection encore plus faibles qu'avec les composants optiques actuellement utilisés.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude des couples de matériaux destinés à réfléchir les raies d'émission  $K\alpha$  du bore ( $E = 183,3$  eV),  $K\alpha$  de l'azote ( $E = 392,4$  eV) et  $K\alpha$  de l'oxygène ( $E = 524,9$  eV). Une étude théorique par simulation nous a permis de limiter le nombre de couples à évaluer de manière expérimentale, et de définir les spécifications des structures multicouches correspondantes. Compte tenu de la gamme spectrale étudiée ( $180 \leq E \leq 530$  eV) et de la configuration de l'optique dans son montage final, les périodes des multicouches sont comprises entre 1,5 et 9 nm. Le premier objectif a été d'optimiser, de manière expérimentale, le procédé d'élaboration des multicouches, afin de limiter au maximum la rugosité aux interfaces, qui a une influence majeure sur la réflectivité des multicouches et donc sur les performances de l'optique finale.

La rugosité des multicouches Cr/Sc, conçues pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote ( $E = 392,4$  eV), a pu être considérablement améliorée en diminuant la pression de gaz utilisée lors du procédé de dépôt ( $\sigma_{RX} = 1,4$  nm pour  $p = 2$  mTorr,  $\sigma_{RX} = 0,45$  nm pour  $p = 0,7$  mTorr), nous permettant d'obtenir une réflectivité élevée à l'énergie d'utilisation ( $R > 37\%$ ). Nous avons également montré expérimentalement que le nombre optimal de périodes est de 60 pour une multicouche Cr/Sc conçue pour être utilisée à un angle d'incidence rasante de  $23^\circ$ , contrairement au nombre de 100 déterminé de manière théorique.

Nous avons ainsi pu vérifier que la rugosité interfaciale a d'autant plus d'influence sur la réflectivité des multicouches lorsque leurs épaisseurs sont faibles. Dans le cas de multicouches conçues pour sélectionner la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote à un angle proche de la normale, nous avons montré que le fait de nitrurer le chrome permet de diminuer la rugosité interfaciale des multicouches. De ce fait, leurs performances ont pu être considérablement améliorées ( $R \times 2,75$ ). Il serait intéressant d'appliquer cette méthode à des multicouches conçues pour des angles d'incidence plus rasants.

En plus des propriétés optiques, la stabilité temporelle et thermique des multicouches sont deux facteurs à considérer pour évaluer la fiabilité de ces miroirs, qui sont destinés à être industrialisés. L'étude effectuée dans le cas des multicouches Cr/Sc a montré que celles-ci sont suffisamment stables, un échantillon fabriqué au LCFIO ayant conservé sa réflectivité sur une période de 28 mois.

Bien que le couple de matériaux Mo/B<sub>4</sub>C semble approprié pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  du bore, d'autres systèmes ont fait l'objet d'une étude poussée mais les résultats ne peuvent être présentés pour des raisons de confidentialité. Une étude de stabilité temporelle et thermique a permis de montrer qu'un couple de matériaux est mieux approprié que Mo/B<sub>4</sub>C pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  du bore, puisque sa réflectivité mesurée est bien supérieure à celle de Mo/B<sub>4</sub>C et il subit le moins d'interdiffusion aux interfaces, ce qui est un point critique quant aux performances de la multicouche à l'énergie d'utilisation.

Les couples W/Si, Ni/C, X et Y ont été étudiés pour réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  de l'oxygène. Bien qu'ayant une réflectivité équivalente aux multicouches W/Si ( $R=8,5\%$ ), les multicouches X se sont avérées plus stables que les multicouches W/Si et Y, aussi bien vis-à-vis de l'évolution temporelle que thermique.

Les résultats très positifs obtenus lors de la mise au point des multicouches ont permis d'entreprendre le développement de composants optiques asphériques destinés à réfléchir la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote. Dans ce cas, les multicouches élaborées ont une période variable et sont dites à gradient latéral d'épaisseur. Il s'agit de compenser la variation d'angle des différents faisceaux arrivant sur l'optique par une variation de la période de la multicouche déposée sur l'optique, de manière à satisfaire la loi de Bragg en tout point. L'étude menée au LCFIO a permis de valider la faisabilité du procédé de dépôt à gradient latéral de période sur une optique représentative de 50 mm de long. Le transfert de ce procédé de dépôt du LCFIO à Xenocs a permis d'une part, de vérifier sa faisabilité sur un autre système de dépôt, et d'autre part de fabriquer

plusieurs prototypes d'optiques pour l'EPMA pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote (optiques de 90 mm de long). Pour cela, l'étude d'uniformité nous a permis de montrer qu'il était possible de déposer simultanément 2 mandrins disposés de part et d'autre d'un faux mandrin de contrôle. Le contrôle du gradient de période par réflectométrie des rayons X en incidence rasante a montré que les mesures effectuées sur mandrin ont une incertitude plus importante que celles effectuées sur les échantillons témoins, compte tenu de la géométrie du mandrin vis-à-vis de la réflectométrie. Nous avons pu néanmoins valider la conformité du gradient de période obtenu à partir des mesures effectuées sur les échantillons témoins. Dans le cas de ces optiques, la variation de période entre le centre et le bord de l'optique est de plus de 0,4 nm pour une période nominale de 4,03 nm, avec une tolérance plus faible que  $\pm 0,02$  nm. Deux de ces prototypes ont été testés sur un équipement complet d'EPMA et ont été acceptés par le client.

Les mesures de réflectivité effectuées avec le rayonnement synchrotron sur un composant optique réel ont permis d'obtenir des résultats très intéressants. D'une part, nous avons pu quantifier les pertes de réflectivité dues au procédé de fabrication, pertes qui ont pu être estimées à 16% par rapport à la réflectivité de la même multicouche déposée sur un substrat en silicium ( $R_{Si} = 37\%$  et  $R_{Optique\ 3D} = 31\%$ ). D'autre part, la cartographie de réflectivité effectuée sur cette optique nous a montré que la valeur maximale de réflectivité est homogène sur toute l'optique ( $R \sim 30\%$ ). Nous pouvons donc conclure que la structure de la multicouche est de qualité équivalente sur toute l'optique. Concernant le positionnement du pic de réflectivité en énergie, ces mesures ont montré que le gradient de période réalisé rentre dans les spécifications sur toute la longueur de l'optique. Par contre, elles ont révélé un défaut d'uniformité dans la largeur de l'optique (direction sagittale), induisant des pertes de réflectivité à l'énergie d'utilisation. Pour éviter ce genre de problème à l'avenir, il faudrait modifier le placement des mandrins lors de leur élaboration.

La méthodologie mise au point pour réaliser les prototypes d'optiques pour l'EPMA pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote a ensuite pu être appliquée à la fabrication d'autres optiques conçues pour la détection de la raie  $K\alpha$  du bore, dans le même type d'application.

Afin d'améliorer les performances des composants optiques pour l'analyse X, nous avons développé des revêtements antireflets dans le domaine XUV, ayant pour objectif d'optimiser le rapport signal sur bruit. Ces revêtements antireflets consistent en une ou plusieurs couches de matériaux déposés au-dessus de la multicouche destinée à sélectionner la raie d'émission à analyser. L'optimisation du procédé de dépôt effectué au LCFIO nous a permis de démontrer la faisabilité et l'efficacité d'un antireflet en  $SiO_2$ , qui réduit d'un facteur 100 la réflectivité de la raie d'émission  $L\alpha$  du silicium ( $E = 92$  eV). Nous avons ensuite pu intégrer cet antireflet en  $SiO_2$  sur un prototype

d'optique pour l'EPMA, après avoir effectué le transfert du procédé de dépôt du LCFIO à Xenocs. Les mesures de réflectivité effectuées avec le rayonnement synchrotron sur des optiques avec et sans antireflet ont confirmé les résultats obtenus sur les échantillons fabriqués au LCFIO. Cette couche antireflet en SiO<sub>2</sub> permet d'atténuer d'un facteur 100 la raie d'émission L $\alpha$  du silicium, sans réduire de manière importante la réflectivité de la multicouche à l'énergie d'utilisation (R = 26 %). Nous avons pu montrer que l'efficacité de cette couche antireflet dépend fortement de son épaisseur. Nous avons en particulier montré qu'il serait nécessaire d'élaborer une couche antireflet à gradient d'épaisseur pour obtenir une atténuation de la raie parasite uniforme sur toute la surface de l'optique.

# Annexes

---



## Annexe 1 : Etude de multicouches Cr/Sc pour un angle d'incidence de 45°

---

Cette étude est menée afin de réaliser des monochromateurs pour deux types d'applications : un spectro-goniomètre, et un spectromètre à cristal courbé. Ces deux spectromètres sont situés dans les laboratoires de l'équipe « Interfaces, Multimatériaux, Sources et optiques X » du « Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement » de l'université Pierre et Marie Curie à Paris.

Le spectro-goniomètre est un spectromètre à double cristaux de laboratoire (cf. figure 1). Ce spectro-goniomètre (MONOX : MONOchromateur pour le rayonnement X) a pour but de mesurer le pouvoir réflecteur et de diffusion de dispositifs optiques, et de caractériser de nouvelles sources et détecteurs XUV [1]. Le monochromateur a pour but de sélectionner la raie d'émission  $K_{\alpha}$  de l'azote émise à partir d'une cible de nitrure de bore (BN), et consiste en deux miroirs multicouches à 45°.

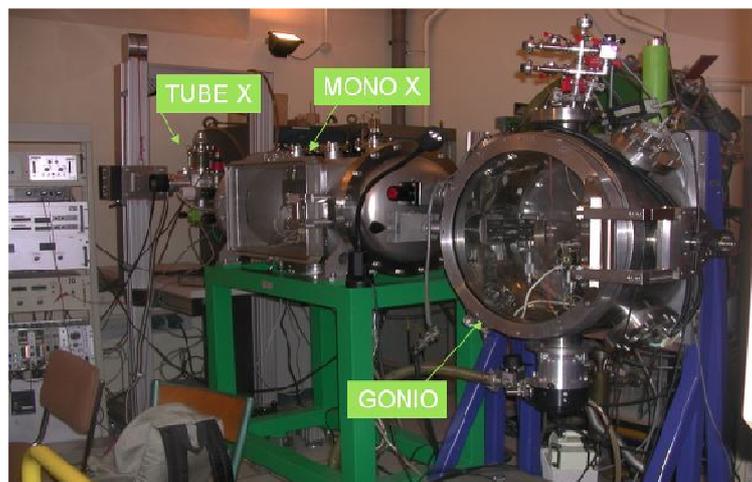


Figure 1 : Photographie représentant le spectro-goniomètre MONOX.

Le spectromètre à cristal courbé (IRIS : Instrument de Recherche sur les Interfaces et Surfaces [2]) permet d'analyser les rayons X produits par un échantillon soumis à un bombardement électronique. L'analyse des rayons X renseigne sur l'environnement physico-chimique (type de liaison chimique, nature des atomes voisins, phase cristalline, présence de défauts, ...) des atomes émetteurs. Le monochromateur, consistant en un miroir multicouche Cr/Sc courbé, a été utilisé pour étudier l'émission X dans la fenêtre de l'eau de différents échantillons contenant des atomes d'azote et/ou de scandium : BN, CrN,  $Sc_5Si_3$  et ScN.

Afin de réaliser ces multicouches, nous avons utilisé les paramètres de dépôt optimisés, obtenus pour les multicouches Cr/Sc conçues pour un angle d'incidence de 23° (cf. chapitre 3). Les résultats obtenus sur la première multicouche Cr/Sc conçue pour un angle de 45° semblant convenables pour l'application visée, un autre dépôt a été réalisé pour fabriquer le monochromateur pour MONOX. Les paramètres de ces deux dépôts sont décrits dans le tableau 1. Le scandium a été déposé en mode RF suite à des coupures de plasma sur cette cible en mode DC, probablement dues à une cristallisation de la cible (due à l'échauffement subi par cette cible au cours des dépôts) rendant celle-ci moins conductrice (ou plus résistive).

Echantillon	$I_{Cr}$ (A)	$P_{Sc}$ (W)	$v_{Cr} = v_{Sc}$	$p$ (mTorr)	$N$
MP06032	0,053	56	2 °/s	0,7	200
MP06136	0,050	56	2 °/s	0,7	200

Tableau 1 : Paramètres de dépôt des multicouches conçue pour des incidences de 45°.

Ces deux multicouches ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante ainsi qu'à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron sur la ligne BEAR à Elettra (Trieste, Italie), dont les résultats sont représentés dans le tableau 2.

Echantillon	$d$ (nm)	$N$	$\sigma_{RX}$ (nm)	$R$ (%)	$R/R_{th}$
MP06032	2,22	200	0,36	19,4	0,45
MP06136	2,21	200	0,42	12,3	0,29

Tableau 2 : Récapitulatifs des structures des multicouches à base de Cr/Sc pour des incidences de 45°, et leur réflectivité mesurées à l'énergie d'utilisation.

Comme le montrent les résultats du tableau 2, la multicouche MP06136 a une rugosité moyenne plus élevée que la multicouche initialement étudiée (MP06032). En effet, en ajustant les courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, la rugosité moyenne  $\sigma_{RX}$  obtenue pour l'échantillon MP06136 est de 0,42 nm, alors qu'elle est de 0,36 nm pour l'échantillon MP06032. Ceci peut s'expliquer par le fait que les conditions de dépôt du chrome sur les deux échantillons sont légèrement différentes. En effet, le courant appliqué sur la cible est plus faible pour la multicouche MP06136, ce qui peut engendrer une diminution de l'énergie des particules arrivant sur le substrat et donc diminuer la densité des couches déposées, et jouer de façon non négligeable sur leur rugosité. De plus, un gradient d'épaisseur en profondeur a été nécessaire afin d'ajuster la largeur des pics de Bragg pour ces deux courbes.

Par ailleurs, la réflectivité obtenue sur l'échantillon MP06136 est de 12,3%, alors qu'elle est de 19,4% pour la multicouche initiale (MP06032), ce qui donne des ratios  $R/R_{th}$  de 0,29 et 0,45 respectivement. Ces résultats soulignent le fait que la réflectivité des multicouches est d'autant plus affectée par leur rugosité lorsque les épaisseurs tendent à être plus faibles. En effet, la période de ces multicouches est de l'ordre de 2,2 nm alors qu'elle est de l'ordre de 4 nm pour des multicouches conçues pour un angle rasant de 23°.

Finalement, les deux monochromateurs issus du dépôt MP06136 ont été montés dans le spectrogoniomètre MONOX. Des mesures du spectre d'émission X de la cible de BN et de réflectance à l'énergie d'émission  $K\alpha$  de l'azote du témoin MP06136 ont été effectuées (cf. figures 2 et 3).

Pour obtenir le spectre d'émission X de la cible de BN, nous avons fait varier l'énergie des photons incidents en bougeant les deux multicouches du monochromateur.

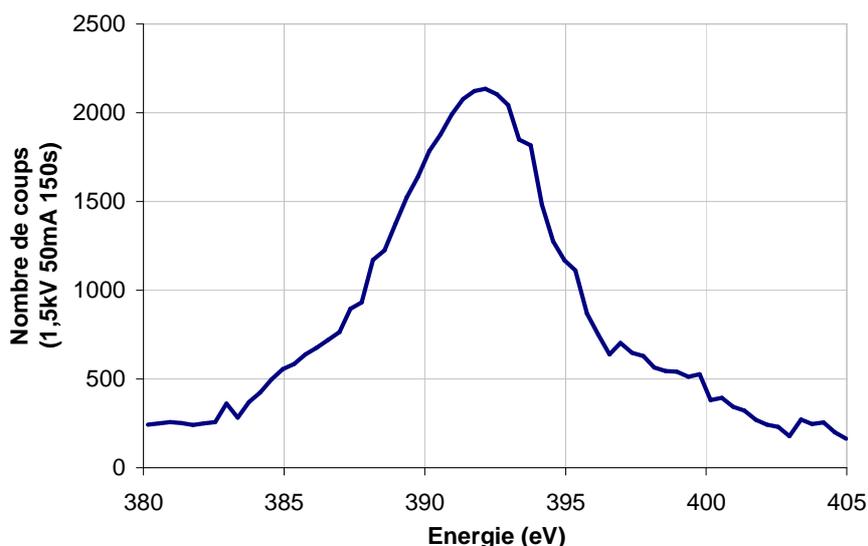


Figure 2 : Mesures du spectre d'émission X de la cible de nitrure de bore (BN) à l'aide des monochromateurs MP06136.

Pour effectuer les mesures de réflectivité, on fixe le monochromateur au maximum de l'émission  $K\alpha$  de l'azote de la cible de BN et on installe une troisième multicouche Cr/Sc (témoin MP06136) dans le goniomètre.

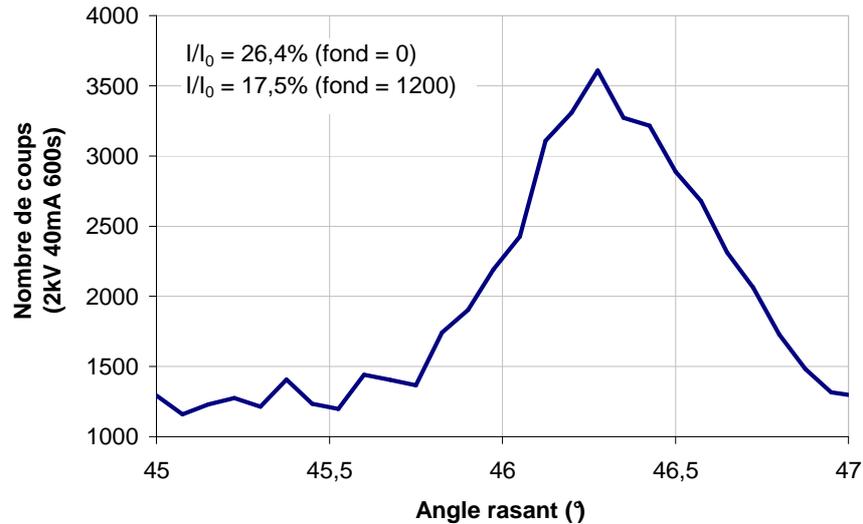


Figure 3 : Mesure de réflectance à l'énergie d'émission  $K\alpha$  de l'azote du témoin MP06136.

Les expériences effectuées sur MONOX ont été très difficiles à réaliser car le flux incident est faible. Cependant, une réflectivité de 17% a été obtenue (en tenant compte du fond), ce qui est du même ordre de grandeur que la réflectivité mesurée avec le rayonnement synchrotron. Ces résultats sont encourageants puisque l'émission de la raie  $K\alpha$  de l'azote n'a encore jamais été observée sur une expérience de laboratoire.

D'autre part, une multicouche Cr/Sc a été installée dans le porte-cristal courbé (sous un rayon de 500 mm) du spectromètre à rayons X IRIS. Nous avons analysé, grâce à cette multicouche, le spectre de plusieurs échantillons : un morceau de  $Sc_5Si_3$ , une poudre pressée de BN, un film mince de 75 nm de ScN et un film mince de 100 nm de CrN. Le premier échantillon sert à obtenir l'émission  $L\alpha$  du scandium (transition 3d-2p<sub>3/2</sub>, dans les tables à 395,4 eV) et le deuxième l'émission  $K\alpha$  de l'azote (transition 2p-1s, dans les tables à 392,4 eV). Le troisième échantillon sert à tester la résolution en voyant s'il est possible de séparer les émissions du scandium et de l'azote.

La figure 4 montre la comparaison des émissions  $K\alpha$  de l'azote et  $L\alpha$  du scandium, obtenues à partir d'une poudre pressée de BN et d'un échantillon de  $Sc_5Si_3$  respectivement. Les deux spectres sont normalisés à l'unité. Les deux émissions font environ 7 eV de large. Comme nous pouvons le prévoir à partir des valeurs des énergies d'émission (392,4 eV pour l'azote et 395,4 eV pour le scandium), les deux bandes sont séparées d'environ 3 eV. L'échelle des énergies n'est pas étalonnée en absolu (il faudrait décaler d'environ +4 eV).

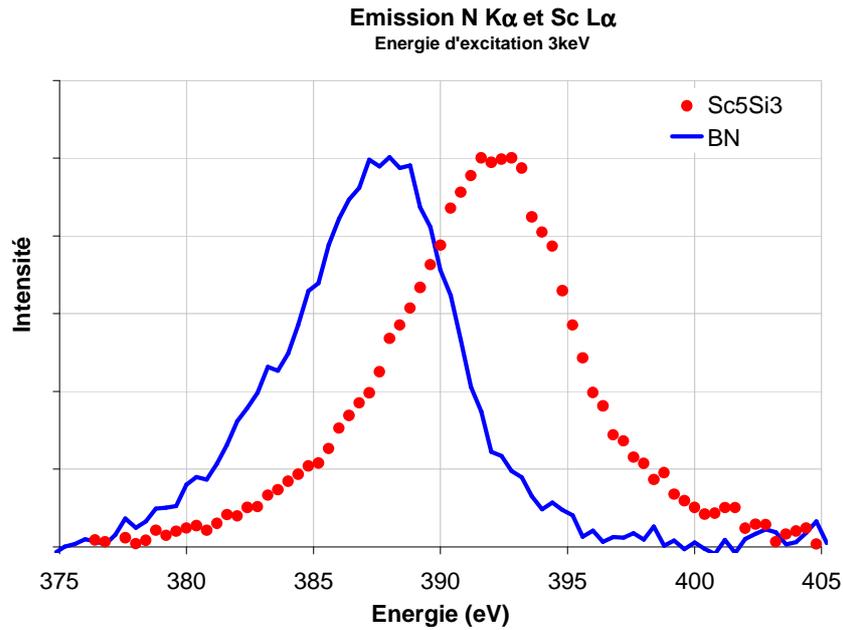


Figure 4 : Comparaison des émissions K $\alpha$  de l'azote (BN) et L $\alpha$  du scandium (Sc5Si3).

La figure 5 montre la comparaison de l'émission K $\alpha$  de l'azote pour trois échantillons de BN, CrN et ScN. Les échantillons de CrN et de ScN ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron, et leur stoechiométrie est inconnue. Cette comparaison montre que la position et la forme des bandes d'émission est sensible à l'environnement chimique de l'atome d'azote émis. En ce qui concerne l'échantillon de ScN, nous nous attendions à obtenir deux maxima, un pour la bande d'émission de l'azote et l'autre pour celle du scandium. Il semble que la bande d'émission de l'azote soit bien plus marquée que celle du scandium. Il doit tout de même y avoir du scandium car c'est pour cet échantillon que l'émission déborde le plus du côté de l'émission du scandium. Cependant, il n'y a pas assez de résolution pour séparer les émissions de l'azote et du scandium.

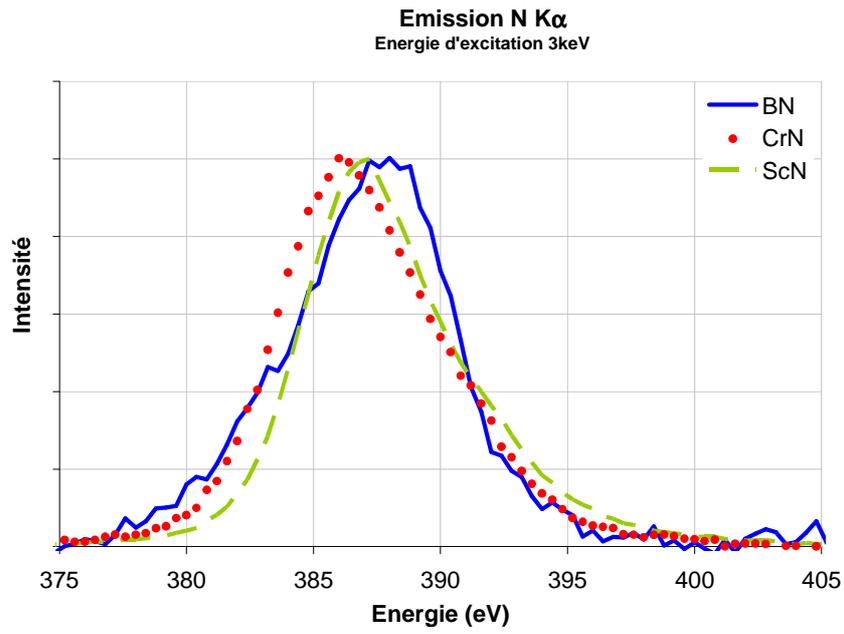


Figure 5 : Comparaison de l'émission K $\alpha$  de l'azote pour trois échantillons.

## Annexe 2 : La réplique

---

La réplique a pour but de transférer une multicouche, déposée sur une forme 1 (mandrin), sur une forme 2 (optique finale). Pour cela, trois étapes sont nécessaires (cf. figure 6) :

- La première étape consiste à déposer une couche de séparation sur le mandrin, puis d'y déposer une multicouche ;
- La deuxième étape consiste à coller l'optique finale à l'aide d'une résine époxy, sur le mandrin + couche de séparation + multicouche ;
- La dernière étape consiste à dissoudre la couche de séparation à l'aide d'un solvant, afin que la multicouche soit transférée sur l'optique finale.

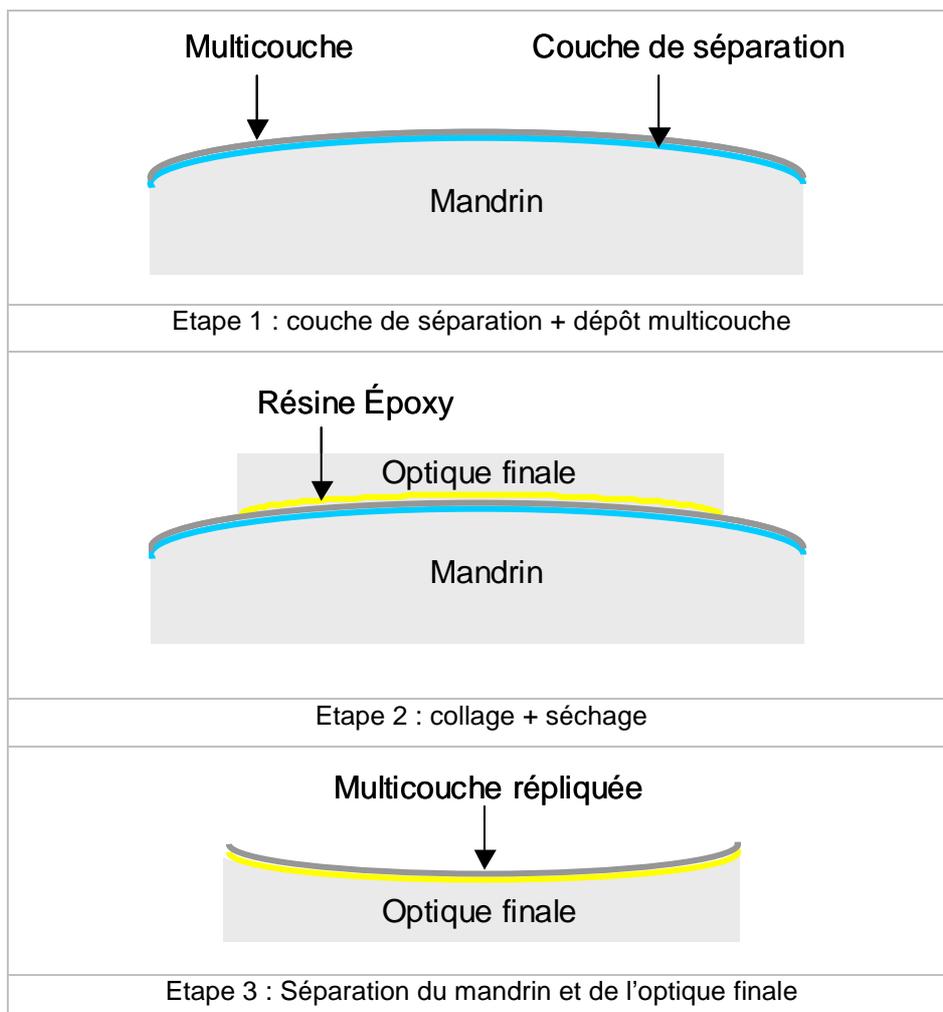


Figure 6 : Schéma de principe de la réplique



## Annexe 3 : Procédure d'alignement des optiques pour l'EPMA pour les mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron

---

Voici une photo représentant l'intérieur de l'enceinte de mesure de la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), avec les éléments la composant.

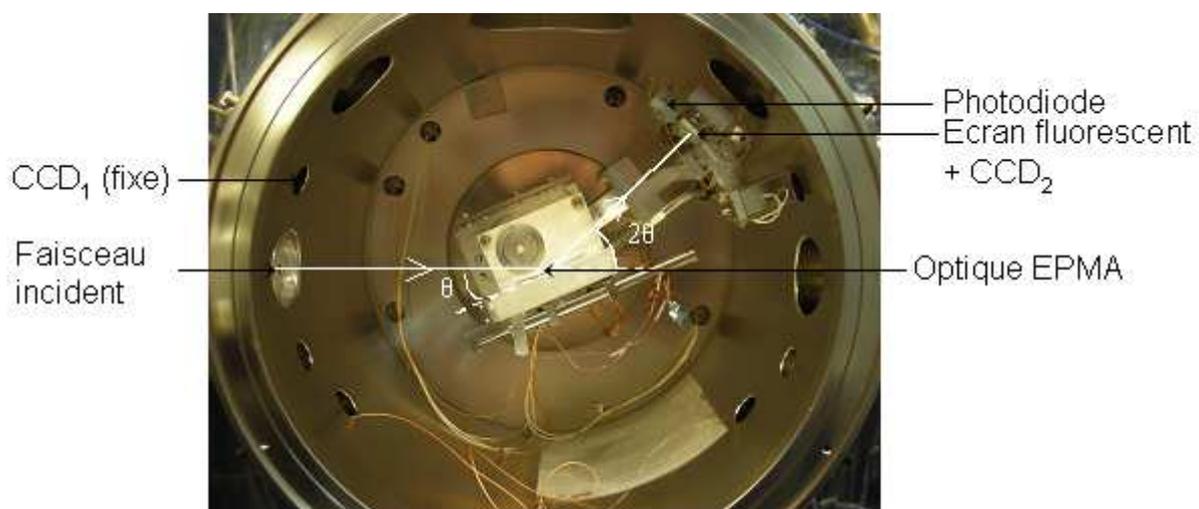


Figure 7 : Photo représentant l'enceinte de mesure, avec les différents détecteurs utilisés.

Les différents degrés de libertés sont :  $x_{éch}$ ,  $y_{éch}$ ,  $z_{éch}$ ,  $\theta_{éch}$ ,  $2\theta_{détecteur}$ , et le tilt<sub>éch</sub>.

### 1. Réglage de l'angle du détecteur ( $2\theta$ )

Nous avons tout d'abord utilisé les rayons X avec la photodiode en tant que détecteur, pour régler position zéro de l'angle du détecteur ( $2\theta$ ). Pour cela, nous avons procédé en direct (échantillon dégagé), et avons réalisé un scan en  $2\theta$ , autour de la position  $2\theta=0$ . Un exemple de courbe obtenue est représenté en figure 8. Le zéro du détecteur est alors la position en  $2\theta$  correspondant au centroïde du plateau de la figure 8.

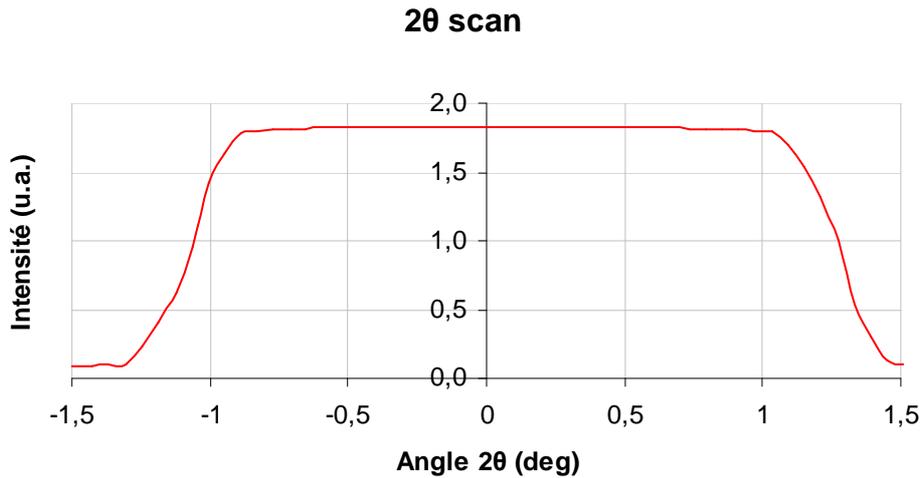


Figure 8 : Exemple de courbe obtenue pour un 2 $\theta$  scan.

Nous avons ensuite utilisé la caméra CCD<sub>2</sub> munie d'un écran fluorescent, pour regarder la position du spot visible en direct à l'aide de l'écran de visualisation. Nous avons finalement réglé le curseur de l'écran de visualisation sur le spot visible. Il faut noter que la position en angle entre les différents détecteurs est calibrée, ce qui nous permet de ne pas régler leur position à chaque changement de détecteur.

## 2. Alignement de l'optique en $x=0$

Pour les alignements effectués au centre de l'optique 3D ( $x=0$ ), les détecteurs utilisés sont les deux caméras CCD (CCD<sub>1</sub> pour les réglages en  $x$  et  $y$ , et CCD<sub>2</sub> pour les réglages en  $z$ ). Nous pouvons visualiser les images CCD à l'aide d'un écran (cf. figure 9).

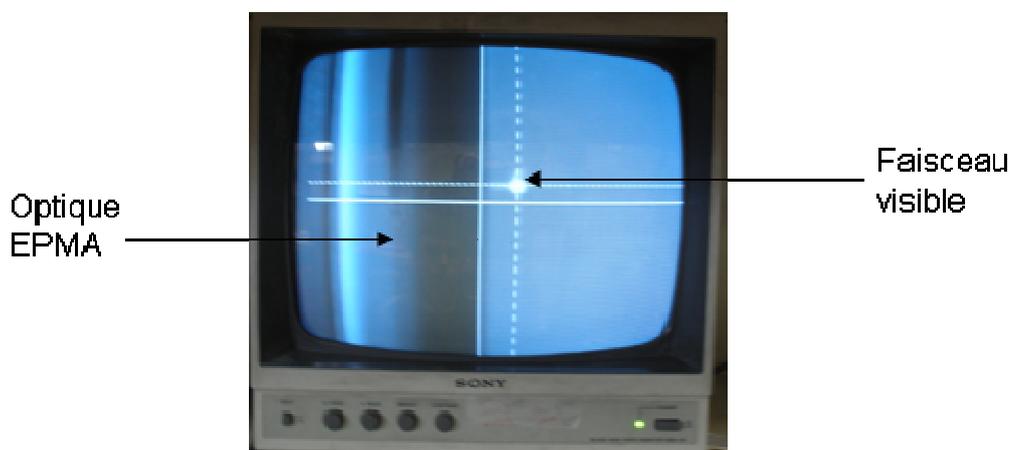


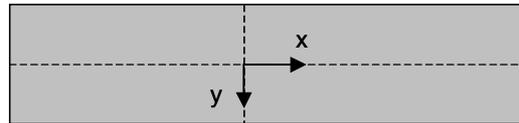
Figure 9 : Photo de l'écran de visualisation de l'image CCD. Nous pouvons y voir une vue de dessus de l'optique 3D ainsi que le faisceau visible.

## 2.1. Recherche du centre de l'optique

Le centre de l'optique EPMA correspond au sommet de l'ellipsoïde de révolution, c'est à dire au point le plus bas selon l'axe z. Il est représenté sur les figures 10 et 11 par le repère (x;y).



Figure 10 : Photo de l'optique EPMA



-40 mm

+50 mm

Figure 11 : Schéma représentant une vue de dessus de l'optique EPMA

Pour rechercher le centre de l'optique 3D, nous avons utilisé comme détecteur la caméra CCD<sub>1</sub>. Nous avons positionné l'optique à un angle  $\theta=80^\circ$ , puis nous avons déplacé le porte échantillon afin de trouver les bords de l'optique avec le faisceau visible. Connaissant les dimensions de l'optique 3D, il nous est alors relativement facile de trouver le centre de l'optique. Une fois le centre de l'optique trouvé, nous fixons x et y à 0.

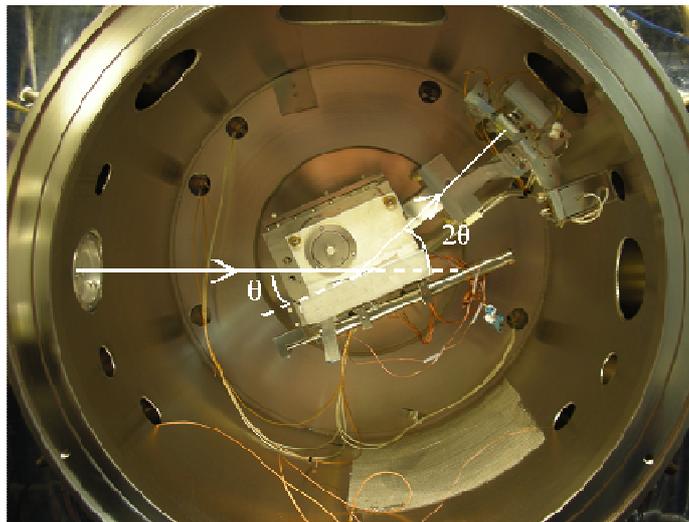


Figure 12 : Photo représentant l'enceinte de mesure avec l'optique 3D.  $\theta$  est l'angle du faisceau incident sur l'optique, et  $2\theta$  l'angle du détecteur par rapport au faisceau incident sur l'optique.

## 2.2. Réglage du positionnement en hauteur (z)

Nous positionnons l'optique en  $x=0$  et  $y=0$ , à un angle  $\theta=0^\circ$  et le détecteur (caméra CCD<sub>2</sub>) à  $2\theta=0^\circ$ . Nous faisons varier  $z$  afin de couper le faisceau visible. Au moment où le bord le plus haut de l'optique ( $x=+50$  mm) commence à couper le faisceau visible, nous savons que la hauteur en  $z$  est de +5,12 mm par rapport au centre de l'optique (cf. figure 13). Il nous suffit alors de remonter l'optique de 5,12 mm et de fixer  $z$  à 0. Ce réglage, relativement grossier, sera affiné par la suite.

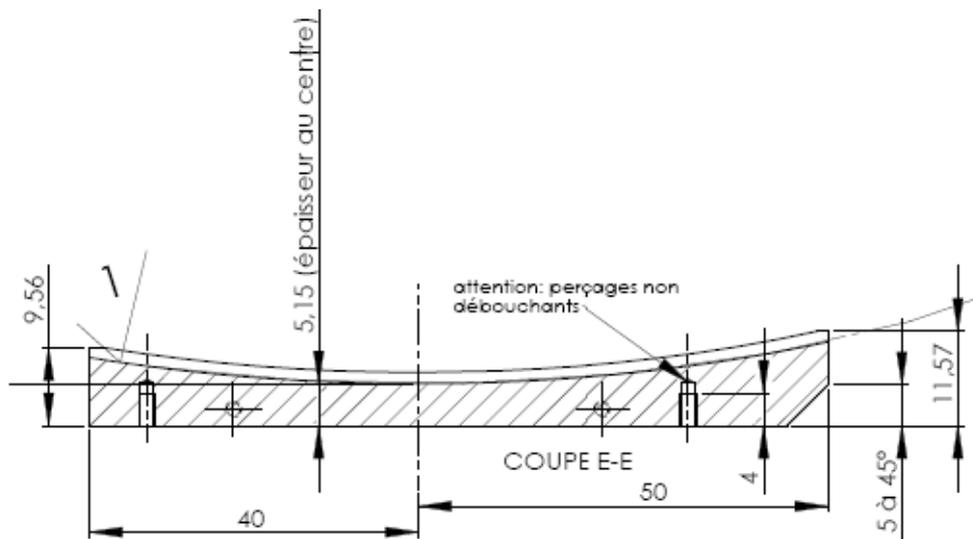


Figure 13 : Schéma représentant une vue de coté de l'optique 3D.

## 2.3. Vérification des réglages

Nous positionnons l'optique en  $x=0$ ,  $y=0$  et  $z=0$ , à un angle  $\theta=20^\circ$  et le détecteur (caméra CCD<sub>2</sub>) à  $2\theta=40^\circ$ . Nous ajustons  $\theta$  pour que le spot soit centré sur le curseur, ce qui nous donne un angle  $\theta_1$ . Nous positionnons ensuite l'optique à un angle  $\theta_2=\theta_1+20^\circ$  et le détecteur à  $2\theta=80^\circ$ , et vérifions que le spot à l'écran est centré sur le curseur. Si ce n'est pas le cas, nous affinons le réglage en  $z$  (et éventuellement le tilt) jusqu'à ce que le spot à l'écran le soit. Une fois que le spot est centré sur le curseur pour  $2\theta=40^\circ$  et  $2\theta=80^\circ$ , nous fixons  $\theta_1=20^\circ$  (pour  $2\theta=40^\circ$ ) et  $z=0$ .

Pour les mesures sur les optiques 3D, nous ne pouvons pas utiliser le tilt motorisé pour des questions de montage mécanique. De ce fait, nous avons joué sur le  $y$  pour nous affranchir au mieux du tilt.

### 3. Alignement de l'optique en $x \neq 0$

#### 3.1. Calculs théoriques

Avant de pouvoir effectuer l'alignement sur l'optique en  $x \neq 0$ , il nous a fallu effectuer quelques calculs géométriques à partir de la forme de l'ellipse théorique de l'optique. En effet, nous avons besoin de connaître certaines variables, comme les angles d'attaque en tout point de l'optique, ainsi que les positions en  $z$  associées. Ces différentes variables et leurs valeurs associées à leur position en  $x$  sur l'optique sont répertoriées dans le tableau 3.

x (mm) sur miroir	$\theta_{\text{lambda}}$ miroir (°)	z/centre (mm)	penne	$\theta$ du a la forme de l'optique (°)	$\theta$ total (°)
-40	25,02	3,203	0,167	9,48	34,51
-35	24,57	2,428	0,143	8,15	32,72
-30	24,20	1,769	0,121	6,88	31,08
-25	23,90	1,220	0,099	5,66	29,57
-20	23,67	0,777	0,078	4,48	28,15
-15	23,49	0,435	0,058	3,34	26,83
-10	23,36	0,193	0,039	2,21	25,58
-5	23,29	0,048	0,019	1,10	24,39
0	23,26	0	0,000	0,00	23,26
5	23,29	0,048	-0,019	-1,10	22,18
10	23,36	0,193	-0,039	-2,21	21,15
15	23,49	0,435	-0,058	-3,34	20,15
20	23,67	0,777	-0,078	-4,48	19,18
25	23,90	1,220	-0,099	-5,66	18,24
30	24,20	1,769	-0,121	-6,88	17,32
35	24,57	2,428	-0,143	-8,15	16,42
40	25,02	3,203	-0,167	-9,48	15,54
45	25,56	4,102	-0,193	-10,90	14,66
50	26,21	5,132	-0,220	-12,42	13,79

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différentes variables calculées, utiles pour les mesures sur les optiques 3D.

A chaque position en  $x$  est associé un angle d'attaque sur la surface de l'optique. Cet angle est appelé  $\theta_{\text{lambda}}$  miroir. Etant donné que la surface de référence dans l'enceinte de mesure est la face arrière de l'optique, il nous a fallu calculer l'angle  $\theta$  dû à la forme de l'optique, qui est à ajouter ou retrancher à  $\theta_{\text{lambda}}$  miroir pour avoir l'angle total qui est la variable nous servant pour les mesures. Afin de mieux visualiser ce qu'est l'angle dû à la forme de l'optique, un schéma est représenté en figure 14.

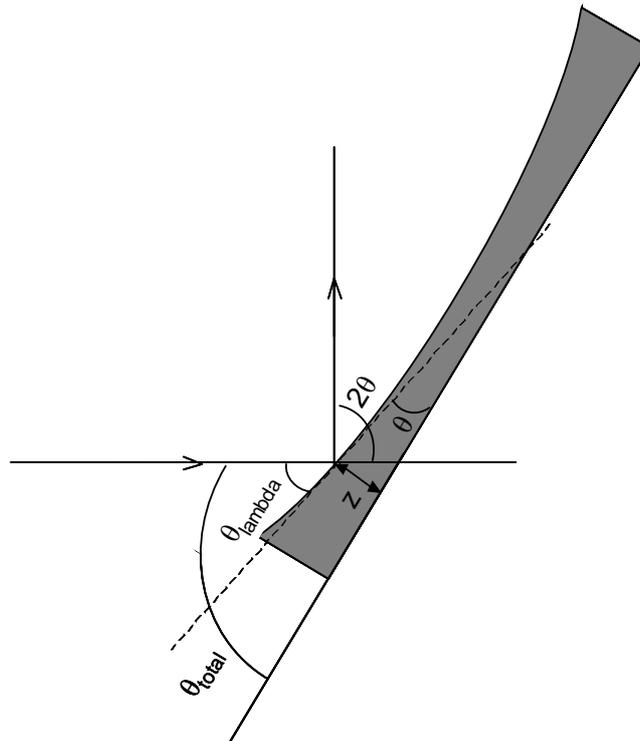


Figure 14 : Schéma représentant une vue de côté de l'optique 3D.  $\theta_{\text{lambda}}$  est l'angle d'incidence sur le miroir,  $\theta$  est l'angle du à la forme de l'optique,  $\theta_{\text{total}} = \theta + \theta_{\text{lambda}}$ , et  $2\theta$  est l'angle du détecteur par rapport au faisceau incident.

Les valeurs de  $2\theta$ , non représentées dans le tableau 3, sont égales à 2 fois celles de  $\theta_{\text{lambda}}$  miroir pour chacune des valeurs de  $x$  associées.

### 3.2. Alignement de l'optique en $x \neq 0$

Nous nous sommes rendus compte que, pour un  $x$  donné, si nous positionnions l'optique et le détecteur de telle façon à satisfaire les calculs du tableau 3, le faisceau n'était pas centré dans le détecteur. De ce fait, nous avons supposé que les valeurs théoriques de  $z/\text{centre}$  et  $2\theta$  étaient justes, et nous avons ajusté l'angle  $\theta_{\text{total}}$  pour chaque point de mesure afin d'avoir le spot visible centré dans le détecteur. L'écart entre  $\theta_{\text{total}}$  calculé et  $\theta_{\text{total}}$  réel s'amplifie plus on s'éloigne du centre de l'optique. Il est typiquement de l'ordre de  $0,15^\circ$  pour  $x = \pm 20$  mm, et de  $0,4^\circ$  pour  $x = \pm 40$  mm.

Une fois le  $\theta_{\text{total}}$  réel trouvé, nous allons vérifier aux plus grands angles (en ajoutant par exemple  $+20^\circ$  sur  $\theta$  et  $+40^\circ$  sur  $2\theta$ ) que le spot était toujours dans le détecteur.

# Annexe 4 : Développement du procédé de dépôt à gradient pour une optique réflective pour l'EPMA, pour la détection du bore

---

Cette annexe détaille les différentes étapes de la mise au point du dépôt multicouche à gradient, élaboré sur la machine de pulvérisation cathodique magnétron de Xenocs. La méthodologie employée pour ce développement est la même que celle détaillée dans le chapitre 4 de ce mémoire.

## 1. Spécifications

La géométrie du montage contenant l'optique finale ainsi que la forme des optiques 3D sont les mêmes que pour les optiques 3D développées pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote, et sont détaillées dans le chapitre 4.

Toutes les caractéristiques géométriques nous ont permis de définir les spécifications sur les angles des différents faisceaux incidents en tout point de l'optique. La figure 15 représente les variations d'angle d'incidence en fonction de la position le long de l'optique.

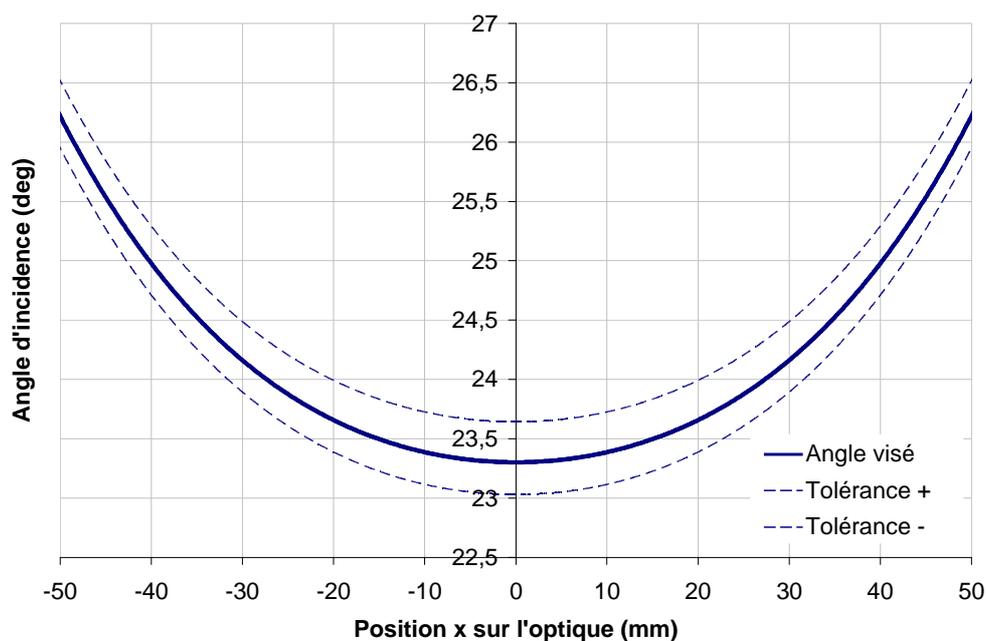


Figure 15 : Spécifications sur les angles d'incidence le long de l'optique 3D.

Pour réfléchir le rayonnement  $K\alpha$  du Bore ( $E = 183,3$  eV), le couple de matériaux sur lequel ce développement a été réalisé est le Mo/ $B_4C$ . A partir des valeurs des angles d'incidence en tout point de l'optique et du couple de matériaux choisi, nous pouvons remonter aux valeurs de périodes en tout point de l'optique. Les différentes valeurs de période sont calculées par le biais de la loi de Bragg, corrigée légèrement pour tenir compte de la dispersion, dont la formule est la suivante :

$$2d\sin\theta\sqrt{1-\frac{2\delta}{\sin^2\theta}}=k\lambda \quad (A.1)$$

Compte tenu des vitesses de dépôt très faibles constatées dans le cas du  $B_4C$ , il s'est avéré impossible d'effectuer un gradient d'épaisseur sur cette couche. Nous avons donc choisi d'effectuer la totalité du gradient sur la couche de Mo ( $e_{B_4C} =$  constante le long de l'optique). De ce fait, le gradient de période engendre aussi dans ce cas-ci, un gradient sur le ratio des épaisseurs ( $\Gamma$ ) de la multicouche le long de l'optique. Le nombre optimal de périodes pour le système Mo/ $B_4C$  est de 40 (déterminé de manière théorique par simulation).

Pour conserver une réflectivité proche de l'optimal, l'angle de Bragg en tout point du miroir doit être aussi proche que possible de la valeur théorique, avec une tolérance calculée à partir des angles correspondants à une réflectivité de 80% de la réflectivité optimale au point considéré. En pratique, une tolérance est calculée en chaque point de l'optique. Les résultats sur les tolérances obtenues sont présentés en figure 16.

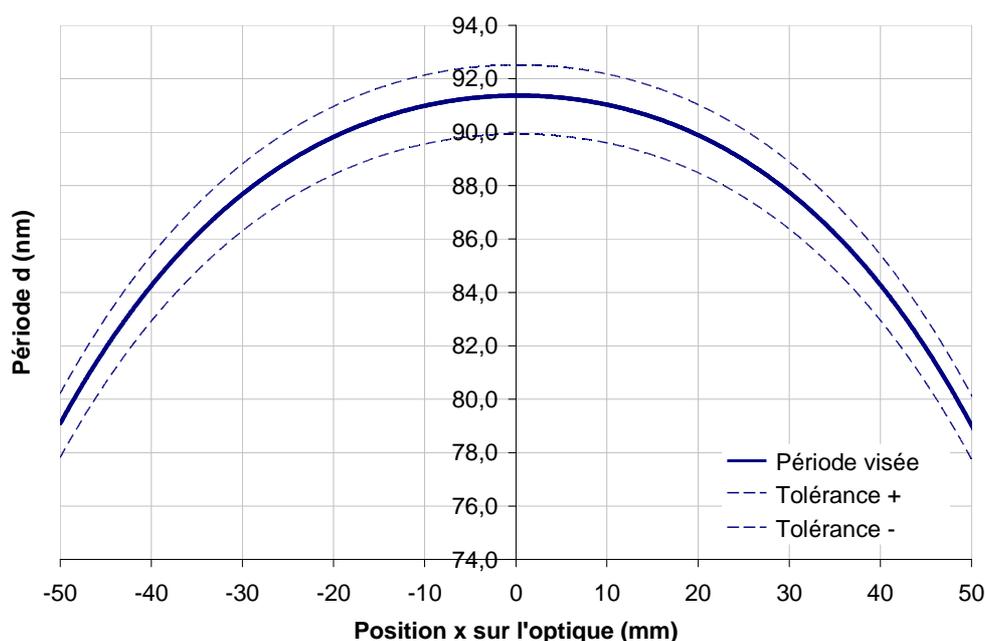


Figure 16 : Spécifications sur le gradient de période selon  $x$  pour  $y = 0$ .

La méthode nous permettant de contrôler les épaisseurs déposées est la réflectométrie des rayons X en incidence rasante. Cette méthode nous permet d'accéder directement aux positions en angle des pics de Bragg caractéristiques de la structure de la multicouche (périodicité). Dans un souci de simplicité nous avons choisi de représenter les positions en angle des pics de Bragg d'ordre 1 pour les spécifications le long de l'optique, au lieu des valeurs de période. Les valeurs d'angle des pics de Bragg d'ordre 1 à viser ainsi que les spécifications (limites inférieures et supérieures) sont représentées en figure 17.

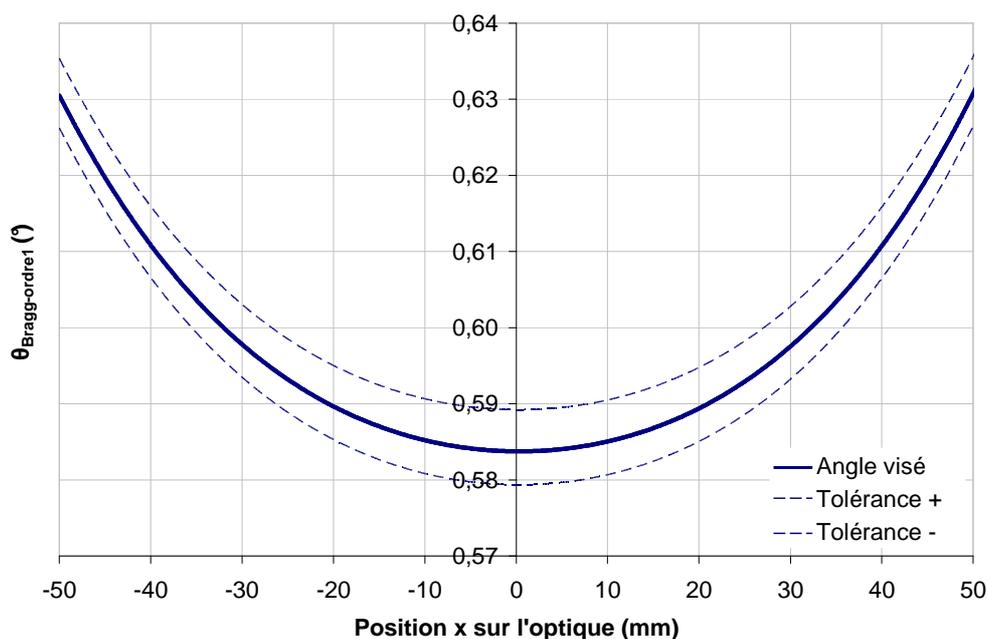


Figure 17 : Spécifications sur le gradient de période selon  $x$  pour  $y = 0$ , représentées en angle des pics de Bragg d'ordre 1 ( $E = 8050.6$  eV).

## 2. Optimisation du procédé de dépôt à gradient

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps calibrer les valeurs de période en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon, pour la raie d'émission  $K\alpha$  du Bore ( $E = 183,3$  eV). Puis dans un second temps, nous réaliserons la mise au point du gradient de période sur témoins en silicium. Une fois le dépôt à gradient optimisé sur ces témoins, nous pourrons réaliser des dépôts sur mandrins, afin de les répliquer et obtenir un premier prototype d'optique pour l'EPMA.

## 2.1. Calibration en énergie

Les mesures de réflectivité à la longueur d'onde d'utilisation effectuées précédemment dans le cas de multicouches Cr/Sc développées pour la raie de l'azote (cf. chapitre 4) avaient montré que les valeurs de période  $d$  optimisées par le calcul ne correspondaient pas au bon angle visé de  $23,26^\circ$ , pour l'énergie de 392,4 eV. De ce fait, il nous était difficile de trouver une corrélation entre les mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et les mesures de réflectivité à la longueur d'onde d'utilisation (rayonnement synchrotron).

Afin d'éviter ces problèmes pour la raie du bore, nous avons choisi de réaliser une multicouche Mo/B<sub>4</sub>C de 40 périodes à gradient linéaire (longueur du substrat = 140 mm), dont l'épaisseur de B<sub>4</sub>C est constante, et de mesurer la réflectivité à l'énergie d'utilisation en fonction de l'angle d'attaque du rayonnement  $\theta$  sur la multicouche, en différents points du gradient (mesures effectuées sur une plage de 100mm, par pas de 10 mm). Ces mesures sont représentées en figure 18. Des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante avaient préalablement été effectuées, aux mêmes points de mesure que celles effectuées sur rayonnement synchrotron.

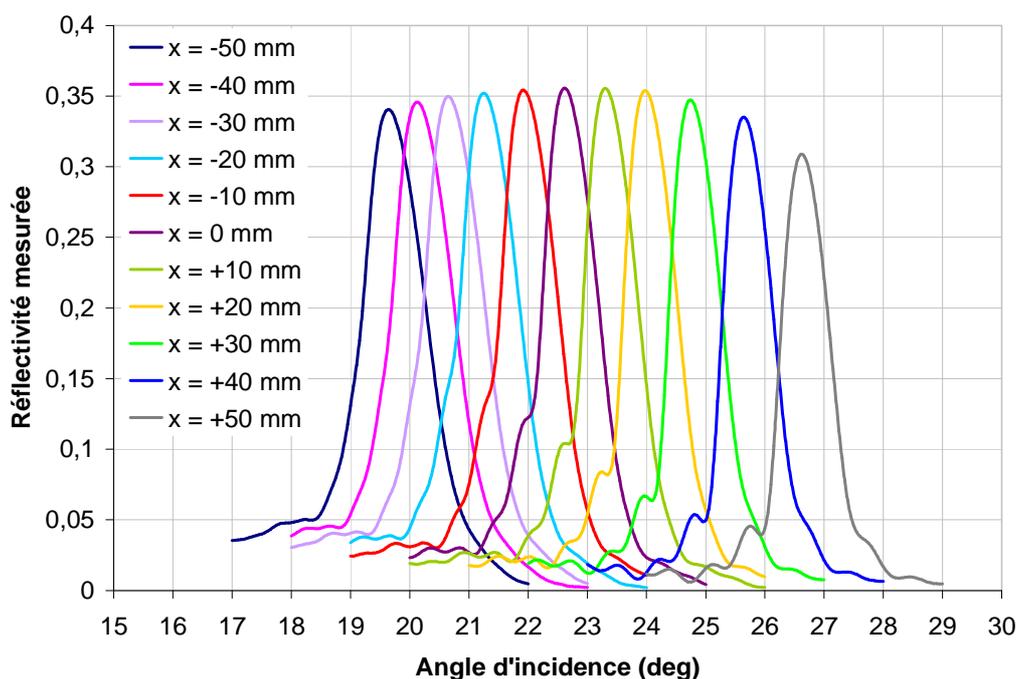


Figure 18 : Courbes de réflectivité mesurées à l'énergie d'utilisation, en fonction de l'angle d'attaque  $\theta$  sur une multicouche à gradient linéaire de 40 périodes.

Le tableau 4 et la figure 19 représentent les valeurs de période mesurées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante, pour différentes positions de mesure sur le substrat, en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  sur la multicouche obtenu lors des mesures de réflectivité à la l'énergie d'utilisation.

x (mm)	-50	-40	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	50
$\theta$ (deg)	19,65	20,10	20,65	21,25	21,90	22,60	23,30	24,00	24,75	25,65	26,60
$d_{\text{Mo/B4C}}$ (nm)	10,83	10,55	10,24	9,98	9,65	9,32	9,05	8,79	8,52	8,19	7,86

Tableau 4 : Valeurs de période mesurées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante, pour différentes positions de mesure sur le substrat, en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  sur la multicouche lors des mesures de réflectivité à la longueur d'onde d'utilisation.

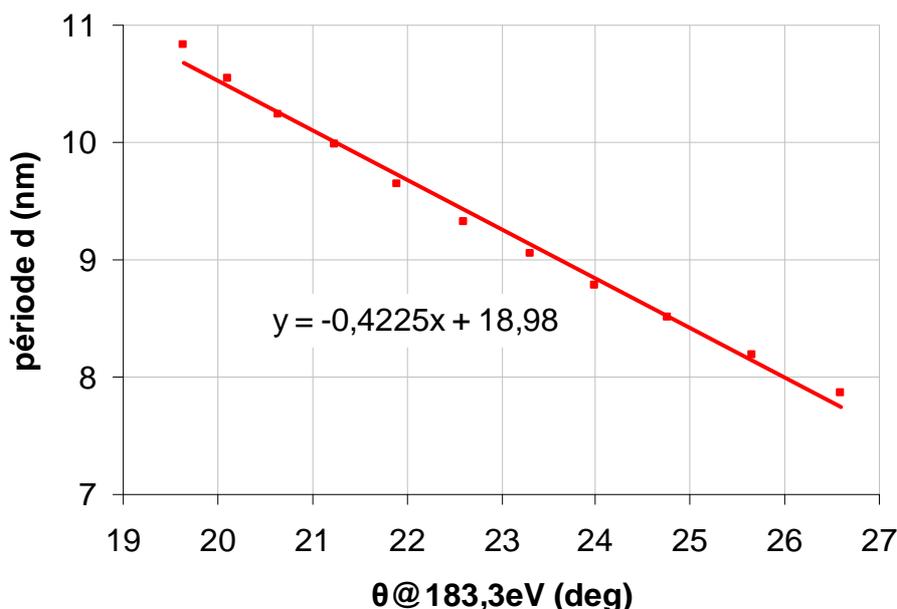


Figure 19 : Droite de calibration des valeurs de période en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  sur la multicouche lors des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation.

A partir des résultats la figure 19, nous pouvons tirer l'équation de la droite de calibration des valeurs de période en fonction de l'angle d'attaque  $\theta$  sur la multicouche, qui est la suivante :

$$d = (-0,4225 \times \theta) + 18,98 \quad (\text{A.2})$$

A partir de l'équation (A.2), nous pouvons déduire la valeur de période à viser pour obtenir une multicouche qui réfléchit à 392,4 eV, pour un angle d'incidence de  $\theta = 23,26$  deg. Cette valeur optimale de période est de :  $d = 9,15$  nm.

## 2.2. Réalisation d'un prototype d'optique pour l'EPMA

Avec le type de correction de vitesse utilisé, il nous avait été possible d'obtenir un gradient conforme aux spécifications pour la réalisation d'optiques 3D pour la raie de l'azote en 4 dépôts de calage (cf. chapitre 4). Concernant les optiques pour la raie du bore, nous avons rencontrés plus de difficultés pour obtenir un gradient conforme aux spécifications. Il nous a fallu 11 dépôts de calage

sur témoins en silicium pour obtenir un gradient ayant la forme souhaitée. De plus, même si la forme du gradient était conforme, le profil ainsi obtenu n'était pas correctement centré. De ce fait, il nous a fallu décaler les témoins de silicium pour obtenir un gradient conforme aux spécifications sur l'optique.

Lors du premier dépôt effectué sur mandrin, nous avons préalablement décalé les 2 mandrins de 12 mm selon l'axe x du plateau ainsi que les témoins de silicium, mais le profil du gradient n'était toujours pas correctement centré. Il nous a alors fallu décaler les témoins de silicium ainsi que les mandrins pour obtenir un gradient conforme aux spécifications pour les prochains dépôts. Ce décalage supplémentaire de 4 mm nous amène donc à un décalage total de 16 mm par rapport à la position initiale des témoins de silicium.

Les paramètres utilisés pour la réalisation de ce dépôt (TOM-1204) sont les suivants :  $P_{B_4C} = 1500$  W,  $P_{Mo} = 750$  W,  $N = 40$ . Les profils de vitesse sur les cibles de carbure de bore et de molybdène sont représentés sur la figure 20.

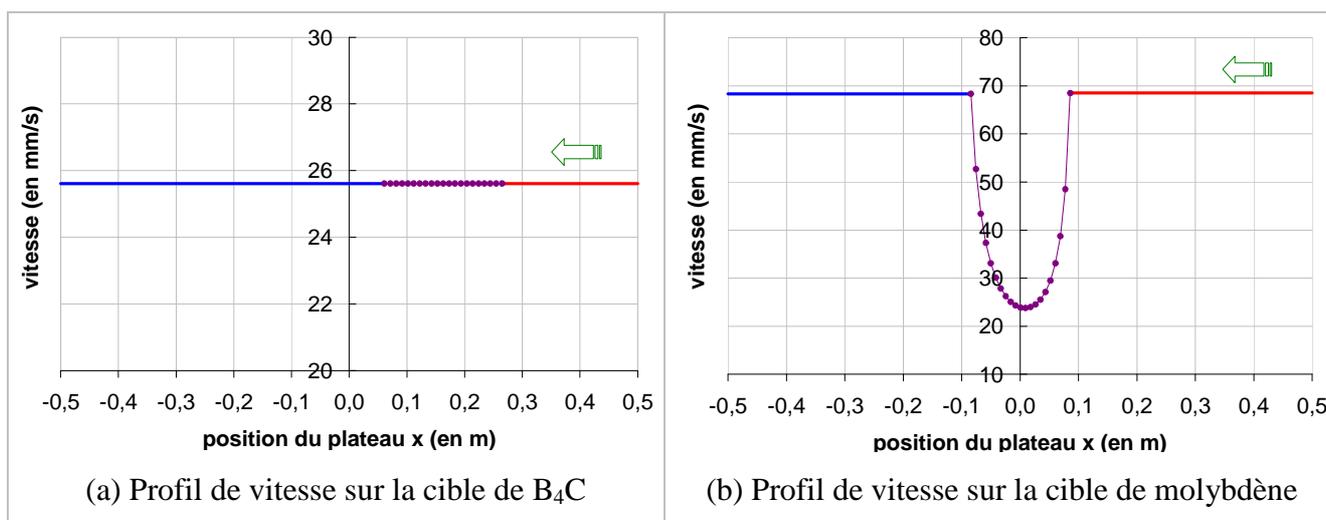


Figure 20 : Profils de vitesse du plateau au-dessus des cibles de  $B_4C$  (a) et de molybdène (b), utilisés pour la réalisation d'un dépôt à gradient (dépôt TOM-1204).

Les résultats sur le profil du gradient, obtenus à partir des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur les témoins de silicium, sont représentés en figure 21.

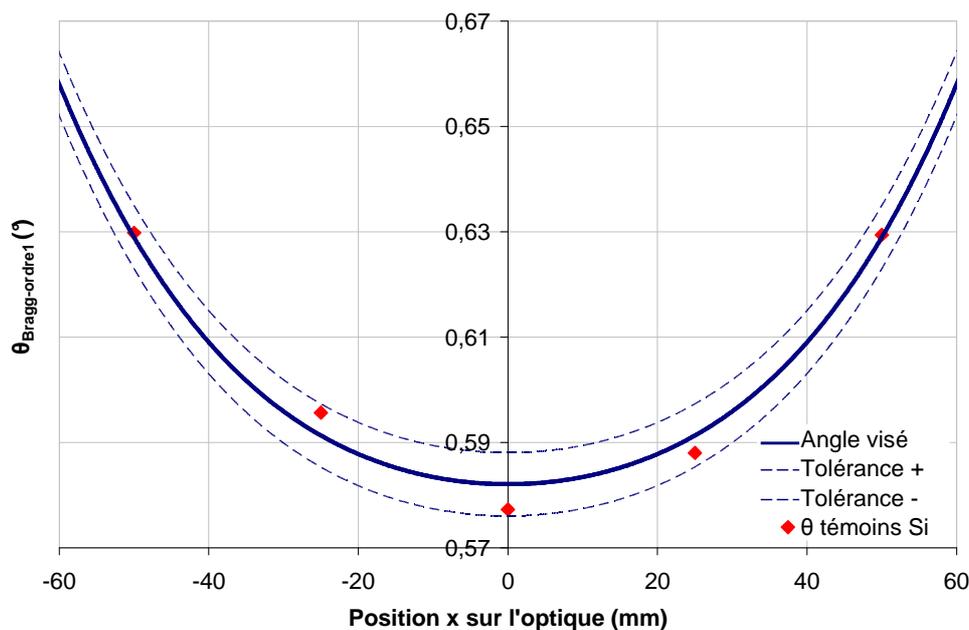


Figure 21 : Résultats des courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour le dépôt TOM-1204, représentant l'angle du pic de Bragg d'ordre 1 en fonction de la position sur le substrat de silicium ainsi que les spécifications à viser.

Malgré les difficultés rencontrées, les résultats de la figure 21 montrent que le profil du gradient sur les témoins de silicium rentre dans les spécifications. Cette étude a montré la faisabilité d'un dépôt à gradient de période réalisé uniquement sur l'épaisseur de molybdène, à cause du taux de dépôt très faible du carbure de bore.

### 2.3. Amélioration des performances des optiques 3D pour la raie du bore

Etant donné que le couple de matériaux utilisé (Mo/B<sub>4</sub>C) est bien moins performant que les autres couples étudiés au chapitre 3, nous avons décidé d'essayer de trouver une solution nous permettant d'augmenter les performances de ces optiques.

#### 2.3.1 Origine des pertes de performances dues au dépôt

Avec la méthode utilisée lors de l'étape de dépôt, nous pouvons maîtriser le profil du gradient le long de l'optique, mais nous ne pouvons contrôler les épaisseurs dans la direction sagittale de l'optique. Ceci est dû à :

- la forme de l'optique (rayon sagittal petit  $\Rightarrow$  courbure importante) ;
- la géométrie de la machine de dépôt (machine à défilement).

Dans l'idéal, il faudrait être capable d'élaborer un dépôt uniforme (sans gradient) dans la direction sagittale de l'optique. Nous avons mesuré la décroissance de l'épaisseur de période par rapport à celle obtenue au centre de l'optique (cf. figure 22), qui induit un décalage du pic de réflectivité sur les bords de l'optique, et donc une perte de réflectivité.

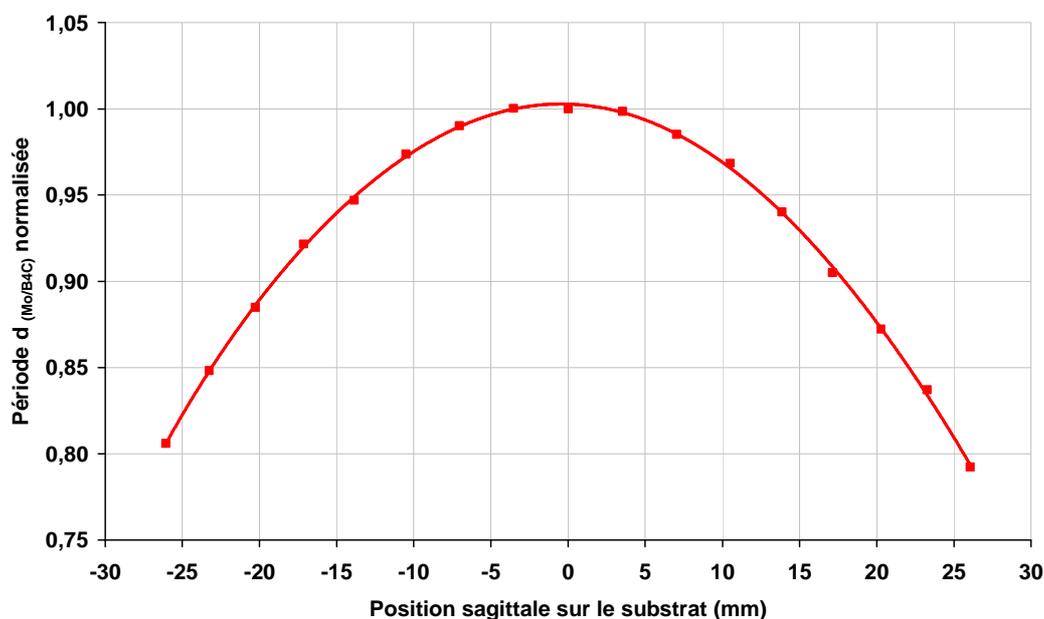


Figure 22 : Décroissance de la période normalisée de la multicouche en fonction de la position sagittale sur l'optique 3D pour l'EPMA.

La perte de réflectivité, induite par la décroissance de la valeur de période lorsque l'on se déplace vers les bords de l'optique dans la direction sagittale, a pu être évaluée par simulation et représentée sous forme de carte de flux calculée à partir de la cartographie des valeurs de période sur l'optique 3D pour la raie du bore.

La figure 23 compare la cartographie obtenue pour un dépôt idéal (pas de perte de réflectivité en sagittal + gradient longitudinal idéal) avec celle obtenue avec un dépôt (gradient de période selon x réel) dont la période varie selon l'axe sagittal de l'optique (variation telle que celle représenté sur la figure 22).

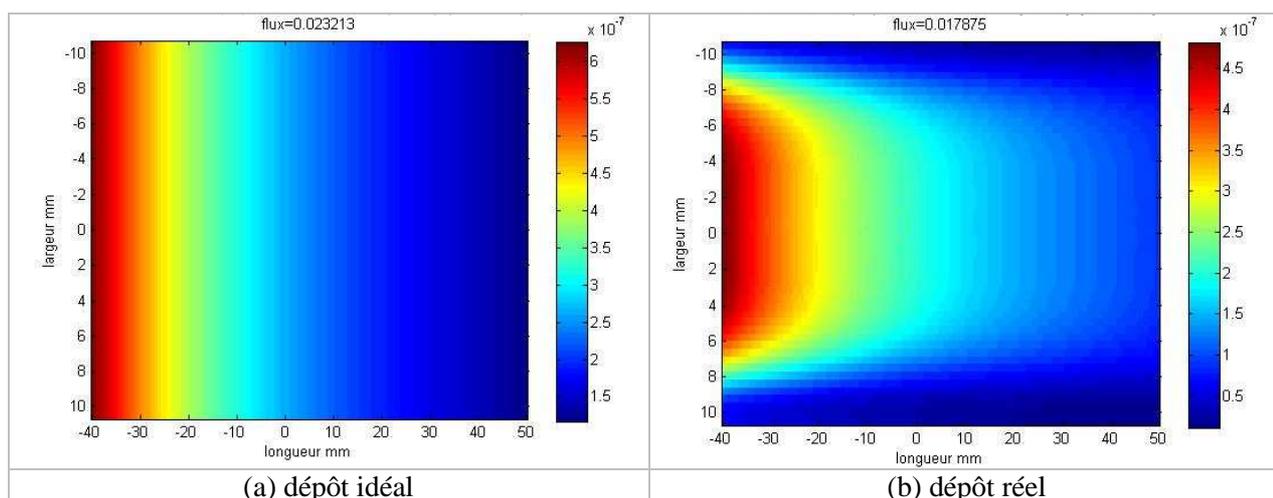


Figure 23 : Cartographies du flux réfléchi par une optique EPMA pour la raie du bore, (a) pour un dépôt idéal, et (b) tenant compte des inhomogénéités du dépôt.

Comme le montrent les résultats de la figure 23, lorsque l'on tient compte de la variation de période selon la direction sagittale de l'optique, le flux réfléchi par l'optique passe de  $0,023213 \text{ W.mm}^2$  à  $0,017875 \text{ W.mm}^2$  et la largeur utile de l'optique diminue.

### 2.3.2 Technique de dépôt utilisée

Pour limiter les pertes dans la direction sagittale de l'optique, nous avons utilisé une technique de dépôt, consistant à effectuer le dépôt de multicouches en deux fois, en masquant une moitié du mandrin lors du premier dépôt, puis l'autre moitié lors du second dépôt. Pour chacun des 2 dépôts, nous inclinons le mandrin de telle façon à ce que les épaisseurs déposées soient plus homogènes sur la demi-largeur non masquée. Nous reproduisons la même chose pour la seconde moitié de l'optique en inclinant le mandrin dans l'autre sens et en ayant interverti le masquage de la surface entre les deux moitiés (cf. figure 24). Les spécifications du dépôt à réaliser restent les mêmes que celles spécifiés précédemment.

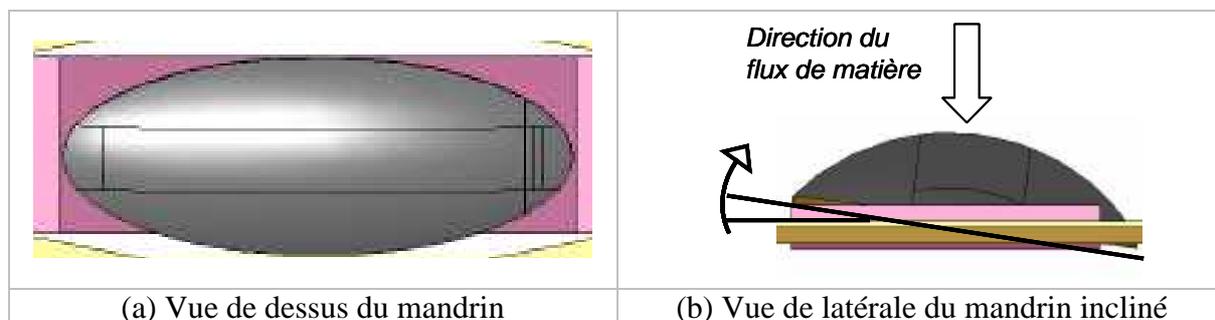


Figure 24 : Schéma représentant le mandrin incliné par rapport au flux de matière.

La figure 25 représente les cartes de flux obtenues pour un dépôt réalisé en 1 fois (a) et pour un dépôt réalisé en 2 fois (b).

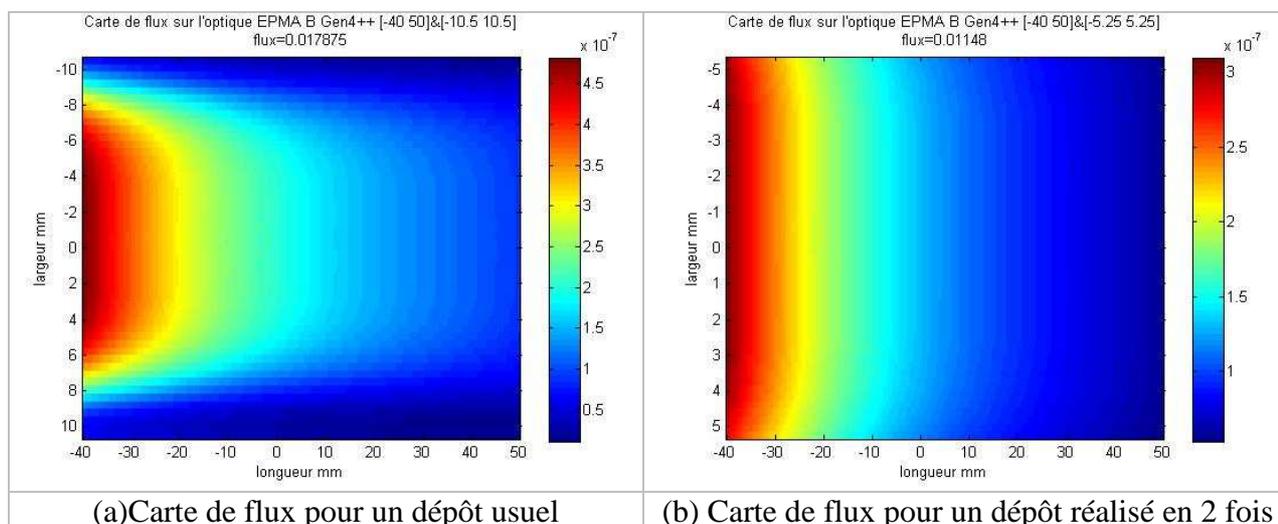


Figure 25 : Cartographies du flux réfléchi par une optique 3D pour la raie du bore.  
 (a) Cartographie du flux pour un dépôt usuel. (b) Cartographie du flux pour un dépôt réalisé en 2 fois.

Le flux obtenu pour un dépôt réalisé en 1 fois est de  $0,017875 \text{ W.mm}^2$  sur toute l'optique. Celui obtenu pour un dépôt réalisé en 2 fois est de  $0,01148 \text{ W.mm}^2$  sur la demi-largeur de l'optique, ce qui correspond donc à un flux de  $0,02296 \text{ W.mm}^2$  sur toute l'optique. Par rapport à un dépôt réalisé en 1 fois, le fait d'effectuer le dépôt en 2 fois nous permet alors d'obtenir un gain théorique de 1.28 sur le flux réfléchi par une optique 3D pour la raie du bore.

### 2.3.3 Résultats expérimentaux

Le but de cette partie est d'estimer le flux réfléchi par des optiques 3D pour la raie du bore, en tenant compte de la contribution de la mesure de période du dépôt effectué (gradient de période selon l'axe x), et de comparer les deux techniques de dépôt utilisées, afin de voir si la théorie développée dans le paragraphe précédent est réaliste.

Le tableau 5 représente les valeurs calculées de flux réfléchi par des optiques réalisées avec les 2 techniques de dépôt différentes.

Technique de dépôt	Flux réfléchi par l'optique	Flux réfléchi théorique
1 fois	$0,013017 \text{ W.mm}^2$	$0,017875 \text{ W.mm}^2$
2 fois	$0,018170 \text{ W.mm}^2$	$0,022960 \text{ W.mm}^2$

Tableau 5 : Flux réfléchi par deux optiques 3D réalisées avec deux techniques de dépôt différentes.

Comme le montrent les résultats du tableau 5, le fait d'effectuer le dépôt en 2 fois nous permet bien d'augmenter le flux total réfléchi par l'optique : le gain obtenu avec le dépôt réalisé en 2 fois est de 1.4 par rapport au dépôt effectué en 1 fois. Les mesures effectuées montrent également que les valeurs de flux réfléchi obtenues avec ces deux techniques de dépôt sont plus faibles que les valeurs théoriques. Ceci est probablement dû au fait que, même si les dépôts réalisés sont bien conformes aux spécifications, le gradient obtenu n'est pas parfait (i.e. identique au gradient idéal). Il serait maintenant intéressant d'effectuer des mesures à l'énergie d'utilisation dans la configuration géométrique finale afin de vérifier que les performances estimées sont réalistes.

Les développements effectués ont permis de fabriquer des prototypes d'optiques viables mais dont les performances restent inférieures à celles qui étaient souhaitées. De ce fait, il serait intéressant d'intégrer les multicouches X (décrites au chapitre 3) sur un prototype pour l'EPMA pour la raie du bore, et de comparer expérimentalement leurs performances, faisabilité, stabilité avec un prototype pour l'EPMA réalisé avec des multicouches Mo/B<sub>4</sub>C, afin de choisir laquelle de ces deux multicouches nous semble le mieux adaptée quant à l'application visée.



# Annexe 5 : Principe de la photoémission et description de l'appareillage utilisé

---

## 1. Principe de la Photoémission

Les techniques spectroscopiques mesurent, entre autres, les énergies propres des électrons ou les énergies entre les niveaux du système quantique étudié. On peut dire qu'idéalement, la spectroscopie donne la solution expérimentale de l'équation de Schrödinger du système étudié. En ce qui concerne la spectroscopie par photoémission, le principe est celui de l'effet photoélectrique, découvert par Hertz en 1887 et expliqué par Einstein en 1905.

La spectroscopie de photoélectrons X est une méthode d'analyse de surface (on sonde une épaisseur d'environ 1 à 2 nanomètres en surface d'un solide), et permet de nous renseigner sur la composition chimique d'un échantillon (une analyse semi-quantitative pouvant être réalisée).

### 1.1. Principe

Un rayonnement d'énergie  $h\nu$  est envoyé sur l'échantillon, ce qui entraîne l'arrachement d'électrons des couches profondes des atomes ou des bandes du solide. Pour qu'un électron s'échappe totalement d'un atome, il lui faut une énergie minimale correspondant à la somme de l'énergie de liaison  $E_l$  et du travail de sortie  $\phi_s$ . A cela, il faut ajouter l'énergie cinétique  $E_c$  permettant à l'électron d'arriver au détecteur. Alors l'énergie mesurée lors de la détection vérifie l'équation :

$$h\nu = E_c + E_l + \phi_s \quad (\text{A.3})$$

Les sources de photons X couramment employées utilisent des anticathodes en aluminium ou en magnésium ( $h\nu=1253,6$  eV pour la raie  $K\alpha$  du magnésium et  $h\nu=1486,6$  eV pour la raie  $K\alpha$  de l'aluminium). Les largeurs à mi-hauteur des raies d'émission Al  $K\alpha$  et Mg  $K\alpha$  sont quasiment équivalentes et valent respectivement 0,8 et 0,7 eV.

## 1.2. Analyse de spectres

Le spectre de photoémission obtenu représente l'intensité d'électrons détectés en fonction de leur énergie cinétique  $E_c$ . On peut donc en déduire leur énergie de liaison  $E_l$  et ainsi les éléments composants l'échantillon analysé et la structure de bandes du solide.

Sur un spectre de photoémission il est important de remarquer la présence de certaines raies non assimilables à un électron photoémis. Ces raies sont appelées des raies Auger et correspondent à la détection d'électrons dits « Auger ». Le processus Auger peut être compris de la façon suivante (cf. figure 26) : après l'arrachement d'un électron d'une couche profonde, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune électronique créée. L'excédant d'énergie de cette transition est cédé soit à un photon soit à un électron arraché d'une couche supérieure : un électron Auger.

En réalisant un second spectre avec une énergie de rayonnement différente on peut distinguer les électrons Auger des électrons arrachés par effet photoélectrique. En effet les électrons Auger ont pour énergie cinétique l'excédent d'énergie correspondant à la transition électronique de la couche supérieure vers la lacune électronique. Cette énergie étant constante, l'énergie cinétique d'électrons Auger ne dépend pas de l'énergie des photons incidents.

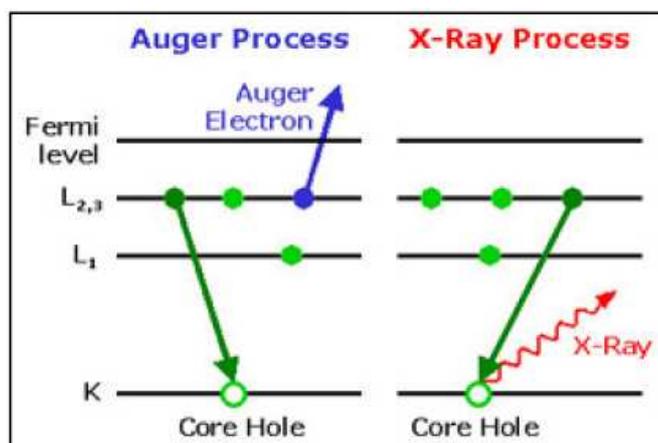


Figure 26 : Schéma des processus Auger et XPS

A l'aide de théories quantiques bien connues, il est possible d'analyser en détail un spectre de photoémission.

### 1.2.1 Analyse chimique

Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement chimique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergie d'orbitales de l'ordre de quelques eV. Cette variation est appelée "déplacement

chimique" car il dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et est caractéristique de la nature et du nombre de coordinats entourant l'atome émetteur. Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques, l'identification de composés, la détermination des degrés d'oxydation.

La détermination des formes chimiques est obtenue en général par traitement numérique des spectres consistant à décomposer l'enveloppe des pics en ses différentes composantes chimiques.

### 1.2.2 Analyse semi-quantitative

L'intensité  $I$  d'un pic photoélectrique permet d'effectuer l'analyse semi-quantitative d'un élément ou d'une fonctionnalité chimique donnés et de déterminer la stœchiométrie du composé analysé avec une précision de l'ordre de 10 %.

L'intensité d'un pic XPS dépend de la concentration atomique  $N$  de l'élément considéré (dans le cas d'un échantillon de composition homogène d'épaisseur infinie) selon la relation :

$$I = K.N.s.lpm \left( 1 - e^{-\frac{z}{lpm \cdot \sin \theta}} \right) \quad (A.4)$$

- $K$  est une constante qui dépend de l'appareillage et notamment de la fonction de transmission de l'appareil qui nécessite d'être connue dans la gamme d'énergie étudiée. En général  $K$  varie comme une fonction de l'énergie cinétique.
- $s$  est la section efficace de photoionisation (probabilité d'ionisation du niveau de cœur considéré, dépend de l'énergie du photon).
- $lpm$  est le libre parcours moyen des électrons photoémis sans subir de collision (dépend de  $E_c$ ).
- $\theta$  et  $z$  sont respectivement l'angle d'analyse défini par rapport à la surface de l'échantillon et la profondeur d'analyse.

L'intensité des raies est évaluée à partir de l'aire du pic de photoélectrons. Pour déterminer l'aire de chaque pic, il faut soustraire la contribution du fond continu. Le logiciel XPSPEAK m'a permis d'effectuer cette opération. Pour déterminer la stœchiométrie du composé analysé, il suffit de calculer le rapport des aires des pics considérés, en le corrigeant des sections efficaces.

### 1.3. Photoémission et surface

La longueur d'échappement d'un électron dans un solide est de l'ordre de 1 à 10 nm. Les électrons étudiés par photoémission sont donc les électrons des quelques premières mailles élémentaires. La photoémission est par conséquent une technique de surface. Les techniques de photoémission requièrent donc des échantillons dont la surface est la plus « propre » possible, c'est à dire une préparation rigoureuse des échantillons et un travail sous ultravide.

Il existe plusieurs méthodes permettant d'obtenir une surface apte à l'étude, plus ou moins adaptées selon les échantillons étudiés.

- Le clivage consiste en l'arrachement d'une fine épaisseur de la surface de l'échantillon, révélant ainsi une surface jamais exposée à l'air et donc parfaitement propre.
- Le chauffage consiste à chauffer l'échantillon à l'aide d'un filament traversé par un courant électrique de forte intensité, ce qui permet de décoller les molécules de polluants.
- Le bombardement électronique ou à l'Argon consiste à bombarder avec des ions Argon ou des électrons la surface de l'échantillon, entraînant ainsi l'arrachement des molécules polluantes.

## 2. Description de l'appareillage XPS

Le fonctionnement de la machine du CSNSM est décrit en détail et résumé par le schéma représenté en figure 29. Toutes les expériences XPS se passent sous ultravide au sein d'une chambre d'analyse en acier inoxydable dont tous les raccords sont scellés au moyen de joints en cuivre.

La source X utilisée comporte au choix deux anodes (Al et Mg) que l'on bombarde avec des électrons arrachés à un filament en Tungstène (W) mis à la terre. L'anode utilisée est chargée positivement à 10 keV, ce qui permet aux électrons d'être précipités contre elle. Ce bombardement électronique est producteur de lacunes électroniques dans les niveaux de cœur des éléments de l'anode. Les atomes ainsi excités évacuent l'excédant d'énergie par émission de rayons X caractéristiques. Ces rayons X traversent une fine feuille d'aluminium servant à retenir les impuretés produites par la source X et les électrons de basse énergie (brehmstrahlung) qui pourraient affecter l'expérience. Etant donné la puissance fournie à l'anode et dissipée sous forme de chaleur, celle-ci doit être un bon conducteur thermique (Au, Cu, Mo...) et être continuellement refroidie à l'eau.

Une lentille électronique collecte le faisceau d'électrons photoémis et le freine afin qu'il atteigne l'énergie de passage souhaitée à l'entrée de l'analyseur.

L'analyseur du CSNSM est un système hémisphérique de la compagnie VSW, d'une résolution de 500 meV. Il règne dans l'analyseur un champ électrostatique permettant aux électrons ayant une énergie proche de l'énergie de passage de parcourir l'hémisphère d'un bout à l'autre et à ceux ayant une énergie trop éloignée de l'énergie de passage de percuter les parois de l'hémisphère est donc d'être perdus.

Les électrons arrivant à la sortie de l'hémisphère pénètrent alors dans le channeltron (cf. figure 28) qui permet leur détection. C'est un tube circulaire recouvert d'un matériau isolant à fort coefficient de dédoublement électronique auquel on applique une tension de 2,4 keV. Lorsqu'un électron heurte une paroi du tube, un certain nombre d'électrons secondaires est produit et ils sont accélérés dans le tube, dégageant ainsi d'autres électrons secondaires. De cette manière, une impulsion électrique est produite, indiquant l'arrivée d'un électron dans le détecteur.

Enfin, une interface informatique permet l'acquisition de données et le contrôle de l'analyseur. Le spectre obtenu représente l'intensité du signal en fonction de l'énergie cinétique des électrons.

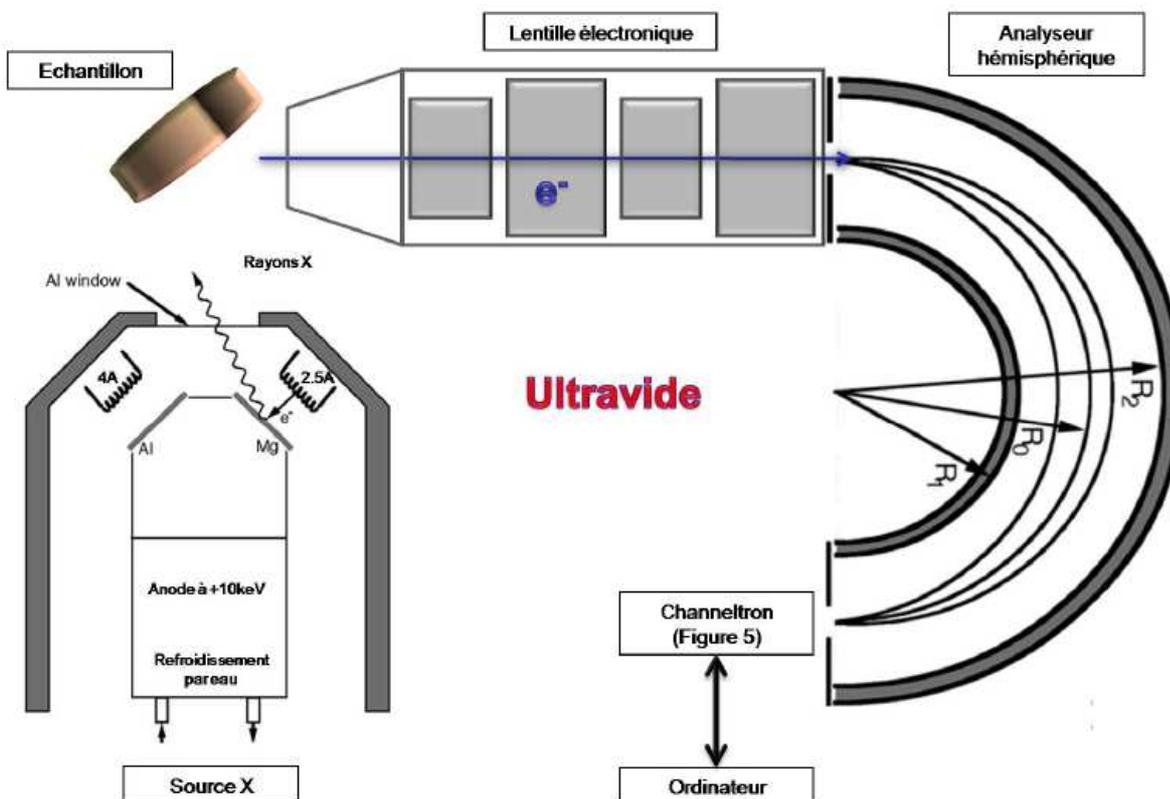


Figure 27 : Schéma de principe du dispositif XPS du CSNSM

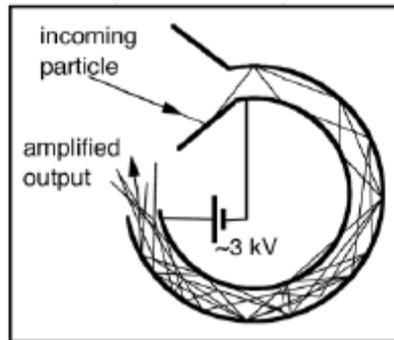


Figure 28 : Schéma de principe d'un channeltron.

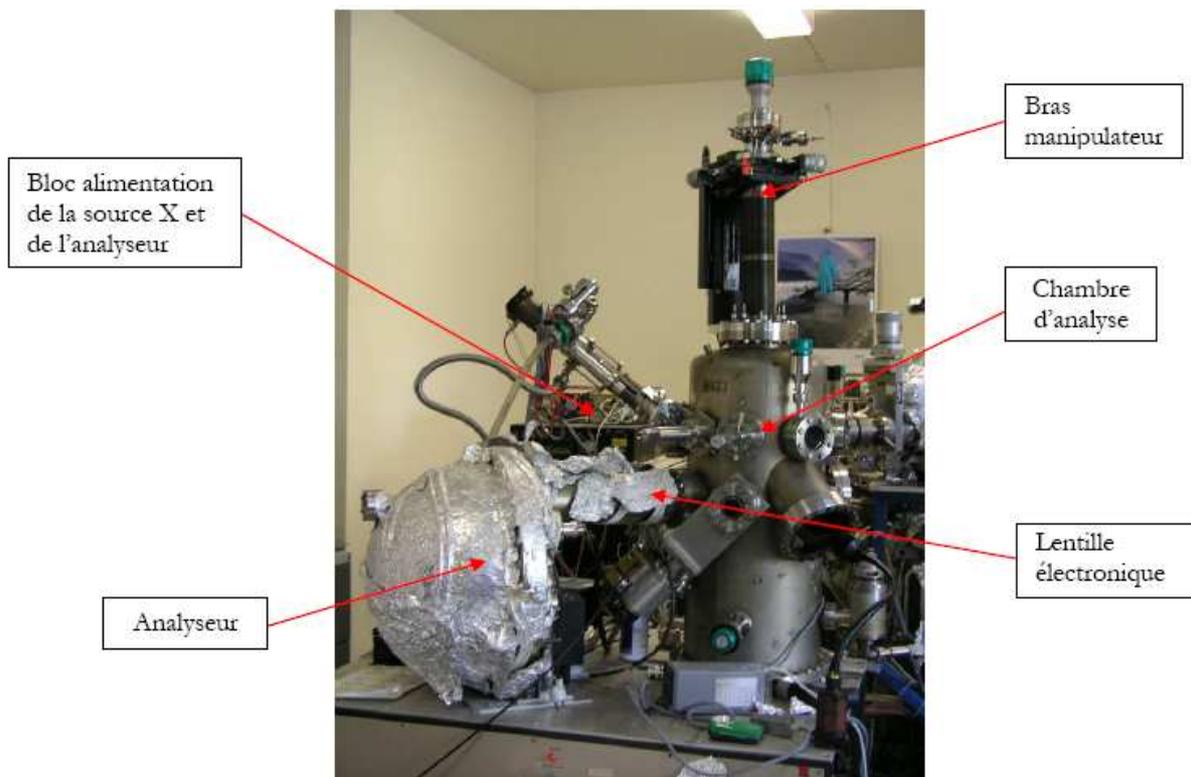


Figure 29 : Photographie de la partie manip XPS



Figure 30 : Photographie de la partie introduction, stockage et transfert de la manip. XPS

## Figures des Annexes

---

Figure 1 : Photographie représentant le spectro-goniomètre MONOX.....	185
Figure 2 : Mesures du spectre d'émission X de la cible de nitrure de bore (BN) à l'aide des monochromateurs MP06136. ....	187
Figure 3 : Mesure de réflectance à l'énergie d'émission $K\alpha$ de l'azote du témoin MP06136.....	188
Figure 4 : Comparaison des émissions $K\alpha$ de l'azote (BN) et $L\alpha$ du scandium ( $Sc_5Si_3$ ).....	189
Figure 5 : Comparaison de l'émission $K\alpha$ de l'azote pour trois échantillons.....	190
Figure 6 : Schéma de principe de la répllication .....	191
Figure 7 : Photo représentant l'enceinte de mesure, avec les différents détecteurs utilisés. ....	193
Figure 8 : Exemple de courbe obtenue pour un $2\theta$ scan.....	194
Figure 9 : Photo de l'écran de visualisation de l'image CCD. Nous pouvons y voir une vue de dessus de l'optique 3D ainsi que le faisceau visible.....	194
Figure 10 : Photo de l'optique EPMA.....	195
Figure 11 : Schéma représentant une vue de dessus de l'optique EPMA .....	195
Figure 12 : Photo représentant l'enceinte de mesure avec l'optique 3D. $\theta$ est l'angle du faisceau incident sur l'optique, et $2\theta$ l'angle du détecteur par rapport au faisceau incident sur l'optique.....	195
Figure 13 : Schéma représentant une vue de coté de l'optique 3D. ....	196
Figure 14 : Schéma représentant une vue de coté de l'optique 3D. $\theta_{\text{lambda}}$ est l'angle d'incidence sur le miroir, $\theta$ est l'angle du à la forme de l'optique, $\theta_{\text{total}} = \theta + \theta_{\text{lambda}}$ , et $2\theta$ est l'angle du détecteur par rapport au faisceau incident. ....	198
Figure 15 : Spécifications sur les angles d'incidence le long de l'optique 3D.....	199
Figure 16 : Spécifications sur le gradient de période selon x pour y = 0. ....	200
Figure 17 : Spécifications sur le gradient de période selon x pour y = 0, représentées en angle des pics de Bragg d'ordre 1 ( $E = 8050.6$ eV).....	201
Figure 18 : Courbes de réflectivité mesurées à l'énergie d'utilisation, en fonction de l'angle d'attaque $\theta$ sur une multicouche à gradient linéaire de 40 périodes.....	202
Figure 19 : Droite de calibration des valeurs de période en fonction de l'angle d'incidence $\theta$ sur la multicouche lors des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation.....	203
Figure 20 : Profils de vitesse du plateau au-dessus des cibles de $B_4C$ (a) et de molybdène (b), utilisés pour la réalisation d'un dépôt à gradient (dépôt TOM-1204).....	204
Figure 21 : Résultats des courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour le dépôt TOM-1204, représentant l'angle du pic de Bragg d'ordre 1 en fonction de la position sur le substrat de silicium ainsi que les spécifications à viser.....	205
Figure 22 : Décroissance de la période normalisée de la multicouche en fonction de la position sagittale sur l'optique 3D pour l'EPMA.....	206

Figure 23 : Cartographies du flux réfléchi par une optique EPMA pour la raie du bore, (a) pour un dépôt idéal, et (b) tenant compte des inhomogénéités du dépôt.....	207
Figure 24 : Schéma représentant le mandrin incliné par rapport au flux de matière.....	207
Figure 25 : Cartographies du flux réfléchi par une optique 3D pour la raie du bore.....	208
Figure 26 : Schéma des processus Auger et XPS.....	212
Figure 27 : Schéma de principe du dispositif XPS du CSNSM.....	215
Figure 28 : Schéma de principe d'un channeltron.....	216
Figure 29 : Photographie de la partie manip XPS.....	216
Figure 30 : Photographie de la partie introduction, stockage et transfert de la manip. XPS.....	217

---

## Références des Annexes

---

- [1] C. Bonnelle, F. Vergand, P. Jonnard, J.-M. André, P.F. Staub, P. Avila, P. Chargelègue, M.-F. Fontaine, D. Laporte, P. Paquier, A. Ringuenet et B. Rodriguez, *Rev. Sci. Instrum.* 65, 3466 (1994)
  
  - [2] J.-M. André, A. Avila, R. Barchewitz, R. Benbalagh, R. Delaunay, D. Druart, P. Jonnard and H. Ringuenet, “Monox : a characterization tool for the X-UV range”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 31, 147-152 (2005)
-



## Développement de composants optiques asphériques avec traitement de multicouches réfléchissantes pour l'analyse X

L'analyse X par microsonde électronique (EPMA : Electron Probe MicroAnalysis) d'éléments légers, ayant des raies d'émission dans la gamme spectrale comprise entre 180 et 550 eV, requiert des cristaux analyseurs performants basés sur l'utilisation de revêtements interférentiels multicouches. Les composants optiques asphériques, tels que les ellipsoïdes de révolution, permettent de focaliser dans deux dimensions les rayons X en une seule réflexion, et ainsi de collecter plus de flux et d'atteindre des limites de détection plus faibles qu'avec les composants optiques actuellement utilisés. Nous avons étudié et développé différents systèmes multicouches, destinés à réfléchir les raies d'émission  $K\alpha$  de l'azote, du bore et de l'oxygène, et possédant à la fois de bonnes propriétés optiques, une bonne stabilité temporelle et thermique, ainsi qu'une bonne tenue mécanique. Les multicouches Cr/Sc développées pour la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote ont atteint des réflectivités maximales de 37% et se sont avérées très stables temporellement et thermiquement. Afin d'améliorer les performances des analyseurs, nous avons développé des revêtements antireflets dans le domaine XUV, permettant d'optimiser le rapport signal sur bruit. Les résultats très positifs obtenus dans cette première phase d'étude ont permis d'entreprendre le développement de composants optiques asphériques. Pour cela, le dépôt de la multicouche doit respecter un profil à gradient de période, afin de compenser la variation des angles d'incidences sur l'optique. Le développement de ce procédé de dépôt a permis de fabriquer plusieurs prototypes d'optiques pour l'EPMA pour la détection de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'azote.

**Mots clé :** Multicouches XUV, optiques asphériques, analyse X, pulvérisation cathodique magnétron, dépôt à gradient, couches minces.

## Development of aspherical optical components coated with reflective multilayers for X-ray analysis

X-ray analysis of low-Z elements by electron microprobe (EPMA : Electron Probe MicroAnalysis) with emission lines in the spectral range between 180 and 550 eV, requires analyzer crystals based on the use of interferential multilayer coatings. Aspherical optical components, such as ellipsoids of revolution, permit to focus X-rays on two dimensions in a single reflection, thereby collecting more flux and achieving lower detection limits than the currently used optical components. We have studied and developed multilayer systems, designed to reflect the nitrogen, boron and oxygen  $K\alpha$  emission lines, having both good optical properties, good temporal and thermal stability, as well as a good mechanical behaviour. The Cr/Sc multilayers developed for the nitrogen  $K\alpha$  emission line reached maximum reflectivities of 37% and have proved very good thermal and temporal stabilities. In order to improve the analyzers performances, we have developed antireflective coatings in the XUV range, in order to optimize the signal to noise ratio. The very good results achieved have led to the development of aspherical optical components. To do so, the multilayer coating requires a period gradient profile, in order to compensate the incidence angle variation on the optic. The process development has permitted to produce several prototypes of EPMA optics for the detection of the nitrogen  $K\alpha$  emission line.

**Keywords :** XUV multilayers, aspherical optics, X-ray analysis, magnetron sputtering, graded coatings, thin layers.