



HAL
open science

Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes

Guillaume Schelcher

► **To cite this version:**

Guillaume Schelcher. Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112244 . tel-00755977

HAL Id: tel-00755977

<https://theses.hal.science/tel-00755977>

Submitted on 22 Nov 2012

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.



Comprendre le monde,
construire l'avenir®

UNIVERSITE PARIS-SUD

*ÉCOLE DOCTORALE : Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications
et des Systèmes*

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par :

Guillaume SCHELCHER

Sujet :

**Le transfert de films :
vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes**

Soutenue le 23 octobre 2012 devant les membres du jury :

<i>M. Fabien PARRAIN</i>	<i>Maître de conférences (Uni. Paris Sud)</i>	<i>(Directeur de thèse)</i>
<i>M. Michael TATOULIAN</i>	<i>Professeur (ENSCP-UPMC)</i>	<i>(Co-directeur de thèse)</i>
<i>M. Didier LEONARD</i>	<i>Professeur (Université Lyon 1)</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<i>M. Patrick PONS</i>	<i>Chargé de recherche (HDR) (LAAS-CNRS)</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<i>M. Hubert MORICEAU</i>	<i>Ingénieur -Expert International (CEA-LETI)</i>	<i>(Examineur)</i>
<i>Mme Elisabeth DUFOUR-GERGAM</i>	<i>Professeur (Uni. Paris Sud)</i>	<i>(Examineur)</i>
<i>Mme Muriel BRACCINI</i>	<i>Chargée de recherche (HDR) (SIMaP-CNRS)</i>	<i>(Membre invité)</i>

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Michel Lourtioz, Monsieur Claude Chappert et Monsieur André de Lustrac, les trois directeurs successifs de l'Institut d'Electronique Fondamentale, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Alain Bosseboeuf, Directeur de Recherche et responsable du département Micro Nanobio et Microsystèmes, pour m'avoir intégré au sein de son équipe. De plus, j'aimerais le remercier pour sa grande disponibilité et pour ses conseils scientifiques qui m'ont toujours été d'une aide précieuse. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Elisabeth Dufour-Gergam, Professeur à l'Université Paris Sud, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je la remercie aussi pour la confiance qu'elle a su m'accorder en me confiant de nombreux enseignements.

Je tiens à remercier Monsieur Didier Leonard et Monsieur Patrick Pons, respectivement Professeur à l'Université Lyon 1 et Chargé de Recherche au LAAS, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie Monsieur Hubert Moriceau, Ingénieur et Expert International au CEA-LETI, pour avoir également accepté de juger ce travail et d'en être un des examinateurs.

Je remercie également Madame Muriel Braccini, Chargé de Recherche au CNRS au sein du laboratoire Simap, pour avoir accepté d'assister à ma soutenance en qualité de membre invité.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Fabien Parrain, Maître de Conférences à l'Université Paris Sud, pour l'encadrement de cette thèse. Je tiens à le remercier pour la confiance et l'autonomie qu'il a su m'accorder et qui m'ont permis de mener à bien ses travaux. Il a su me guider scientifiquement et me soutenir moralement tout au long de ce long chemin. Je le remercie pour ses grandes qualités humaines et sa capacité à transmettre sa joie de vivre. Qu'il trouve le témoignage de ma grande estime.

J'associe à cet encadrement Monsieur Michael Tatoulian, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie. Je le remercie de m'avoir persuadé à faire une thèse. Je lui suis également reconnaissant pour les précieux conseils qu'il m'a donnés ainsi que pour la confiance qu'il a su m'accorder.

Je remercie Marion Woytasik, Johan Moulin et Elie Lefevre pour mes nombreuses interrogations qu'ils ont su éclaircir. Merci à vous trois pour votre soutien et vos conseils toujours pertinents.

Je remercie tous les membres de l'équipe de recherche Nano Bio et Microsystèmes qui ont su m'intégrer avec joie et bonne humeur. Je les remercie pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter mais aussi pour tous les bons moments passés ensemble. Je pense à Philippe Coste, Medhi Ammar, Emile Martincic, Jean Paul Gilles, Hervé Matthias, Gilles Raynaud, Sylvain Perrot, Filippo Fabbri, Pierre Yves Joubert et Dominique Débarre de SiGeC.

Je remercie l'ensemble des doctorants du département en commençant par les anciens qui ont su me mettre sur la voie d'une recherche fructueuse. Je pense à mes amis Sébastien Brault, Olivier Garel et Jean Clément Guisiano. Je joins à ces derniers Pierre Allain, Iman Shahosseini et Katia Chouarbi pour leur amitié dévouée et pour tous les excellents moments passés ensemble. Je remercie également les doctorants avec qui j'ai eu la chance d'évoluer, à savoir Vincent Beix, Magdalena Couty, Sébastien Nazeer, Mériam Azzouz, Thi-Hong-Nhung Dinh, Hervé Bertin, Alexandre Houdouin, Martin Deterre, Tao Peng, Xue Wei, Seifeddine Maaroufi, Ferial Hamdi, Hong Ha Cao, Ahmad Driss, Karima Outay, Papichaya Chaisakul, Olivier Legendre. Je leur souhaite bon courage et réussite personnelle pour qu'ils mènent à bien tous leurs projets.

Ma reconnaissance s'adresse également aux personnels de la Centrale de Technologie Universitaire, pour leur assistance, leur disponibilité, leur patience, tout particulièrement Benoît Bélier, David Bouville, Jean René Coudeville, François Maillard, Jean Luc Perrossier, Marie-Paule Plante. Je remercie également Xavier Leroux, Nathalie Isac et Samsond Edmond pour leurs aides et leurs conseils qui m'ont permis de résoudre de nombreuses difficultés technologiques.

Je remercie également Cédric Guyon et Sylvain Massey pour leur aide respective lors de mes courts séjours au Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface.

Je souhaite remercier toute l'équipe administrative et technique de l'IEF, notamment : Ingrid Frey, Koro Sokhona pour leur gentillesse, leur serviabilité et leur soutien indéfectible. Je pense aussi à Jérôme Hervé, Zouhira Laoudihi et André Themelin. Je remercie également Sylvie Durand, Laurence Stephen et Annie Roy pour leur aide dans les démarches administratives.

Une accolade aux nombreux stagiaires qui sont passés dans l'équipe : Faiza Ait-Kaci, Ivanka Barisic, Kaoula Labidi, Myline Cottance, Francesco Corvino, Mélanie Hannebelle, Yanan Zhu.

Je dédie ce mémoire à ma famille qui a su me soutenir tout au long de mes études. Si je suis là aujourd'hui, c'est grâce à eux.

Une dernière pensée à la mémoire de mes grands-pères Fernand Cauet et Théodore Schelcher.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Procédés de transfert de films	5
1. Introduction.....	5
2. Méthodes de transfert direct.....	6
2.1. Utilisation d'un substrat sacrificiel.....	6
2.2. Utilisation d'une couche sacrificielle.....	9
2.3. Libération par rupture mécanique.....	11
2.4. Utilisation de surfaces à faible adhésion : Ingénierie de l'adhérence.....	14
3. Procédés de transferts multiples.....	17
3.1. Transfert par report de composants.....	17
3.2. Transfert sélectif et répartition spatiale de composants.....	24
4. Conclusion.....	27
Références du Chapitre 1	28

Chapitre 2 : Procédé de transfert de films basé sur l'utilisation de couches à adhésion contrôlée

33

1. Introduction.....	33
2. Choix des méthodes et des matériaux.....	34
3. Préparation du substrat donneur.....	36
3.1. Réalisation de motifs d'alignement en face arrière.....	36
3.2. Procédure de nettoyage.....	38
4. Dépôt des couches à adhésion contrôlée.....	39
5. Micromoulage du film structuré de nickel.....	40
5.1. Croissance d'une couche d'amorçage.....	40
5.2. Elaboration du moule de résine.....	43
5.3. Croissance électrolytique du film de nickel.....	45
5.3.1. Principe de l'électrolyse.....	45
5.3.2. Montage expérimental.....	46
5.3.3. Influence de la densité de courant.....	47

5.3.4.	Caractérisations mécaniques du film de nickel	50
5.3.5.	Elaboration des microstructures	51
6.	Assemblage des substrats donneur et récepteur	52
6.1.	Techniques d'assemblage de substrats à basse température	52
6.1.1.	Techniques de soudure directe	54
6.1.2.	Techniques de soudure indirecte	56
6.2.	Assemblage des substrats par joint adhésif BCB.....	60
6.3.	Réalisation de l'étape d'assemblage	62
6.4.	Libération des microstructures sur le substrat cible.....	65
7.	Conclusion.....	65
	Références du Chapitre 2	67
	Chapitre 3 : Ingénierie de l'adhérence	71
1.	Introduction	71
2.	Couches à adhésion contrôlée de nature fluorocarbonée	71
2.1.	Généralités sur les polymères fluorocarbonés	71
2.2.	Croissance et traitement des couches fluorocarbonées par plasma.....	73
2.2.1.	Définition d'un plasma	73
2.2.2.	Polymérisation plasma d'espèces fluorées	76
2.2.3.	Traitement de surface des polymères fluorés par plasma froid	79
2.3.	Elaboration et traitement de couches fluorocarbonées dans notre procédé	82
2.3.1.	Croissance de couches fluorocarbonées grâce à un bâti de DRIE.....	82
2.3.2.	Traitement plasma N ₂ /H ₂ des couches fluorocarbonées déposées par DRIE	95
2.3.3.	Croissance de films fluorocarbonés par polymérisation plasma grâce à un bâti PECVD-ICP	101
3.	Couches à adhésion contrôlée de nature carbonée	103
3.1.	Généralités sur les films de carbone	103
3.2.	Dépôt de film de carbone par pulvérisation cathodique magnétron	107
3.2.1.	Etudes des contraintes résiduelles	109
3.3.	Analyses de surface.....	115
3.3.1.	Caractérisation de la mouillabilité par mesure d'angle de contact	115
3.3.2.	Spectrométrie photoélectronique X.....	116

4.	Evaluation de l'adhérence des différents films	117
4.1.	Généralités	117
4.2.	Mesure d'adhérence entre la couche d'amorçage et les couches à adhésion contrôlée par des essais en traction.....	119
4.2.1.	Principe.....	119
4.2.2.	Dispositif et échantillons	119
4.2.3.	Résultats obtenus	120
4.3.	Mesures d'adhérence de la soudure BCB	121
4.3.1.	Essai en traction.....	121
4.3.2.	Essai en coin	122
4.3.3.	Blister test (test de gonflement).....	127
5.	Etude du rendement du procédé de transfert de film développé	131
5.1.	Cas des films élaborés à basse température	131
5.2.	Cas des films traités à haute température.....	136
6.	Conclusion.....	137
	Références du Chapitre 3	139

Chapitre 4 : Applications du procédé de transfert de films..... 145

1.	Introduction	145
2.	Transfert de films microtexturés	145
2.1.	Diverses géométries	145
2.2.	Etude topographique des microstructures transférées.....	148
2.3.	Evaluation de la définition des microstructures	150
2.4.	Actionnement électrostatique de microstructures	150
3.	Vers une intégration hétérogène.....	151
3.1.	Transfert sur des substrats structurés	152
3.2.	Transfert sur divers supports.....	152
3.3.	Empilements de plusieurs niveaux de films.....	153
3.4.	Transfert de structures submicroniques	154
3.5.	Transfert de divers matériaux	155
4.	Réalisation d'un capteur de pression par transfert de films	156
4.1.	Principe de la mesure de pression.....	156

4.2. Elaboration des microfilaments	158
4.3. Application à la mesure de pression	159
5. Implication du procédé de transfert de film au sein de notre équipe de recherche	162
5.1. Encapsulation de microdispositifs en films minces	162
5.2. Elaboration de systèmes magnétiques complexes	163
5.3. Elaboration de capteurs sur support souple.....	164
6. Conclusion.....	165
Références du Chapitre 4	167
Conclusion générale	169
Annexe A - Mesure d'énergie de surface avec le modèle de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble..	173
Annexe B - Les différentes théories de l'adhésion	175
Annexe C - Communications scientifiques	177

Introduction générale

A l'heure actuelle, les MEMS/NEMS¹ sont devenus des systèmes multifonctionnels clés capables d'appréhender l'environnement physique. Ils permettent de rassembler une multitude de fonctions au sein d'une même puce. La réalisation de ces systèmes implique l'intégration de matériaux (magnétiques, piézoélectriques, polymères, III-V, CNT, nanomatériaux) et de structures (composants optiques, mécaniques, acoustiques, fluidiques, électromagnétiques, optoélectronique) de nature fortement hétérogène.

Les technologies MEMS font de plus en plus appel à l'intégration 3D verticale de substrats de même nature ou non (intégration homogène ou hétérogène). Traditionnellement, la grande majorité des systèmes MEMS commercialisés jusqu'à maintenant était de type SiP (System In Package) pour lesquels les différents circuits ou puces étaient intégrés de manière planaire au sein d'un boîtier et les connexions réalisées traditionnellement par des fils de « *bonding* ». La révolution en marche initiée par l'intégration 3D hétérogène présente plusieurs intérêts pour les systèmes à base de MEMS :

- Obtention de systèmes plus compacts (les systèmes ne sont plus simplement planaires mais conçus dans les 3 dimensions de l'espace)
- Réduction de leur coût : diminution des surfaces de silicium, mixage de technologies de dernières générations avec d'autres plus matures
- Augmentation de leurs performances : diminution des composants parasites, de la consommation. Intégration de mode d'actionnement et de détection hors-plan inédits.
- Accroissement de leurs fonctionnalités : intégration hétérogène de MEMS avec l'électronique de commande associée, encapsulation sur tranche (wafer level packaging).

Une vision du système idéal qu'il serait possible d'obtenir est donnée sur la Figure 0.1.

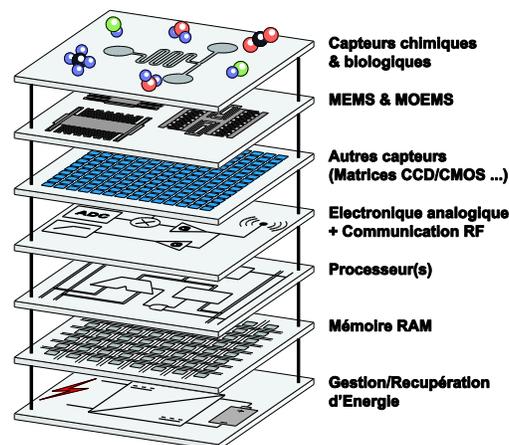


Figure 0.1 : Exemple de système où sont intégrés de manière verticale des substrats comportant des dispositifs MEMS/NEMS et de l'électronique de traitement associée

¹ MicroElectroMechanical Systems / NanoElectroMechanical Systems

Un des points clés de ces technologies d'intégration 3D est la maîtrise des procédés de collage ou de soudure de films et/ou de substrats. En effet, l'idée est de séparer la fabrication des différents composants de leur support de destination. Ainsi les composants sont élaborés via des technologies qui leur sont dédiées puis rassemblés sur un même support. Cela permet de s'affranchir des différentes incompatibilités présentées par les technologies d'élaboration des différents composants.

Dans cette optique, la stratégie de report de puce, plus communément appelée « pick and place », permet de réunir sur un même support des composants élaborés collectivement via des procédés de réalisations différents. Dans ce cadre, les composants usinés sont désolidarisés par découpe de leur support de fabrication afin d'être reportés sur leur support de destination. Cette technologie affiche une certaine maturité, toutefois, elle présente encore certaines limitations quant à la taille des puces et des connexions, et nécessite de trouver un compromis entre la vitesse et la précision de placement des puces.

Il existe une autre approche qui combine les avantages de l'intégration monolithique et de la stratégie de pick and place : les procédés de transfert. Cette technologie consiste à transférer les différents films de matériaux ou composants, d'un substrat dit donneur sur lequel ils ont été préalablement élaborés, vers un substrat cible comportant le système visé. La libération des composants est réalisable par amincissement et/ou gravure du substrat donneur, par l'utilisation d'une couche sacrificielle ou par rupture mécanique localisée. Une autre méthode de libération possible consiste à obtenir une faible énergie d'interface entre le film à transférer et le substrat donneur, combinée à une forte énergie d'interface entre le film et le système cible. L'enjeu est de maîtriser les différentes forces d'adhérence pour garantir la cohésion et la tenue des composants, durant leur procédé de fabrication, tout en permettant leur libération sur le substrat cible après assemblage.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR PNANO « Transfilm » regroupant trois partenaires académiques : l'Institut d'Electronique Fondamentale (Univ. Paris Sud), le Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface (ENSCP/UPMC) et le Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (Université Joseph Fourier - Grenoble), ainsi que deux partenaires industriels : la société KFM Technology et la société Nanoplas. Ces partenaires se sont réunis dans l'optique d'apporter des solutions quant à l'intégration hétérogène de micro/nanosystèmes par l'intermédiaire du transfert de films. Notre étude fait suite aux travaux de thèse de M. Sébastien Brault, encadré par Mme Elisabeth Dufour-Gergam, où un procédé de transfert de films a été développé pour l'encapsulation en films minces de microdispositifs. Celui-ci était basé sur l'utilisation de couches de faible adhésion de nature fluorocarbonée. Notre étude consistera en une meilleure compréhension des phénomènes physicochimiques impliqués dans les processus d'adhésion/adhérence des différents films. Dans l'optique de transférer diverses micro et nanostructures constituées de différents matériaux, il s'agira aussi d'optimiser les différentes étapes technologiques du procédé. De plus, il sera nécessaire de développer un procédé innovant pour le transfert de matériaux élaborés à hautes températures pour élargir le champ d'applications du procédé.

Le Chapitre 1 fera l'objet d'une étude bibliographique des procédés de transfert de films et de composants décrits dans la littérature. Il s'agira d'aborder les concepts et les méthodes directes généralement employées afin de transférer un film d'un substrat vers un autre. Ensuite, nous investiguerons l'étude de nouvelles techniques hybrides apparues pour l'intégration hétérogène et sélective de composants.

Le Chapitre 2, sera consacré au développement et à l'étude d'un procédé de transfert de films basé sur l'utilisation de couches à adhésion contrôlée. L'enjeu sera de développer un procédé permettant le transfert de films élaborés à basse comme à plus haute température.

Le Chapitre 3 sera dédié à la compréhension des phénomènes physicochimiques impliqués dans les processus d'adhésion/adhérence des différents films. Il s'agira de caractériser finement les couches à adhésion contrôlée avec des techniques d'inspection in-situ (Spectroscopie d'émission optique, Spectrométrie de masse, ...) combinées à des techniques d'inspection ex-situ (XPS, FTIR, AFM, ellipsométrie, mesure angle de contact ...). Dans un second temps, il sera nécessaire de caractériser l'adhérence des films par différents essais mécaniques. Finalement, nous nous intéresserons aux rendements du procédé de transfert de films développé dans le Chapitre 2.

Le Chapitre 4 s'attachera à exposer les diverses applications du procédé de transfert de films que nous avons développées. Il s'agira de démontrer l'aptitude du procédé à transférer de la plus simple structure à des systèmes plus complexes. De plus, nous nous attacherons à caractériser physiquement certaines structures transférées, notamment pour la mesure de pression. Nous finirons par évoquer l'implication de notre procédé au sein de notre équipe de recherche.

Chapitre 1 : Procédés de transfert de films

1. Introduction

Une technologie d'élaboration de micro et nanosystèmes idéale devrait permettre l'intégration de différents matériaux (magnétiques, piezoélectriques, polymères, élaborés à hautes températures, ...) et structures (composants optiques, mécaniques, optoélectroniques, ...) de nature fortement hétérogène dans le but d'obtenir des systèmes multifonctionnels complexes éventuellement encapsulés. Malheureusement, les technologies disponibles à l'heure actuelle (technologies MEMS silicium, polymère, CMOS, III-V, ...) sont élaborées via des procédés présentant certaines incompatibilités (budget thermique élevé, contraintes thermomécaniques, contaminations, phénomènes de diffusions, ...). Un moyen de contourner ces différents problèmes est de transférer les différents films de matériaux ou composants, d'un substrat dit donneur sur lequel ils ont été préalablement élaborés, vers un substrat cible comportant le système visé. Dans ce cas, les films ou structures sont réalisés au niveau du substrat donneur. Lors de l'assemblage, les deux substrats sont mis en contact intime, puis séparés, laissant ainsi les différents composants souhaités au niveau du substrat système sur lequel ils ont adhéré. Deux grandes familles de procédé ressortent de la littérature et sont présentés sur la Figure 1.1. Le transfert direct impliquant une seule étape d'assemblage et de séparation (Figure 1.1.a) et le transfert multiple (Figure 1.1.b), s'apparentant à la technologie de "pick and place", pouvant impliquer deux ou plusieurs étapes d'assemblage et de séparation.

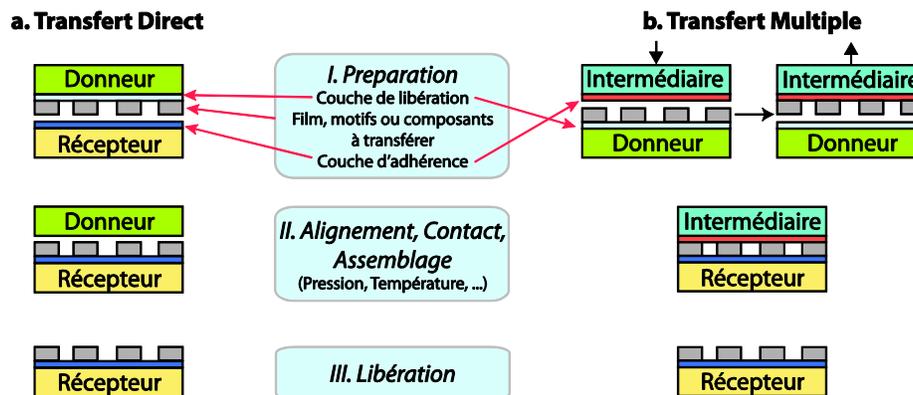


Figure 1.1 : Principe du transfert de films

L'étape la plus critique est la libération des films ou dispositifs (Figure 1.2). Celle-ci peut se réaliser par amincissement et/ou gravure du substrat donneur, par l'utilisation d'une couche sacrificielle ou par rupture mécanique localisée. Une autre méthode consiste à obtenir une faible énergie d'interface entre le film à transférer et le substrat donneur, combinée à une forte énergie d'interface entre le film et le système cible. La séparation est ainsi assurée par application d'une contrainte mécanique ou thermomécanique au système.

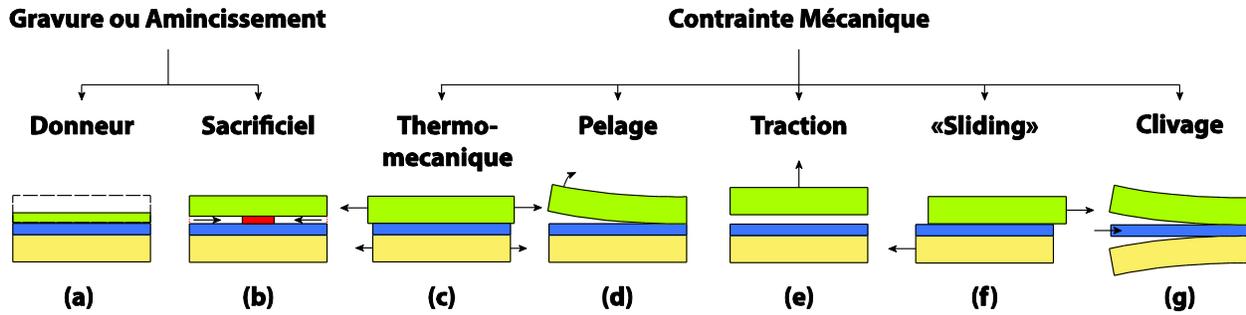


Figure 1.2 : Méthodes de séparation des substrats

Idéalement les interactions avec le substrat cible sont à minimiser notamment durant l'étape d'assemblage. Il conviendra donc de travailler à des températures relativement basses, sans exposer le substrat cible à des réactifs chimiques ou à des plasmas.

Une autre problématique réside dans le passage des connexions électriques entre les structures transférées et le système visé. Deux approches existent, la première consiste à établir les connexions lors de l'assemblage (« *via-first* ») et la seconde après séparation et transfert (« *via-last* ») [LAP 11]. Cet aspect ne sera pas étudié par la suite.

Ce chapitre recensera les procédés de transfert de films et de composants les plus employés. En vue du nombre de procédés et de stratégies d'intégration présents dans la littérature, nous ne pourrons pas établir l'état de l'art de manière exhaustive. Une première section traitera des méthodes directes généralement employées pour transférer un film d'un substrat vers un autre. Quant à la seconde section, elle s'attachera à étudier les nouvelles techniques hybrides apparues pour l'intégration hétérogène et sélective de composants.

2. Méthodes de transfert direct

2.1. Utilisation d'un substrat sacrificiel

Une première approche consiste à transférer des composants par élimination du substrat donneur. Dans ce cadre, le substrat donneur est aminci après assemblage jusqu'à atteindre une couche d'arrêt (Figure 1.3.c) sur laquelle les composants ou films ont été élaborés. L'amincissement peut s'effectuer à l'aide de techniques de gravure, de polissage ou encore par combinaison des deux. La couche d'arrêt est ensuite éliminée par gravure chimique ou plasma, libérant ainsi les dispositifs sur le substrat d'accueil (Figure 1.3.d).

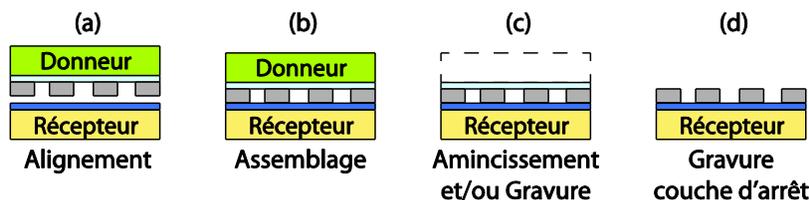
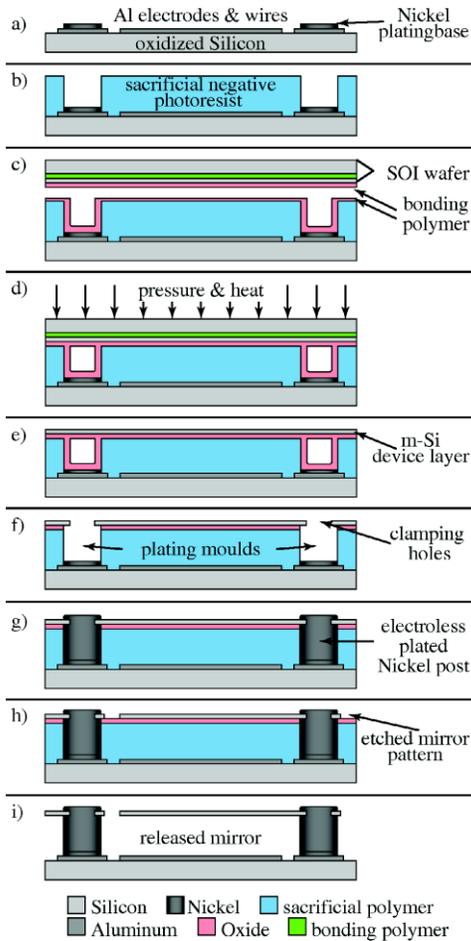


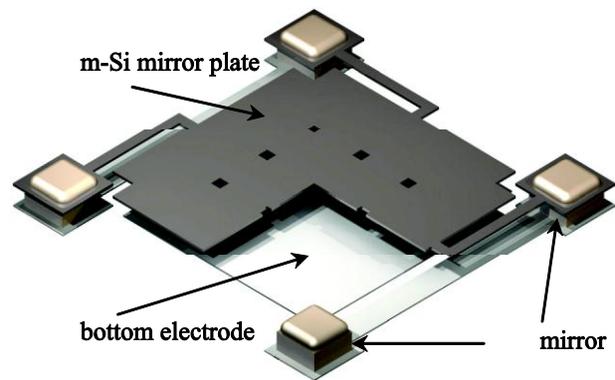
Figure 1.3 : Principe de l'élimination du substrat sacrificiel

Cette technologie, qualifiée de "transfer bonding" dans les travaux de Niklaus *et al.* [NIK 06], a été mis en œuvre afin de séparer la fabrication des systèmes MEMS du circuit VLSI² sur lequel ils sont intégrés. En utilisant des techniques d'assemblages mettant en jeu des polymères adhésifs (benzocyclobutène, polyimide, résine...) nécessitant des températures de polymérisation relativement faible, ces procédés sont rendus compatibles avec la technologie CMOS. Un des exemples les plus rapportés dans la littérature est l'intégration de micro-miroirs sur des substrats CMOS [BRY 03, LAP 09, NIK 03, NIK 06, SAH 10, ZIM 09]. Dans cette optique, Lapisa (Figure 1.4) propose de rapporter une couche de silicium monocristallin par soudure adhésive d'un substrat donneur SOI³ sur un substrat cible. Après assemblage, la partie inférieure du substrat donneur est gravée via un plasma de SF₆ jusqu'à atteindre la couche d'arrêt en silice qui sera ensuite éliminée par gravure dans une solution d'acide fluorhydrique. Ainsi, la couche supérieure du substrat donneur peut être structurée pour former les micro-miroirs et pour faciliter l'établissement des connexions électriques.

(a) Procédé de réalisation des micro-miroirs



(b) Vue schématique d'un micro-miroir



(c) Image MEB d'une matrice de micro-miroirs

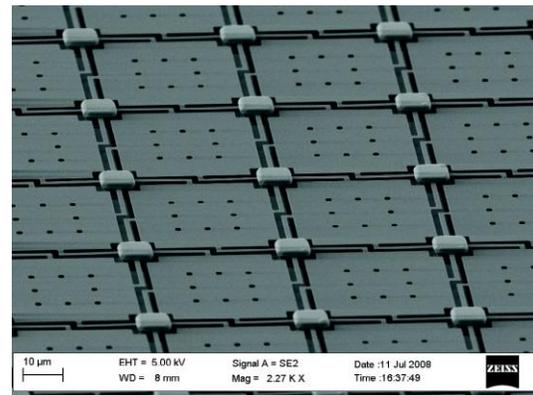


Figure 1.4: Intégration compatible CMOS de matrice de micro-miroir en m-Si⁴ [LAP 09]

² Very Large Scale Integrated circuit

³ Silicon On Insulator – Silicium sur isolant

⁴ Silicium monocristallin

Les supports hétérogènes, comme les substrats SOI, sont généralement impliqués comme substrat donneur dans les procédés de « *transfer bonding* ». En effet, la plupart des techniques de polissage ou de gravure plasma sont optimisées pour le silicium. De plus, la couche d'arrêt en silice du substrat SOI est facilement éliminée par gravure chimique ou plasma en milieu fluoré. Dans certains cas, notamment pour l'intégration de composants optiques, ces mêmes substrats SOI constituent le système cible comme guide d'onde par exemple [ROE 06]. D'autres supports présentant des couches d'arrêt polymères [SEO 06] ou métalliques sont rapportés dans la littérature.

<i>Substrat Donneur</i>	<i>Substrat Récepteur</i>	<i>Composant(s) Transféré(s)</i>	<i>Assemblage</i>	<i>Application</i>	<i>Références</i>
SOI	CMOS	m-Si	Soudure adhésive BCB ⁵	Fabrication compatible CMOS de micro-miroirs	[ZIM 09]
Arséniure de Gallium AsGa	Si	AsGa	Spin on glass	Intégration de composant optoélectronique sur circuit intégré	[GEO 02]
Phosphure d'indium InP	SOI	Matériaux III-V épitaxiés	Soudure directe ou adhésive BCB	Intégration de composant III-V sur guide d'onde SOI	[ROE 07]
SOI	CMOS	Matériaux haute température PZT	Soudure adhésive	Intégration de matériaux PZT ⁶ sur substrat RF et CMOS	[SAH 10]
SOI	Substrat VLSI	Membrane en Si	Soudure adhésive PI	Intégration de filtre RF multi-bandes sur CMOS	[MAT 10]
Si	Pyrex	Capot en BCB	Soudure adhésive BCB	Encapsulation de composant RF ⁷	[SEO 06]
Si	Pyrex	Matériaux PZT	Soudure adhésive PI	Réalisation de commutateurs MEMS RF	[GUE 10]

Tableau 1.1 : Transfert de films par l'intermédiaire d'un substrat sacrificiel

Cette méthode de transfert est prometteuse pour le mélange de nombreuses technologies comme l'expose, à travers de nombreux travaux, le Tableau 1.1. A titre d'exemple, l'intégration de matériaux dits hautes performances issus de la technologie III-V (InP, AsGa, ...), ou nécessitant des températures de recuit élevés (comme les matériaux piézoélectriques PZT), a été réalisée sur des substrats VLSI. L'utilisation de substrats sacrificiels est aussi impliquée pour la réalisation de

⁵ Benzocyclobutène

⁶ Lead Zirconate Titanate-Piezoelectric ceramic material – Matériaux céramiques piézoélectriques

⁷ Radiofréquence

substrats hétérogènes SOI notamment par l'intermédiaire des technologies, BGSOI⁸ et BESOI⁹ [LIN 10].

2.2. Utilisation d'une couche sacrificielle

Le transfert de composants ou films d'un substrat vers un autre peut s'effectuer par l'intermédiaire d'une couche sacrificielle. Cette approche s'apparente à celle décrite dans la section précédente mais se différencie par la technique de libération (Figure 1.1.b). En effet, les composants sont libérés du substrat donneur par gravure, par changement de phase ou par dégradation de la couche sacrificielle. Ces trois voies seront étudiées dans la suite de cette partie.

Dans la grande majorité des cas, la gravure de la couche sacrificielle se fait à l'aide d'une solution spécifique d'attaque chimique. Les couches polymères sont, par exemple, éliminées dans des bains d'acétone ou avec des plasmas d'oxygène. Les couches céramiques comme la silice sont quant à elles gravées en milieu fluoré (solution ou plasma). La gravure plasma permet de s'affranchir des phénomènes de collage (par effet capillaire) pouvant apparaître lors de la libération de structures suspendues avec des solutions chimiques. Le Tableau 1.2 présente différentes approches sur l'utilisation et la gravure des couches sacrificielles.

<i>Substrat Donneur</i>	<i>Substrat Récepteur</i>	<i>Composant(s) Transféré(s)</i>	<i>Couche Sacrificielle</i>	<i>Technique de gravure</i>	<i>Applications</i>
Si	Parylène	Parylène	Al	Dissolution anodique	Systèmes microfluidiques [ZIE 06]
Si	Si	Capot en SU8	SiO ₂	Gravure chimique BHF	Encapsulation de MEMS [KIM 07]
Si	Si	Poutres en Ni	Cu	Gravure chimique	Transfert de motifs métalliques [KAW 03]
PDMS	Fibre optique Microsphère	Au	Thiolène	Gravure plasma O ₂	Transfert de motifs nanométriques [SMY 09]
AsGa	Si, Verre, Polymère	AsGa	AsAl	Gravure chimique HF	Système photovoltaïque et optoélectronique [YOO10]
Si	Si	Capot en Si	Polymère	Dissolution acétone	Encapsulation de MEMS [PHO11]

Tableau 1.2 : Transfert de films par l'intermédiaire d'une couche sacrificielle

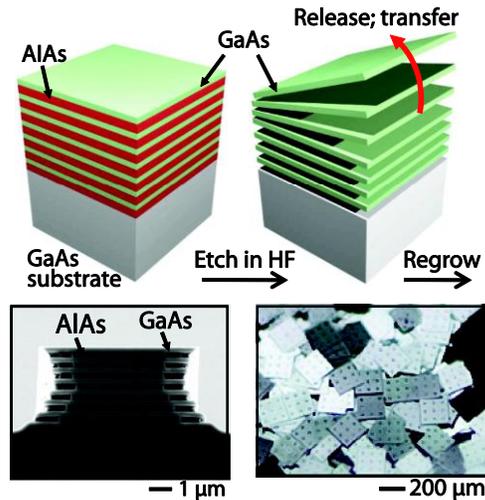
D'après le Tableau 1.2, les couches sacrificielles offrent des perspectives d'intégration à travers divers domaines comme la microfluidique, l'encapsulation, l'optoélectronique, ... Une étude récente menée par Yoon [YOO 10], exposée sur la Figure 1.5, présente une technique innovante

⁸ Bonded and Grinded back Silicon On Insulator

⁹ Bonded and Etched back Silicon On Insulator

pour l'intégration de matériaux épitaxiés sur différents supports. La libération de la couche sacrificielle AlAs (arséniure d'aluminium) s'effectue par gravure HF. Cette technique a notamment permis d'intégrer des cellules solaires en GaAs sur des substrats flexibles en polyéthylène téréphtalate (PET) (Figure 1.5).

(a) Principe de libération de l'empilement GaAs / AlAs



(b) Matrices de cellules solaires en GaAs sur PET

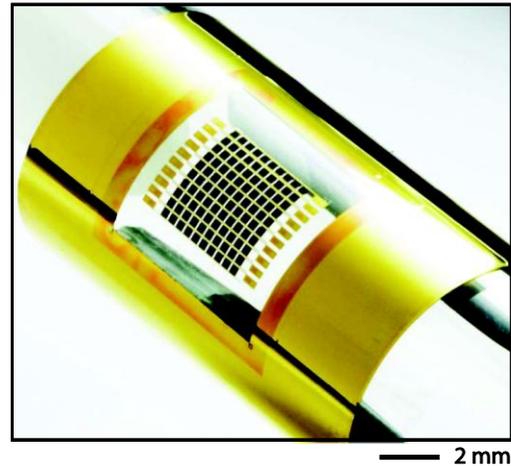


Figure 1.5 : Intégration de matériaux épitaxiés en AsGa sur différents supports [YOO 10]

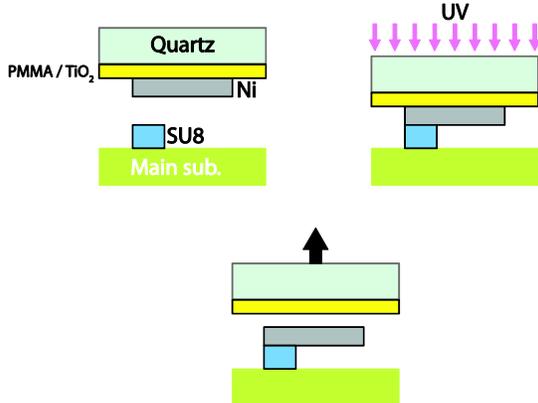
Une autre approche consiste à réduire l'adhésion des composants sur le substrat donneur par changement de phase de la couche sacrificielle. Dans ce cas, la couche est solide durant le procédé de fabrication pour garantir le bon maintien des composants lors des différentes étapes technologiques. Ensuite, le passage de l'état solide à un état liquide ou visqueux de la couche sacrificielle permet de libérer les composants sur le système visé. Des polymères thermoplastiques [JOU 03] sont communément impliqués. Contrairement aux polymères thermodurcissables, ceux-ci peuvent être remodelés ou refondus après polymérisation sous l'influence de la température [NIK 06]. Des études impliquant le changement d'état d'alliages métalliques à basse température sont aussi rapportées dans la littérature [WEL 05].

Une dernière méthode consiste à dégrader la couche sacrificielle par irradiation sous une source de rayonnement ultra-violet ou infra-rouge. Kawata *et al.* [KAW 07] proposent notamment d'employer un polymère photosensible aux ultra-violets : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Comme le présente la Figure 1.6.a, les microdispositifs sont réalisés sur une couche de PMMA. La contrainte mécanique nécessaire à la séparation des substrats est rendue très faible grâce à la dégradation du PMMA sous UV. Ce concept est ainsi viable pour le transfert de structures suspendues possédant des parties désolidarisées du substrat d'accueil comme des membranes, des poutres à encastrement simple ou double.

L'incorporation d'oxyde de titane au PMMA permet de réduire sensiblement le temps d'exposition comme le montre la Figure 1.6.b. Il est d'autant plus performant quand il est mélangé au PMMA sous forme de poudre plutôt qu'utiliser en couche homogène. Néanmoins le temps

d'exposition reste de plusieurs heures mais sa réduction est envisageable avec l'emploi de source plus puissante.

(a) Principe du procédé de transfert de micro-poutres [KAW 09]



(b) Dégradation du PMMA sous UV [KAW 08]

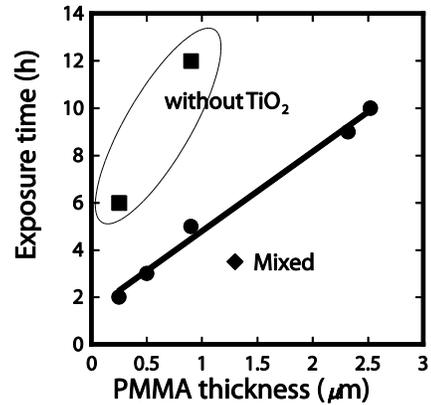


Figure 1.6 : Procédé de transfert de micro-poutres par dégradation d'une couche de PMMA/TiO₂ sous UV

Les techniques d'irradiation nécessitent d'utiliser des substrats transparents ou faiblement absorbant à la longueur d'onde utilisée. Plus récemment, Guerre *et al.* [GUE 10] proposent une alternative par ablation laser d'une couche sacrificielle constituée de polyimide (PI) pour la distribution sélective de microdispositifs. Cette approche sera détaillée dans la section 2 de ce chapitre.

2.3. Libération par rupture mécanique

Les composants ou films peuvent être transférés par fracture ou rupture de la couche où ils ont été élaborés. Dans ce cas, il est nécessaire de minimiser la force de fracture dans le but de garantir une bonne cohésion des composants.

Cette technique est de nos jours largement impliquée à travers les technologies Smart Cut, SIMOX¹⁰, Eltran¹¹ ou NanoCleave utilisée pour la fabrication de substrats hétérogènes. L'émergence de ces technologies découle de l'intérêt porté sur les substrats hétérogènes (SOI, GeOI, Si/SiC, SiGe/Si, ...) pour leur application en électronique rapide et/ou de faible consommation. A titre d'exemple, les wafers SOI suscitent un grand intérêt de par leurs performances (vitesses élevées, faible puissance, faible courant de fuite, résistant à des budgets thermiques et radiatifs élevés). Ils procurent un large panel d'applications dans les MEMS, la microélectronique de puissance, le photovoltaïque, les microprocesseurs et les mémoires.

Le procédé Smartcut est basé sur la réduction de la force de fracture par implantation ionique. En implantant des ions d'hydrogène dans un substrat de silicium, il est possible de modifier de manière significative son réseau cristallin afin de créer une distribution discontinue de

¹⁰ Separation by IMplantation of OXYgen – Séparation par implémentation d'oxygène

¹¹ Epitaxial Layer TRANSfer

« cloques », qui après élévation de la température, génèreront une propagation de fissure due à une rupture dans la structure cristallographique du matériau [VAR 97].

Le procédé Smart Cut [BRU 97] consiste en 4 étapes (Figure 1.7) :

- Etape 1 : La face supérieure du substrat dit donneur est recouverte par une couche d'oxyde thermique de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Ce film d'oxyde constituera le futur oxyde enterré. Une implantation d'ions hydrogène (avec une dose de l'ordre de 2 à $10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et une énergie modulable selon l'épaisseur du film de silicium escomptée) est réalisée à travers cette couche diélectrique à une température comprise entre 225 et 300 °C.
- Etape 2 : Après une procédure de nettoyage standard, les substrats donneur et récepteur sont assemblés par soudure directe hydrophile à température ambiante (liaisons de type van der Waals). L'assemblage est contrôlé par inspection infra-rouge pour s'assurer du contact intime des deux substrats.
- Etape 3 : Un cycle de traitement thermique constitué de deux phases est ensuite appliqué. Lors de la première phase entre 400 et 600 °C, le substrat donneur se sépare en 2 parties distinctes. Une fine couche de silicium monocristallin reste soudée au substrat récepteur. L'autre partie du substrat donneur peut être recyclée et réintroduite pour subir à nouveau les étapes 1 et 2. La séparation se produit sous l'effet d'une rupture dans la structure cristallographique du matériau. Celle-ci est liée à la diffusion de l'hydrogène atomique pour former de l'hydrogène moléculaire dans les microcavités [LYE 02]. La seconde partie du traitement thermique consiste en une phase à 1100 °C pour renforcer les liaisons chimiques (liaisons covalentes) de l'assemblage.
- Etape 4 : La partie supérieure du nouveau substrat est ensuite polie par un procédé de polissage mécano-chimique (CMP) afin de gommer la rugosité résiduelle caractéristique du plan de séparation.

La fracture, due à l'implantation ionique d'hydrogène, peut ainsi intervenir dans de nombreux matériaux semi-conducteurs comme le Si, SiGe, SiC, GaAs, InP, ou encore le Ge [LYE 02, MOR 03]. La technologie SIMOX est basée sur le même principe mais repose sur l'implantation ionique d'oxygène.

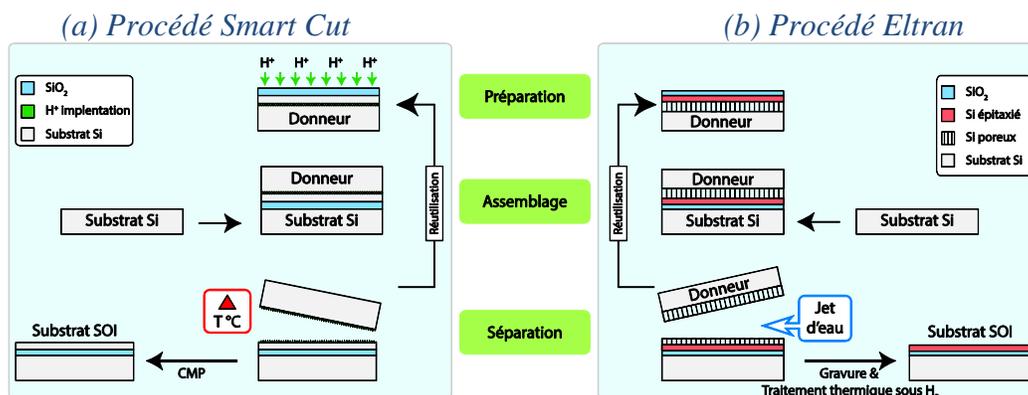


Figure 1.7 : Réalisation de substrats hétérogènes [LYE 02]

Tout comme l'implantation ionique, l'utilisation d'un matériau poreux peut conduire à la réduction de la force de fracture d'un matériau. Le procédé Eltran, présenté sur la Figure 1.7 est basé sur ce phénomène. L'anodisation du silicium par passage d'un courant électrique dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'éthanol conduit à la formation d'un matériau constitué de pores microscopiques : le silicium poreux. La porosité peut être ajustée avec la densité de courant appliquée. Il est donc possible d'obtenir des structures multicouches pour créer une interface entre deux couches de silicium poreux et donc faciliter la fracture. Comme le montre la Figure 1.8, le module de Young du silicium décroît quand sa porosité augmente [JOS 10].

Après la formation du silicium poreux, un traitement thermique sous atmosphère hydrogénée permet de boucher les pores en surface afin de déposer une couche fine de silicium monocristallin par épitaxie. Le substrat donneur, dont la couche de silicium épitaxié a été préalablement oxydée, est mis en contact avec un substrat de silicium à température ambiante menant à la formation de liaisons van der Waals. L'assemblage est ensuite porté à haute température afin de former des liaisons covalentes entre les deux substrats. La séparation s'effectue au niveau de l'interface entre les deux couches de silicium poreux par l'intermédiaire d'une découpe par jet d'eau haute pression (20-60 MPa). Pour finir, le silicium poreux restant est ensuite gravé dans un mélange HF/H₂O₂/H₂O et la surface du substrat est lissée par un traitement thermique sous hydrogène.

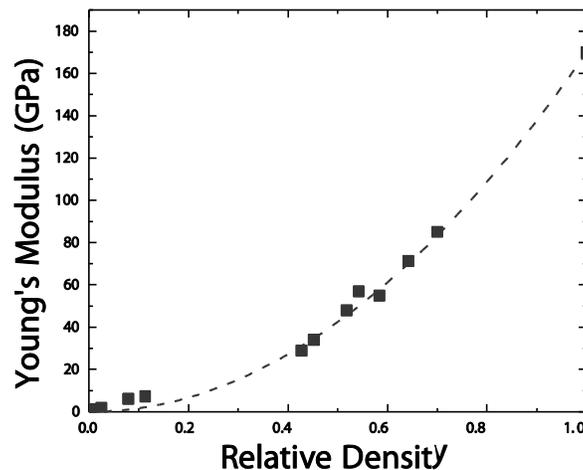


Figure 1.8 : Variation du module de Young en fonction de la porosité du silicium poreux [Jos10]

Les procédés impliquant la fracture de couches minces sont utiles pour la formation de substrats hétérogènes [MOU 10] mais peu d'études utilisent ces techniques pour le transfert de composants actifs. Le transfert de structures, d'un substrat donneur vers un substrat cible, peut être réalisé par rupture mécanique de points d'ancrage de faibles dimensions maintenant les composants comme le montre la Figure 1.9. Dans ce cadre, la structure et la géométrie des points restent essentielles, ceux-ci doivent être capables de maintenir la structure à libérer durant le procédé de fabrication tout en étant assez fragile pour permettre sa libération. Cette technique a beaucoup été utilisée pour le packaging de composants [CHE 02, PAN 07, MAH 99, CHU 03]. Certains

travaux rapportent le transfert de composants actifs comme des micro-relais RF sur des substrats CPW¹² en quartz [MIL 00].

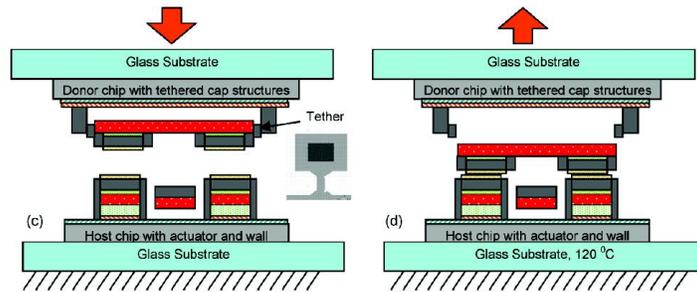


Figure 1.9 : Encapsulation de MEMS par transfert de films via une rupture mécanique localisée [PAN 07]

Plus récemment, Logeeswaran *et al.* [LOG 10] proposent d'intégrer des matrices de micro-piliers de silicium dans des supports flexibles. Comme le présente la Figure 1.10 des micro-piliers en silicium sont réalisés par gravure profonde DRIE¹³. Les piliers sont ensuite incorporés dans un polymère (PDMS, PMMA, KMPR) par l'application d'une pression combinée à un traitement thermique. L'application d'une contrainte en cisaillement permet de casser la base des piliers pour les intégrer au substrat polymère flexible. Ce procédé est prometteur de par son faible budget thermique et est d'un grand intérêt pour l'électronique sur supports flexibles.

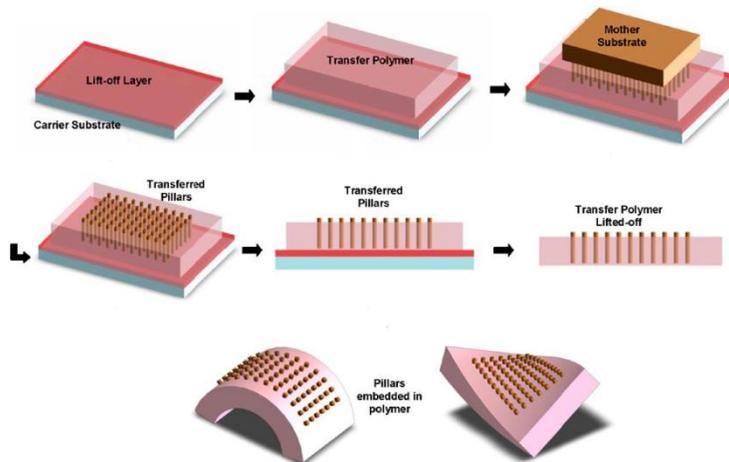


Figure 1.10 : Procédé d'intégration de micro-piliers en silicium dans des substrats flexibles [LOG 10]

2.4. Utilisation de surfaces à faible adhésion : Ingénierie de l'adhérence

L'ingénierie de l'adhérence consiste à obtenir une adhésion des composants sur le substrat donneur plus faible que sur le substrat récepteur. Cette différence d'énergie d'adhérence permet de transférer les composants d'un substrat à faible énergie de surface vers un autre à plus forte

¹² CoPlanar Waveguides

¹³ Deep Reactive Ion Etching

énergie de surface. Généralement, l'application de contraintes mécaniques facilite la séparation par propagation de fissure à l'interface. Si la force nécessaire à la séparation est trop importante des ruptures cohésives (Figure 1.11) peuvent apparaître et ainsi endommager les films ou composants à transférer. Le challenge consiste à réduire la force de séparation des substrats par l'utilisation de surfactant ou de couches à faible énergie de surface tout en renforçant l'adhérence des motifs sur le substrat d'accueil par des techniques de soudures directes, adhésives ou plasma. La théorie sur les phénomènes d'adhésion et d'adhérence ainsi que les techniques de mesures seront étudiées plus en détails dans la section 4 du Chapitre 3.

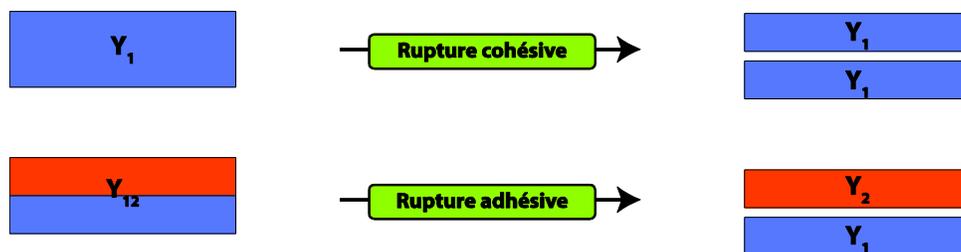


Figure 1.11 : Principe des ruptures cohésives et adhésives

L'utilisation de couches auto-assemblées SAM¹⁴ est très répandue puisque celles-ci permettent de modifier les propriétés physico-chimiques de surface d'un matériau. L'auto-assemblage regroupe l'ensemble des phénomènes par lesquels des molécules, ou structures chimiques relativement simples, forment des arrangements à plus grande échelle. Dans le cas des SAM, des couches moléculaires organisées se forment spontanément à partir de molécules comportant trois parties : un groupement de tête, une chaîne principale et une terminaison. Les SAM se déposent par voie liquide ou vapeur menant à des couches de faibles épaisseurs (1 à 3 nm), à faible coefficient de frottement, et assurant une fixation forte sur le substrat (liaisons covalentes). De plus, leurs propriétés restent modulables avec l'ajustement des conditions de dépôt [WU 07].

D'abord utilisées comme agent anti-adhérent pour allonger la durée de vie des moules issus de la technologie de « *nanoimprint* » [PAR 04, WU 07], les couches SAM se sont révélées très intéressantes comme couche de libération dans les procédés de transfert d'encre, de métaux et de composants. Deux grandes familles de SAM sont généralement employées pour les procédés de transfert de films : les SAM à base de thiols ou de silanes.

Les thiols se fixent sur certains métaux (Au, Ag, Cu, Pd) grâce à l'affinité de leurs groupements sulfurés S-H avec ces métaux (liaisons semi-covalentes) et confèrent au matériau une forte énergie de surface (hydrophile). Les SAM à base de silanes se fixent relativement bien au silicium pour laisser en surface une couche à faible énergie de surface (hydrophobes).

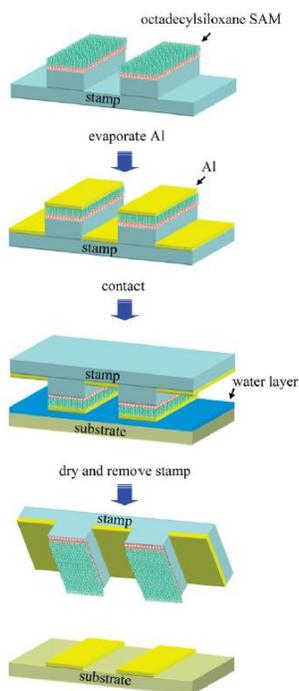
Les SAM à base de silanes sont généralement employées pour réduire l'adhérence de métaux sur les substrats de silicium en vue de leur transfert. L'adhérence des motifs métalliques sur le substrat cible est assurée via divers techniques comme l'utilisation de polymères adhésifs comme le PMMA [LEE 08] ou par des traitements de surface spécifiques (UVO, plasma, ...). Che [CHE

¹⁴ Self-Assembled Monolayers

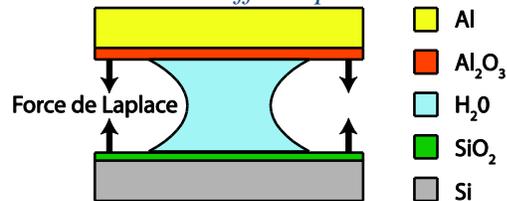
07] propose notamment de promouvoir l'adhérence des motifs métalliques par irradiation via un laser IR à travers le substrat récepteur en silicium. L'irradiation permet une élévation locale de température menant à la fonte du métal et à la création d'une nouvelle interface solide. Kim [KIM 05] propose même de jouer sur l'affinité des SAM avec différents matériaux pour s'en servir à la fois comme couche de faible adhésion ainsi qu'en couche adhésive. Dans cette optique, le substrat donneur est traité avec une SAM à base de silane (hydrophobe) alors que les motifs métalliques (Au, Cu) sont traités avec une SAM à base de thiols (alkanethiol) qui permettra de renforcer leur adhérence sur le substrat récepteur en PDMS. Ainsi l'énergie d'interface métal/PDMS sera plus importante que l'énergie d'interface métal/substrat au niveau du substrat donneur.

Lee *et al.* [LEE 07] (Figure 1.12.a) proposent toujours d'utiliser une couche SAM afin de réduire l'adhérence de motifs en aluminium sur un substrat en silicium et d'assurer l'adhérence des motifs sur le substrat d'accueil par effet capillaire. Dans ce cadre, le substrat récepteur en silicium est recouvert d'une couche d'eau avant assemblage. La surface de l'aluminium, s'étant oxydée à l'air, présente une grande énergie de surface, tout comme, la surface du silicium qui a été préalablement oxydée par voie chimique. L'évaporation progressive de l'eau mène ainsi au contact intime des deux surfaces grâce aux forces capillaires attractives entre les deux surfaces hydrophiles (Figure 1.12.b). Après évaporation totale, des liaisons covalentes se créent par l'intermédiaire des phénomènes de « *solid-bond* » ou de « *bridges* » [LEE 07].

(a) Etapes technologiques du procédé



(b) Mise en contact intime des surfaces par effet capillaire



(c) Images MEB de motifs en Al transférés sur un substrat Si

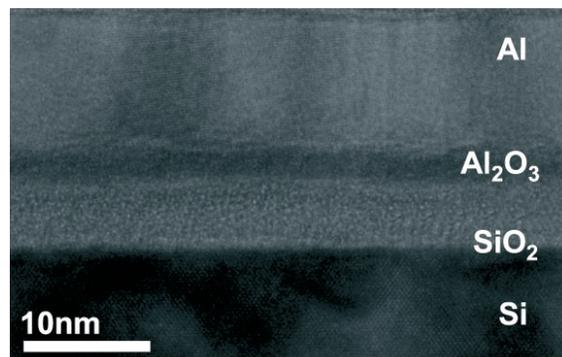


Figure 1.12 : Procédé de transfert de structures en aluminium par l'intermédiaire d'une SAM à base d'octadecylsiloxane

L'utilisation de SAM n'est pas toujours requise pour modifier la chimie de surface d'un support notamment dans le cas de matériaux naturellement hydrophobes comme le PDMS. Loo *et al.* [LOO 02] ont par exemple démontré qu'il était possible d'utiliser les propriétés anti-adhérente du PDMS pour transférer des métaux (Au, Al) sur des supports rigides comme souples. Pour certaines applications, le PDMS doit être modifié. A titre d'exemple Kim *et al.* [KIM 08] proposent de traiter du PDMS avec une couche de parylène qui est considérée comme couche anti-adhésive pour des boîtes quantiques.

La dernière méthode exposée dans cette partie consiste à employer des couches métalliques oxydées comme couche de libération. Unno *et al.* [UNN 09] et Taniguchi *et al.* [TAN 09] ont démontré l'intérêt d'utiliser une couche de chrome oxydée à l'air pour transférer des motifs en or sur des substrats PET pour la réalisation d'électrodes submicroniques. Pan [PAN 04] quant à lui emploie une couche de nickel oxydé pour réduire l'adhérence d'un film de nickel sur un substrat donneur et ainsi permettre l'encapsulation de MEMS via différentes soudures adhésives (SU8, résine positive et négative, ...).

3. Procédés de transferts multiples

3.1. Transfert par report de composants

Ces dernières années les techniques de transfert se sont diversifiées s'inspirant des principes exposés dans la section précédente, pour répondre à la demande croissante d'intégration. Ainsi le panel de matériaux, de structures, de technologies s'est élargi considérablement. Les procédés de transfert multiples apportent de nouvelles possibilités comme l'usinage à la fois de la face avant mais aussi de la face arrière des composants. Dans cette partie nous nous intéresserons principalement au transfert de composants.

Le procédé de transfert multiple présentée sur la Figure 1.1.b, s'apparentant à la technologie de "pick and place", peuvent être qualifiés de « *transfer printing* » (TP). Les procédés de TP sont d'abord apparus pour le transfert d'encres [CHA 09] ou des motifs métalliques nécessaires au développement de nouvelles techniques de lithographie et d'impression. Plus récemment, cette technique a été adaptée par l'équipe de recherche du professeur John Rogers à l'université de l'Illinois pour le transfert de composants à travers diverses applications dans le domaine des semi-conducteurs. Les procédés TP requièrent généralement trois éléments : un tampon élastomère, un substrat source possédant les composants à transférer et un substrat cible comportant le système visé.

Pour les procédés de TP, les composants sont transférés du substrat source vers le substrat tampon où ils peuvent y subir des étapes technologiques complémentaires pour être finalement reportés vers le système cible. Les techniques de transfert présentées dans la section précédente sont généralement impliquées pour libérer les structures du substrat source vers le tampon.

L'utilisation majoritaire de tampons en PDMS découle des propriétés physico-chimiques de ce matériau. Effectivement, le PDMS est un polymère transparent de la famille des élastomères qui

possède une réponse élastique jusqu'à 100 % ou plus de son élongation, un module de Young moyen (4 à 20 MPa) et une excellente réponse à la fatigue [CHO 03]. De plus, ces propriétés restent modulables avec les conditions d'élaboration de l'élastomère. De par ces propriétés, le PDMS permet de garantir un contact intime et d'assurer une bonne adhérence avec les composants qui est dominée par des interactions de type van der Waals. La réponse élastique du PDMS permet de séparer les composants du substrat source par pelage, comme le montre la Figure 1.13, où Bower *et al.* [BOW 09] proposent de reporter des puces en silicium sur des substrats de verre avec un rendement de 99.5 % et une précision de 5 μm . Ici, le substrat source est un substrat SOI, les puces sont libérés du substrat par élimination de la couche d'oxyde mais restent maintenues par de faibles points d'ancrage mécanique. Ces bras sont étudiés pour casser ou cliver de manière nette, lors du pelage avec le tampon de PDMS. Des procédés adoptant des stratégies similaires ont été développés pour d'autres matériaux comme l'AsGa ou le GaN pour l'intégration de cellules solaires (GaInAs/GaAs) par exemple [BUR 10].

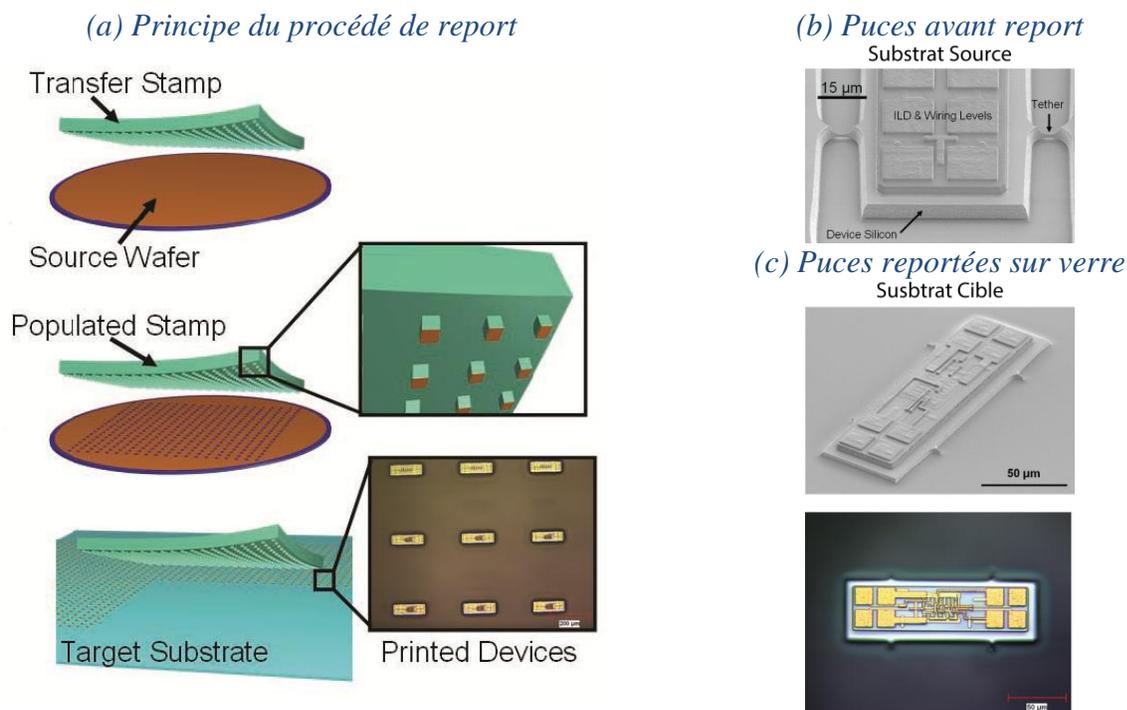


Figure 1.13 : Report de puces en silicium sur verre [BOW 09]

Meitl *et al.* [MEI 06] ont montré que ces procédés de transfert printing sont basés sur le contrôle de la cinétique de pelage. Il a démontré que l'adhérence entre l'élastomère et l'objet solide est sensible à la vitesse de pelage. Comme le présente la Figure 1.14.b lorsque la vitesse de pelage est grande (typiquement $\sim 10 \text{ cm.s}^{-1}$ ou plus) les composants adhèrent préférentiellement au tampon ce qui permet de les détacher du substrat source. Le tampon est ensuite mis en contact avec le système visé. Pour relâcher les composants, il est nécessaire de retirer le tampon avec de faibles vitesses (1 mm.s^{-1} ou inférieure) pour privilégier l'adhérence des motifs sur le substrat cible plutôt que sur le substrat polymère. Ce phénomène découle du comportement viscoélastique

de l'élastomère. En conclusion, l'énergie d'interface composant-PDMS est supérieure à celle de l'interface composant-substrat source lorsque que la vitesse de pelage est élevée et inversement.

A contrario l'énergie de séparation des composants du substrat source est insensible à la vitesse de pelage. En effet, dans le cas de composants réalisés sur SOI les bras cassent non pas au pelage mais lorsque le tampon et le substrat source sont mis en contact intime par pression [ONO 07, IWA 08].

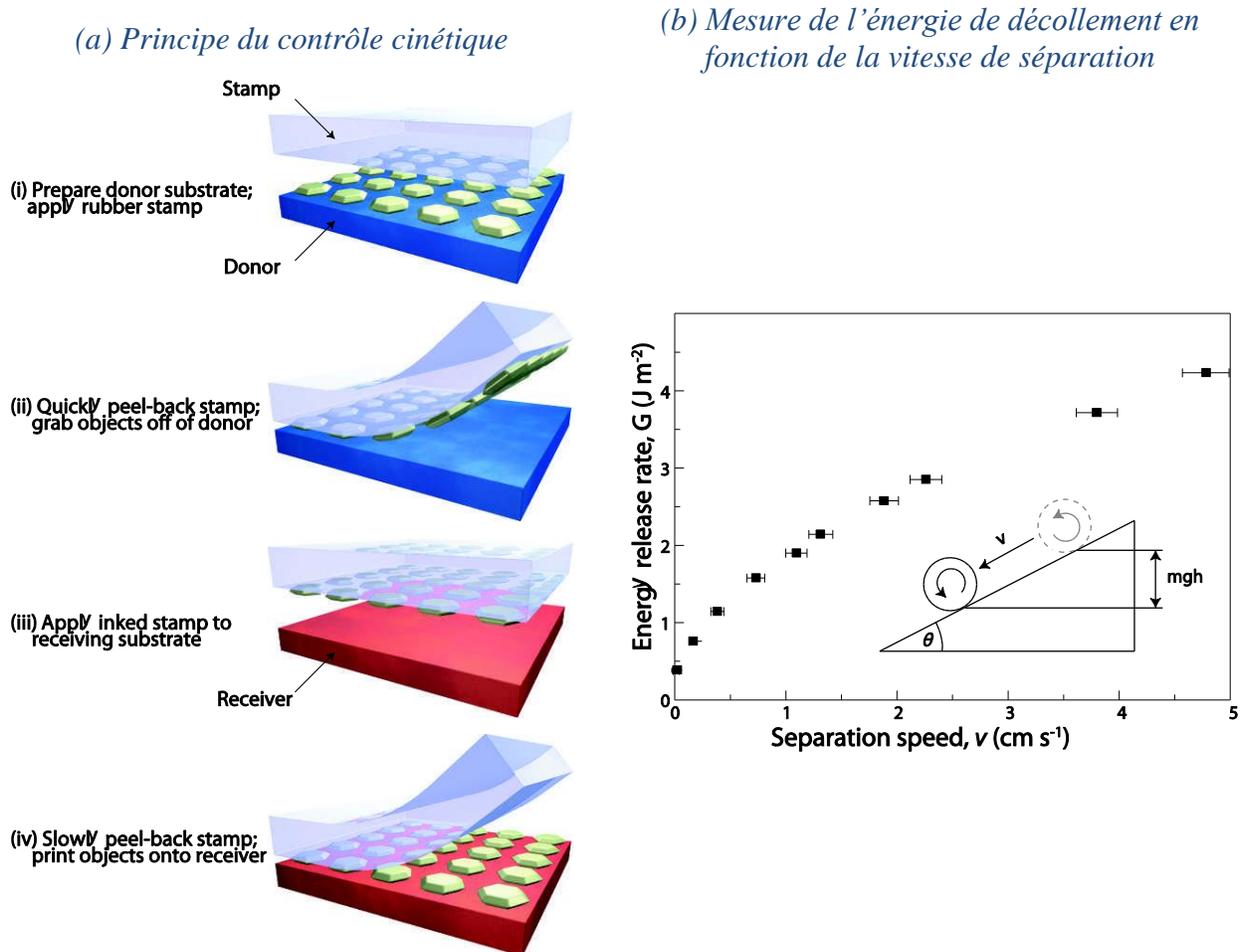


Figure 1.14 : Transfert d'objet par contrôle cinétique du décollement par l'intermédiaire de tampons élastomères [MEI 06]

A travers cette étude, Meitl *et al.* ont montré qu'il est possible de transférer une grande variété d'objets de tailles, de formes et de natures différentes sur divers supports sans traitements de surface spécifiques.

En association avec la gestion de la cinétique de pelage, il est possible de diminuer l'adhérence des composants sur le tampon lors de leur transfert sur le substrat cible tout en conservant une adhérence suffisante pour les séparer du substrat source. Kim [KIM 10] et Keum [KEU 12] propose de structurer des élastomères avec de fines pyramides comme le montre la Figure 1.15. Ainsi lors du contact, les pointes s'écrasent pour optimiser la surface de contact avec l'objet

(Figure 1.15.a) dans l'optique d'obtenir une adhérence suffisante pour arracher les composants du substrat source. Les pointes reviennent ensuite à leur géométrie initiale (Figure 1.15.b) pour permettre cette fois de minimiser la surface de contact et ainsi l'énergie d'adhérence entre les composants et le tampon.

(a) Transfert de motifs du substrat source vers le substrat élastomère

(b) Transfert des motifs du substrat élastomère vers le substrat cible

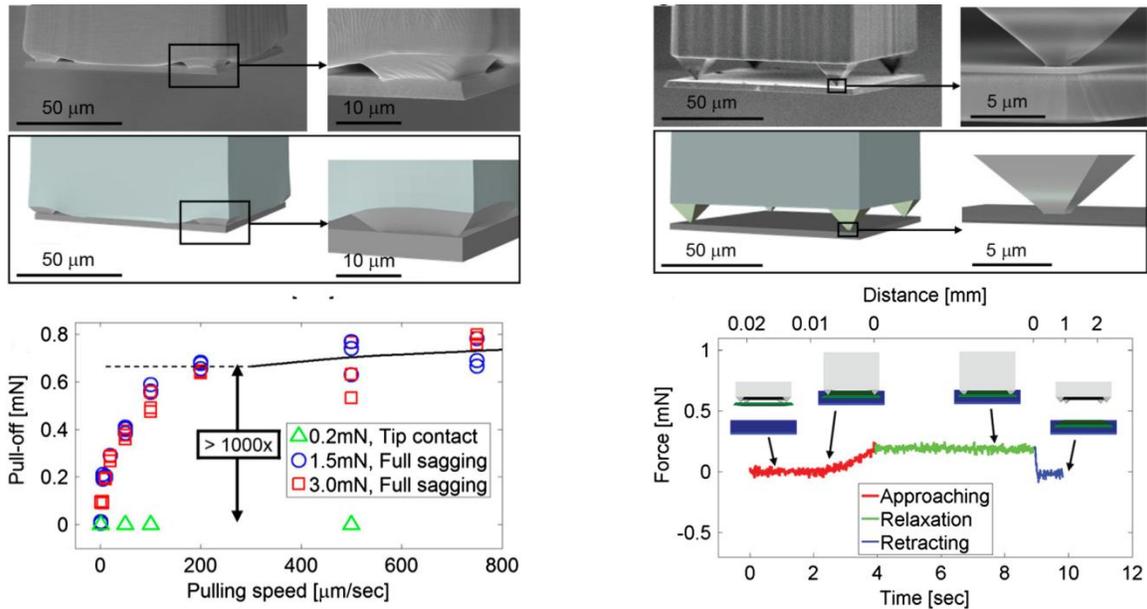


Figure 1.15 : Tampons élastomères microstructurés à adhésion réversible [KIM 10]

Les procédés de TP permettent de transférer divers matériaux (Si, GaN, GaAs, mica, graphene, silica, InP, ...) sous différentes formes plus ou moins complexes (lignes, membranes, ponts, ...) avec des dimensions de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique. En effet, le transfert de composant submicronique ($0.3 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$) en silicium reportés sur InP [MEI 06] suggère que cette technologie peut être appliquée au niveau du composant mais aussi pour des objets de plus petites tailles. A plus grande échelle ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$) le transfert de composant avec électronique intégré est aussi possible. Cependant le rendement de transfert observé pour des grands objets est généralement plus faible que pour des petits objets. Ce phénomène est lié à la présence d'aspérité ou de contaminations sur l'objet ou les substrats qui peuvent compromettre le transfert.

Un nouveau challenge rendu possible grâce à la technologie TP est le transfert de composants ou matériaux sur des substrats non-planaires comme des cylindres ou des lentilles optiques. Ainsi des structures en silicium et des cellules solaires ont été reportées sur des surfaces curvilignes (Figure 1.16) par roulement d'un substrat cylindrique ou par pression d'un substrat sphérique contre un tampon en PDMS possédant les composants à transférer.

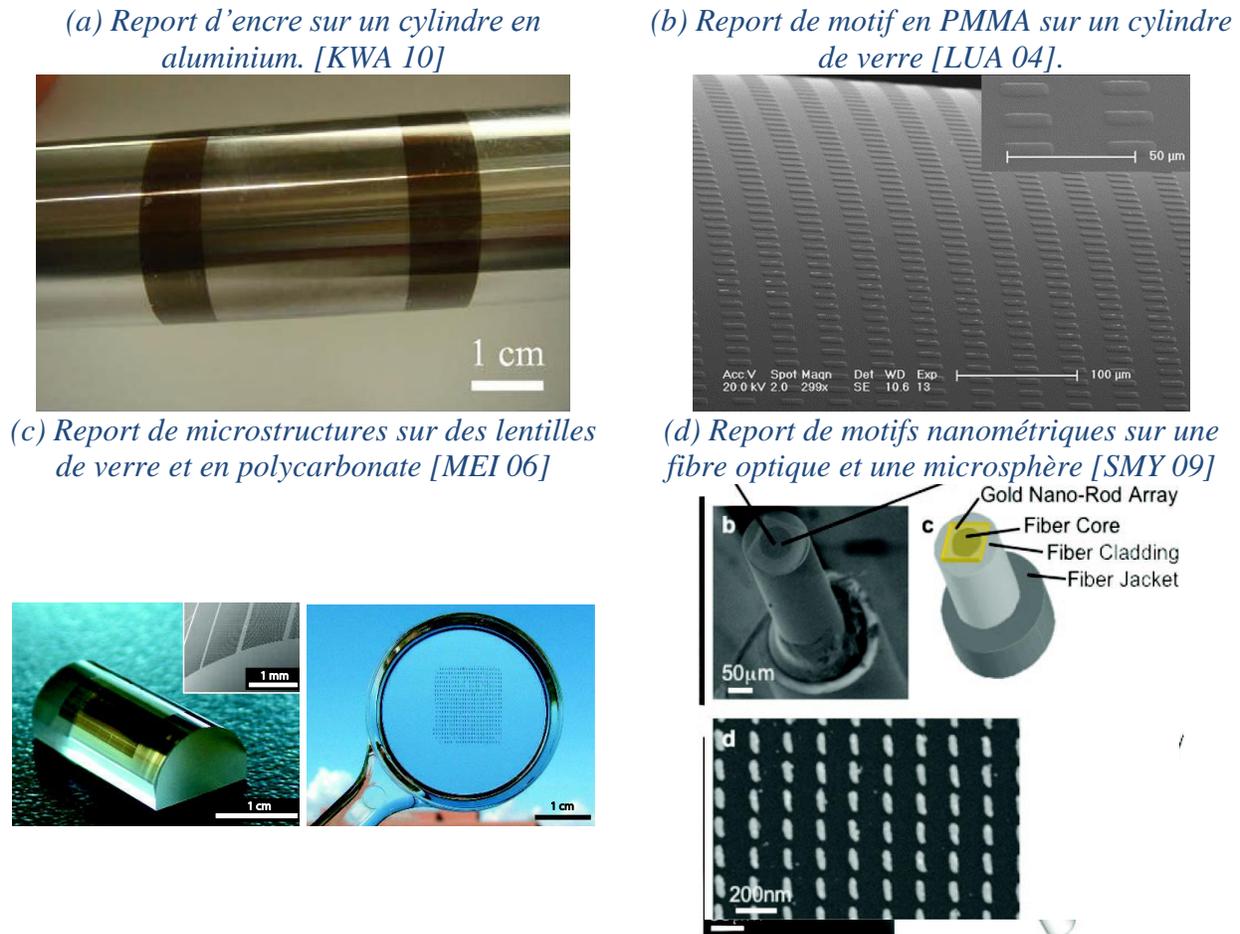
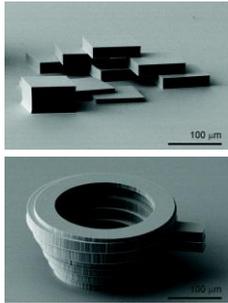


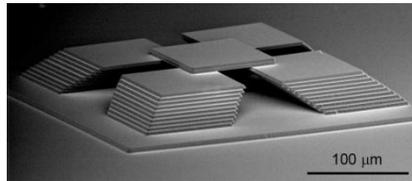
Figure 1.16 : Transfert de diverses structures sur des supports curvilignes

Les procédés de TP sont attractifs pour la réalisation d'objet en trois dimensions. Onoe *et al.* [ONO 07] ont développé une technique pour l'empilement hétérogène de composants en silicium de géométrie et épaisseurs différentes (Figure 1.17.c). Les structures sont libérées d'un substrat SOI par pelage d'un tampon en PDMS. L'adhérence des motifs de Si sur le substrat cible en Si est renforcée par un traitement plasma préalable en milieu oxygéné. L'utilisation de tampon élastomère donc flexible a nécessité le développement de nouvelles techniques d'alignement spécifiques. D'autres travaux reportent l'empilement de structures comme le présente la Figure 1.17. Les démonstrateurs ne se limitent pas à de simples objets empilés. En effet, les procédés de TP peuvent servir à faire des structures plus complexes et fonctionnelles (Figure 1.17.d et e).

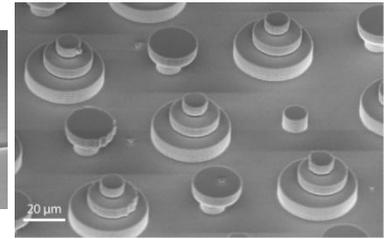
(a) Empilement de structures en silicium [KEU 12]



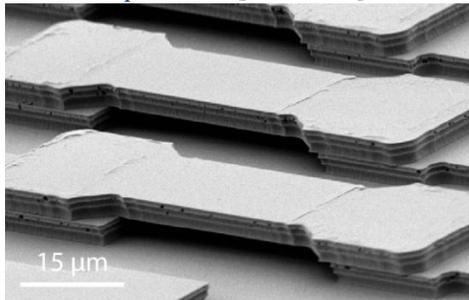
(b) Empilement de structures en silicium [KIM 10]



(c) [ONO 07]



(d) Réalisation de structures suspendues [ONO 07]



(e) Réalisation de structures MEMS complexes [IWA 08]

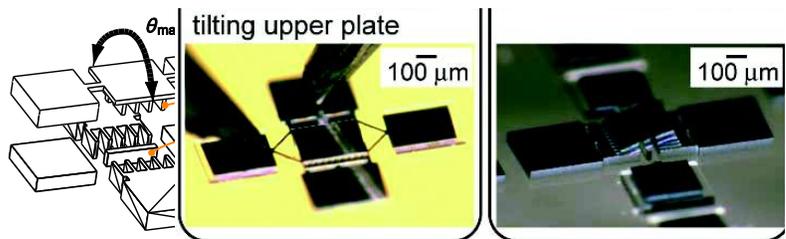


Figure 1.17 : Empilements de structures pour la réalisation d'objets en trois dimensions.

Une nouvelle approche rend les procédés de TP attractif pour la réalisation d'objet 3D. Zhao [ZHA 09] propose de réaliser des objets polymères métallisés par moulage. Dans un premier temps, un tampon de PDMS structuré et métallisé (Figure 1.18) est mis en contact avec un substrat à forte énergie de surface comme du silicium recouvert de polyuréthane. Après un traitement thermique adapté, le tampon est séparé par pelage laissant les parties métalliques supérieures sur le substrat de silicium tout en conservant ses flancs métallisés. Ensuite un polymère (thermoplastique, PU, biodégradable, photosensible, ...) est moulé dans le tampon de PDMS. Après solidification, le polymère est démoulé pour obtenir une structure 3D métallisée. Xue [XUE 08, XUE 09] dans la même optique a démontré l'utilité de cette technique de « pré-transfert » pour la réalisation de motifs nanométriques en or (nanoparticules et lignes). En effet, un tampon de PDMS structuré et métallisé est dans un premier temps mis en contact avec un wafer de Si traité avec une SAM avec des groupements sulfures présentant une bonne adhérence avec l'or. Ainsi les parties supérieures sont transférées laissant seulement les fines parties métalliques (10-20 nm) sur les flancs. Un second transfert sur un substrat de silicium traité permet de transférer les flancs très fins. Cette technique est intéressante pour la réalisation de nanofils, de nanocomposants, et pour la croissance de nanofils ou de nanotubes par procédé VLS¹⁵.

¹⁵ Vapeur-Liquide-Solide

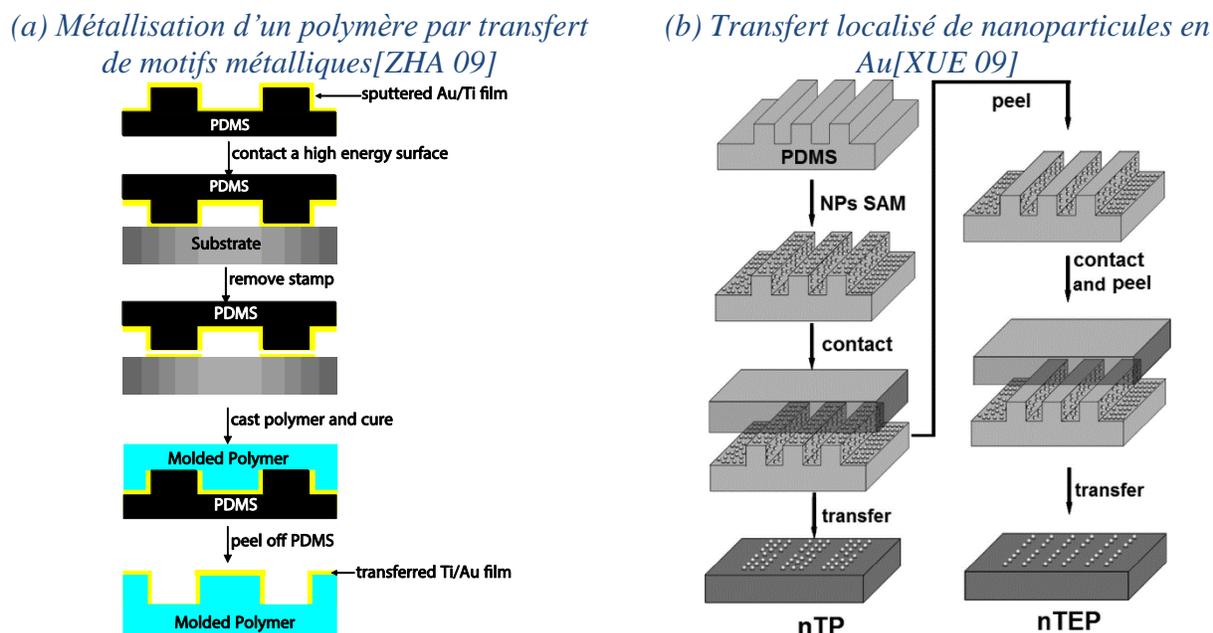


Figure 1.18 : Procédés de transfert pour la réalisation de motifs à l'échelle nanométrique

Plus récemment l'équipe d'Onoe [ONO 09] propose un procédé innovant et jouant sur l'ingénierie de l'adhérence impliquant plusieurs transferts pour intégrer et connecter des réseaux de LED inorganiques sur des supports flexibles (application aux afficheurs multicolores). Le procédé proposé est contrôlé par le changement de phase d'un alliage à faible point de fusion LMPS («Low Melting Point Solder») et d'une couche de polyéthylène glycol PEG. Le LMPS et le PEG sont solides à température ambiante mais passent à l'état liquide à 46 °C et 47 °C respectivement. La connexion électrique entre les LED et le substrat flexible est établie par un procédé d'auto-alignement. Les 4 étapes principales du procédé sont décrites ci-dessous :

- 1er transfert : $F_{\text{Adhésif}} < F_{\text{LMPS/PEG (solide)}}$
La bande adhésive comportant les LED est mise en contact avec un substrat de verre recouvert par une double couche LMPS/PEG. Comme le montre la Figure 1.19, les LED pénètrent dans la couche liquide de LMPS/PEG à 80°C. Après solidification par refroidissement, l'adhérence des LED est ainsi plus importante sur le substrat de verre que sur la bande adhésive. Ainsi lors de la séparation elles restent sur le substrat de verre. Le PEG est ensuite dissous dans de l'eau.
- 2nd transfert : $F_{\text{LMPS(liquide)}} < F_{\text{PDMS}} < F_{\text{LMPS(solide)}}$
Les LED sont ensuite transférées du substrat de verre vers un tampon en PDMS à 80°C
- 3rd transfert : $F_{\text{LMPS(liquide)}} < F_{\text{PDMS}} < F_{\text{LMPS(solide)}}$
Les LED sont finalement transférées du PDMS vers une feuille flexible par solidification du LMPS. Finalement les LED sont automatiquement connectées électriquement par la fonte du LMPS dans de l'acide chlorhydrique à 0.1 M à 80 °C. Grâce à sa tension de surface, le LMPS liquide se place directement sur les zones de contact métallique (Cu, Au) plutôt que sur les autres matériaux comme le verre ou le PI.

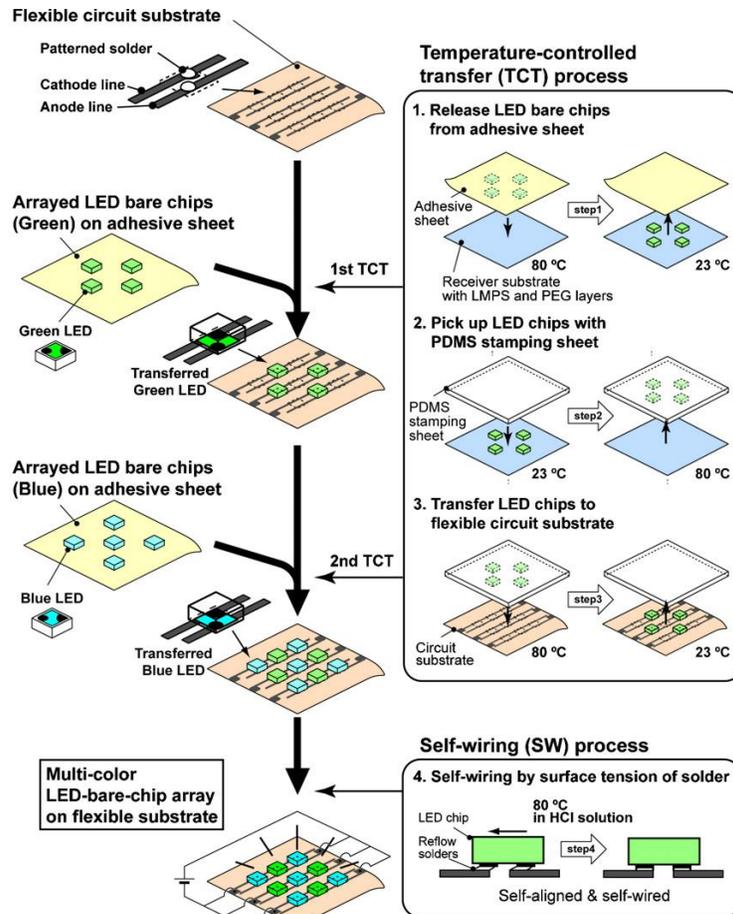


Figure 1.19 : Procédé d'intégration de LED sur des substrats flexibles [ONO 09]

3.2. Transfert sélectif et répartition spatiale de composants

L'intégration hétérogène au niveau du substrat peut amener des solutions quant aux mélanges des technologies. Cependant les coûts de fabrication engendrés par ces techniques ne sont pas toujours optimisés. En effet, l'espace sur le substrat donneur n'est pas totalement utilisé lorsque les composants à transférer sont plus petits que la puce réceptrice. Ce qui peut être problématique lorsque l'on vient à utiliser des substrats hétérogènes à fort coût. Dans le but de réduire les coûts de fabrication et d'intégration, la distribution de composants à partir d'un substrat source vers plusieurs récepteurs est prometteuse. Généralement lorsque l'on veut faire faire de l'assemblage sélectif, la stratégie de « *pick and place* » (flip chip) est la plus utilisée et la plus viable à l'heure actuelle. Cependant cette technologie a certaines limitations notamment sur la taille des composants, la précision d'alignement (10-20 μm) et la vitesse de placement puce par puce. Pour surpasser ces difficultés des travaux permettant de combiner la technologie de pick and place et les stratégies d'intégration hétérogène collective (haut degré d'intégration) ont été développées en utilisant les procédés de transfert printing.

Bower *et al.* [BOW 08] proposent notamment de rapporter sélectivement des puces, à partir d'un substrat source, sur différents supports avec une précision d'alignement de 5 μm et un rendement de 99 % en utilisant un système d'alignement à 6 axes. Dans ce cadre, un tampon de PDMS est

structuré avec des plots surélevés placés aux l'emplacement des composants à transférer. Lee *et al.* [LEE 05] utilisent une technique similaire avec un tampon structuré et modifié localement par un traitement UV-Ozone qui permet de prendre sélectivement les puces. Ainsi, uniquement les composants présents sur les zones traitées ont une adhérence suffisante pour être arrachés du substrat source.

L'équipe de Guerre a développé une nouvelle technique de distribution de composants dans l'optique d'optimiser l'espace sur le substrat donneur. Le principe consiste à transférer sélectivement des composants d'un wafer source, avec une forte densité de composants, vers une multitude de substrats cibles. Cette distribution est rendue possible grâce à la combinaison d'une soudure et d'une libération sélective des composants à transférer. La soudure sélective s'effectue grâce un polymère adhésif structuré présent sur le substrat cible qui permet de faire adhérer seulement les composants désirés au substrat cible. Pour éviter que des dispositifs indésirés adhèrent sur le système cible, un gap reste toujours présent comme le montre la Figure 1.20.b. Il est aussi possible si nécessaire de faire passer la connectique (Figure 1.20.b) durant l'étape de soudure. La libération sélective quant à elle est réalisée via l'ablation laser de la couche de polyimide qui supporte les composants. Deux stratégies existent pour irradier sélectivement les puces. L'une combinant un shadow masque avec un balayage laser et l'autre consistant à irradier localement les structures. La première technique est plus avantageuse puisqu'elle nécessite seulement l'alignement du shadow masque avec le substrat cible alors que la seconde implique le positionnement précis du faisceau laser.

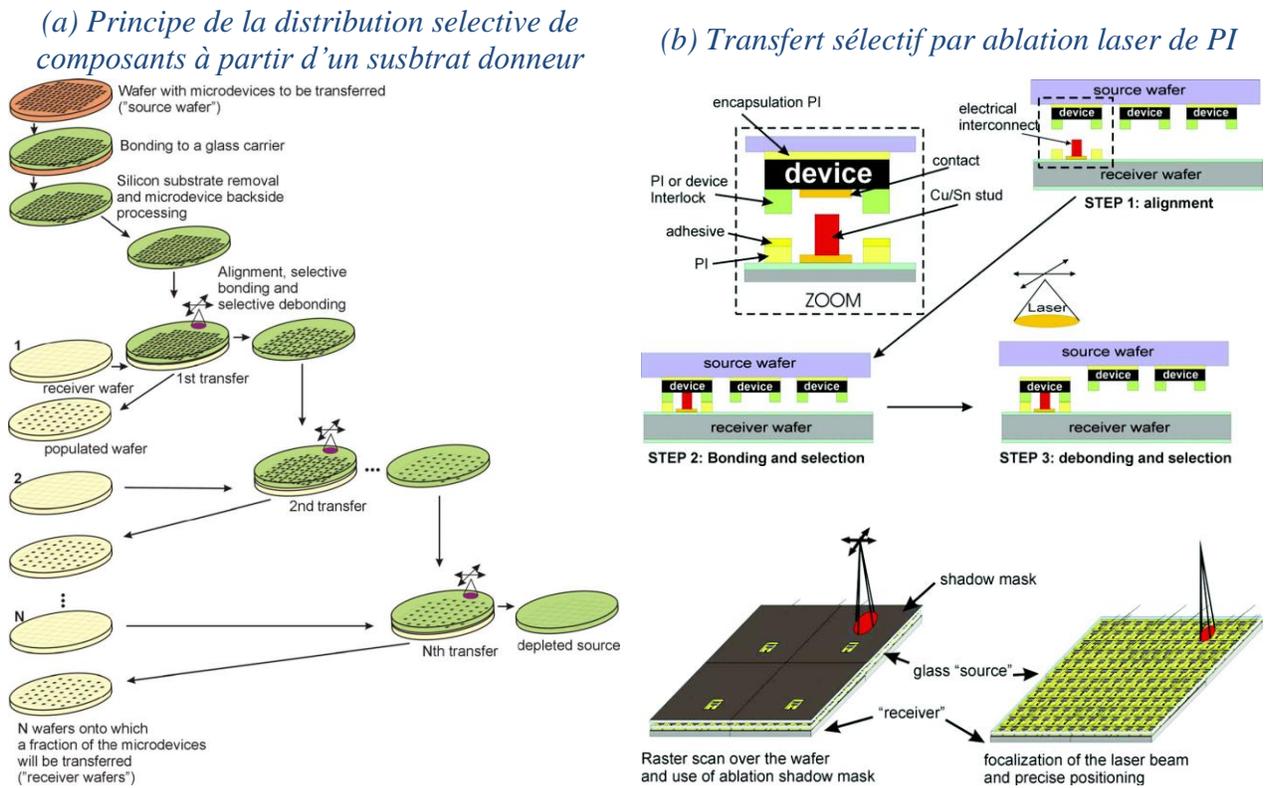


Figure 1.20 : Procédé de distribution sélective de composants [GUE 08b]

D'abord utilisé pour la réalisation et la distribution de pointe AFM¹⁶ [GUE 08a] ne nécessitant pas de passage de connexion, cette technique a permis de répartir des puces sur 42 substrats avec un seul substrat source [GUE 08b]. Plus récemment, le transfert sélectif avec passage de connexion pour la réalisation de RF MEMS issus de la technologie PZT [GUE 10] a été démontré.

Certaines technologies requièrent l'emploi de petits substrats lié au coût des matériaux comme pour les composants III-V utilisés dans le domaine de la photonique. Cependant ces matériaux doivent être intégrés sur des substrats de plus grandes taille. L'incompatibilité de taille entre le donneur et le récepteur exclut l'approche d'une technologie d'intégration hétérogène standard. Pour résoudre ces incompatibilités, l'équipe de Niklaus [FOR 11] a développé une méthode pour reporter des puces d'un substrat de petite taille vers un substrat de plus grande taille. La clé de cette technique est l'utilisation d'un adhésif extensible où les puces sont préalablement découpées. Par expansion de cet adhésif, il est possible d'augmenter l'espace entre les composants et ainsi de les répartir sur un autre substrat plus grand. Ils ont démontré le report de 30000 puces d'un substrat de 100 mm vers un substrat de 200 mm avec une déviation standard de l'alignement de 22 μm .

En conclusion, la distribution de composant est prometteuse comme le montre le Tableau 1.3.

	<i>Pick and Place (Flip-chip)</i>	<i>Intégration hétérogène collective</i>	<i>Distribution de composants</i>
<i>Maturité</i>	+	-	-
<i>Polyvalence sur la taille des puces</i>	- limitée	-	+
<i>Rendement</i>	+ Puces fonctionnelles connues	- Rendement multiplié	- Rendement multiplié
<i>Coût à fort volume</i>	- Vitesse de placement	+ Intégration W2W	+ Intégration W2W
<i>Coût à bas volume</i>	+	-	-
<i>Densité de connexions</i>	-	+	+
<i>Parasites liés aux connexions</i>	-	+	+
<i>Fiabilité</i>	- Puces larges et rigides	+	+
<i>Facteur de forme</i>	- Epaisseurs des puces	+	+
<i>Préservation de l'orientation</i>	- Procédé flip-chip	+	+

Tableau 1.3 : Comparaison des différentes technologies d'intégration [GUE 08b]

¹⁶ Atomic Force Microscopy

Contrairement à la stratégie pick and place, où la puce est généralement plus grande que les composants eux-mêmes, la stratégie de distribution de composants permet de réduire la taille des puces à 15 μm et l'espace entre les puces à 5 μm . De plus, cette stratégie permet d'optimiser l'espace sur le substrat donneur et de réduire la taille des connections par rapport au flip-chip où les billes de connexion (Au-In « bump ») sont souvent de l'ordre de la cinquantaine de micromètres actuellement. La distribution de composants permet de conserver l'orientation des puces ce qui peut être important pour certaines applications comme pour les capteurs chimiques, les capteurs de pression, la réalisation de pointe AFM, ... La stratégie pick and place offre l'avantage d'une technologie mure et polyvalente. Les composants peuvent être testés séparément avant l'assemblage ce qui permet d'optimiser le rendement. Néanmoins, un compromis entre vitesse et précision de placement doit être trouvé. L'intégration hétérogène et la distribution de composants sont des voies à explorer même si à l'heure actuelle la technologie de pick and place reste la technique la plus utilisée grâce à sa flexibilité et son bas coût.

4. Conclusion

Les techniques de fabrication et d'intégration de composants se sont diversifiées dans l'optique de résoudre les incompatibilités liées aux mélanges des technologies. Dans ce cadre, nous avons présenté les différentes techniques permettant de transférer un film d'un substrat donneur vers un substrat cible. Le transfert peut s'effectuer par l'emploi d'un substrat ou d'une couche sacrificielle, par rupture mécanique localisée ou par ingénierie de l'adhérence. Chaque méthode possède ses avantages, ses inconvénients et ses particularités. Le choix de la méthode dépendra de la géométrie, des matériaux et du niveau d'intégration nécessaire à l'élaboration du système désiré.

Nous avons montré, à travers de nombreuses études, l'intérêt du transfert de films pour la réalisation et l'intégration hétérogène de nombreux matériaux (Si, III-V, ...), structures ou composants (CMOS, RF, ...) sur des supports conventionnels comme sur des supports plus hétérogènes (non-planaires, flexible, polymères, ...).

Les procédés de transferts multiples apportent de nouvelles possibilités quant à l'empilement et à la distribution sélective de composants dans une optique de réduction de coût, de gain d'espace et d'intégration. Nous avons montré qu'il pouvait aussi amener des solutions afin de réduire les dimensions à l'échelle nanométrique des structures transférables.

Dans le cadre de notre étude, l'ingénierie de l'adhérence semble être une bonne alternative aux procédés standards d'élaboration de microsystèmes. En effet, cette technique offre une modularité quant à la géométrie, la nature, et des dimensions des composants. De plus, elle permet de s'affranchir de toute étape de libération chimique ou plasma lors du transfert sur le substrat cible. En effet, par gestion de la force d'adhérence des composants sur le substrat donneur et sur le substrat récepteur, la séparation s'effectuera par l'application d'une contrainte mécanique faible. Ainsi il est envisageable d'élaborer des structures suspendues.

Références du Chapitre 1

- [BOW 08] C.A. Bower, E. Menard, P.E. Garrou, “Transfer printing: An approach for massively parallel assembly of microscale devices”, in *Proc. 58th Electronic Components and Technology Conference*, pp. 1105-1109, 2008.
- [BOW 09] C.A. Bower, E. Menard, S. Bonafede, S. Burroughs, “Transfer-printed microscale integrated circuits”, in *Proc. 59th Electronic Components and Technology Conference*, pp. 618-623, 2009.
- [BRU 97] M. Bruel, B. Aspar, A.J. Auberton-Hervé, “Smart-cut: A new silicon on insulator material technology based on hydrogen implantation and wafer bonding”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp.1636-1641, 1997.
- [BRY 03] J. Bryzek, S. Nasiri, A. Flannery, H. Kwon, M. Novack, D. Marx, El Sigari, E. Chen, J. Garate, “Very large scale integration of moems mirrors, mems angular amplifiers and high-voltage, high-density IC electronics for photonic switching”, *Nanotech*, vol. 2, pp. 428-431, 2003.
- [BUR 10] S. Burroughs, R. Conner, B. Furman, E. Menard, A. Gray, M. Meitl, S. Bonafede, D. Kneeburg, K. Ghosal, R. Bukovnik, W. Wagner, S. Seel, “A new approach for a low cost CPV module design utilizing micro-transfer printing technology”, in *Proc. 6th International Conference on Concentrating Photovoltaic Systems, AIP Conference Proceedings*, vol. 1277(1), pp. 163-166, 2010.
- [CHA 09] B.D. Chan, K.H. Hsieh, S.Y. Yang, “Thin-film patterns directly fabricated using a transfer stamping technique”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19(2), pp. 025010, 2009.
- [CHE 02] J.Y. Chen, L.S. Huang, C.H. Chu, C. Peizen. “A new transferred ultra-thin silicon micropackaging”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 12(4), pp. 406, 2002.
- [CHE 07] C.H. Chen, Y.C. Lee, “Contact printing for direct metallic pattern transfer based on pulsed infrared laser heating”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, pp. 1252-1256, 2007.
- [CHO 03] K.M. Choi, J.A. Rogers, “A photocurable poly(dimethylsiloxane) chemistry designed for soft lithographic molding and printing in the nanometer regime”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125(14), pp. 4060-4061, 2003.
- [CHU 03] C.H. Chu, L.S. Huang, J.Y. Chen, I.L. Lee, P.Chang, “A new integration of device-scale micropackaging with bi-directional tunable capacitors”, in *Proc. IEEE The Sixteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 654-657, 2003.
- [FOR 11] F. Forsberg, N. Roxhed, G. Stemme, F. Niklaus, “Heterogeneous integration technology for combinaison of different wafer sizes using an expandable handle substrate”, in *Proc. IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 268-271, 2011.
- [GEO 02] A. Georgakilas, G. Deligeorgis, E. Aperathitis, D. Cengher, Z. Hatzopoulos, M. Alexe, V. Dragoi, U. Gosele, E. D. Kyriakis-Bitaros, K. Minoglou, G. Halkias, “Wafer-scale integration of GaAs optoelectronic devices with standard Si integrated circuits using a low temperature bonding procedure”, *Applied Physics Letters*, vol. 81(27), pp. 5099-5101, 2002.
- [GUE 08a] R. Guerre, U. Drechsler, D. Jubin, M. Despont, “Low-cost AFM cantilever manufacturing Technology”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, pp. 115013, 2008.
- [GUE 08b] R. Guerre, U. Drechsler, D. Jubin, M. Despont, “Selective transfer technology for microdevice distribution”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 17(1), pp. 157-165, 2008.
- [GUE 10] R. Guerre, U. Drechsler, D. Bhattacharyya, P. Rantakari, R. Stutz, R.V Wright, Z.D. Milosavljevic, T. Vaha-Heikkila, P.B. Kirby, M. Despont, “Wafer-level transfer technologies for PZT-based RF MEMS switches”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 19(3), pp. 548-560, 2010.

- [IWA 08] E. Iwase, H. Onoe, M. Matsumoto, I. Shimoyama, “Hidden vertical comb-drive actuator on PDMS fabricated by parts-transfer”, in *Proc. IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 116-119, 2008.
- [JOS 10] M.B. Joshi, S.J. Hu, M.S. Goorsky, “Low temperature processing of porous silicon films for wafer bonding-based thin-film layer transfer applications”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157(10), pp. H909–H914, 2010.
- [JOU 03] A. Jourdain, X. Rottenberg, G. Carchon, H.A.C. Tilmans, “Optimization of 0-level packaging for RF-MEMS devices”, in *Proc. 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, Transducers*, vol. 2, pp.1915-1918, 2003.
- [KAW 03] H. Kawata, T. Ueno, M. Yasuda, and Y. Hirai, “New fine metal pattern fabrication by transferral process”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, pp. 3854, 2003.
- [KAW 07] H. Kawata, K. Ryugou, S. Ohta, M. Yasuda, Y. Hirai, “Cantilever fabrication by force free release transfer process”, in *Proc. Microprocesses and Nanotechnology*, pp. 504-505, 2007.
- [KAW 08] H. Kawata, K. Ryugou, S. Ohta, M. Yasuda, Y. Hirai, “Cantilever fabrication by force-free release transfer”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, pp. 5248-5251, 2008.
- [KAW 09] H. Kawata, K. Ryugou, S. Ohta, M. Yasuda, Y. Hirai, “Fabrication of cantilevers by two-step transfer process without lithography”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, pp. 06FK04, 2009.
- [KEU 12] H. Keum, A. Carlson, J.D. Eisenhaure, J.A. Rogers, and S. Kim, “Deterministically assembled three-dimensional silicon microstructures using elastomeric stamps”, in *Proc. IEEE 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 224-227, 2012.
- [KIM 05] J. Kim, N. Takamaand, B. Kim, “Novel pattern transfer technique on flexible polymer structure for advanced microfluidic systems”, in *Proc. the 13th International Conference on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems, Transducers*, vol. 2, pp. 1424-1428, 2005.
- [KIM 07] Y.K. Kim, S.H. Yi, S.W. Kim, B.K. Ju, “A novel low-temperature microcap packaging using SU-8 bonding”, in *Proc. Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, Transducers*, pp. 2107-2110, 2007.
- [KIM 08] L.A. Kim, P.O. Anikeeva, S.A. Coe-Sullivan, J.S. Steckel, M.G. Bawendi, V. Bulovic, “Contact printing of quantum dot light-emitting devices”, *NanoLetters*, vol. 8(12), pp. 4513-4517, 2008.
- [KIM 10] S. Kim, J. Wu, A. Carlson, S.H. Jin, A. Kovalsky, P. Glass, Z. Liuang, N. Ahmed, S.L. Elgan, W. Chen, P.M. Ferreira, M. Sitti, Y. Huang, J.A. Rogers, “Microstructured elastomeric surfaces with reversible adhesion and examples of their use in deterministic assembly by transfer printing”, in *Proc. of the National Academy of Sciences*, PNAS 1005828107, 2010.
- [LAP 09] M. Lapisa, F. Zimmer, F. Niklaus, A. Gehner, G. Stemme, “CMOS-integrable pistontype micro-mirror array for adaptive optics made of mono-crystalline silicon using 3D integration”, in *Proc. IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 1007-1010, 2009.
- [LAP 11] M. Lapisa, G. Stemme, F. Niklaus, “Wafer-level heterogeneous integration for MOEMS, MEMS, and NEMS”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 17(8), pp. 629-644, 2011.
- [LEE 05] K.J. Lee, M.J. Motala, M.A. Meitl, W.R. Childs, E. Menard, A.K. Shim, J.A. Rogers, R.G. Nuzzo, “Large-Area, Selective Transfer of Microstructured Silicon: A printing- based approach to high-performance thin-film transistors supported on flexible substrates”, *Advanced Materials*, vol. 17(19), pp. 2332-2336, 2005.
- [LEE 07] B.H. Lee, Y.H. Cho, H. Lee, K.D. Lee, S.H. Kim, M.M. Sung, “High-resolution patterning of aluminum thin films with a water-mediated transfer process”, *Advanced Materials*, vol. 19(13), pp. 1714-1718, 2007.

- [LEE 08] Y.C. Lee, C.Y. Chiu, “Micro-nano-lithography based on the contact transfer of thin film and mask embedded etching”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18(7), pp. 075013, 2008.
- [LIN 10] V. Lindroos, M. Tilli, A. Lehto, T. Motooka, “Handbook of silicon based MEMS materials and technologies”, *Elsevier*, ISBN 978-0-8155-1594-4, 2010.
- [LYE 02] S. Lyer, J. Auberton-Hervé, “Silicon wafer bonding technology for VLSI and MEMS applications”, *EMIS Processing Series*, vol. 1, ISBN 0-85296-039-5, 2002.
- [LOG 10] V.J. Logeeswaran, A.M. Katzenmeyer, M. Saif Islam, “Harvesting and transferring vertical pillar arrays of single-crystal semiconductor devices to arbitrary substrates”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 57(8), pp. 1856-1864, 2010.
- [LOO 02] Y.L. Loo, R.L. Willett, K.W. Baldwin, J.A. Rogers, “Additive, nanoscale patterning of metal films with a stamp and a surface chemistry mediated transfer process: Applications in plastic electronics”, *Applied Physics Letters*, vol. 81(3), pp. 562–564, 2002.
- [MAH 99] M.M. Maharbiz, M.B. Cohn, R.T. Howe, R. Horowitz; A.P. Pisano, “Batch micropackaging by compression-bonded wafer-wafer transfer”, in *Proc. 12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 482-489, 1999.
- [MAT 10] T. Matsumura, M. Esashi, H. Harada, S. Tanaka, “Multi-band radio-frequency filters fabricated using polyimide-based membrane transfer bonding technology”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 20(9), pp. 095027, 2010.
- [MEI 06] M.A. Meitl, Z.T. Zhu, V. Kumar, K.J. Lee, X. Feng, Y.Y. Huang, I. Adesida, R.G. Nuzzo, J.A. Rogers, “Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp”, *Nature Materials*, vol. 5, pp. 33-38, 2006.
- [MIL 00] V. Milanovic, M. Maharbiz, K.S.J. Pister, “Batch transfer integration of RF microrelays”, *Microwave and Guided Wave Letters*, vol. 10(8), pp. 313-315, 2000.
- [MOR 03] H. Moriceau, F. Fournel, B. Aspar, B. Bataillou, A. Beaumont, C. Morales, A.M. Cartier, S. Pocas, C. Lagahe, E. Jalaguier, A. Soubie, B. Biasse, N. Sousbie, S. Sartori, J.F. Michaud, F. Letertre, O. Rayssac, I. Cayrefourcq, C. Richtarch, N. Daval, C. Aulentte, T. Akatsu, B. Osternaud, B. Ghyselen, C. Mazuré, “New layer transfers obtained by the SmartCut process”, *Journal of Electronic Materials*, vol. 8, pp. 829-835, 2003.
- [MOU 10] O. Moutanabbir, M. Reiche, A. Hähnel, W. Erfurth, U. Gösele, M. Motohashi, A. Tarun, N. Hayazawa, S. Kawata, “Nanoscale patterning induced strain redistribution in ultrathin strained Si layers on oxide”, *Nanotechnology*, vol. 21, pp. 134013, 2010.
- [NIK 03] F. Niklaus, S. Haasl, G. Stemme, “Arrays of monocrystalline silicon micromirrors fabricated using CMOS compatible transfer bonding”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12(4), pp. 465-469, 2003.
- [NIK 06] F. Niklaus, G. Stemme, J.Q. Lu, R.J. Gutmann, “Adhesive wafer bonding”, *Journal of Applied Physics*, vol. 99(3), pp. 031101, 2006.
- [ONO 07] H. Onoe, E. Iwase, K. Matsumoto, I. Shimoyama, “Three-dimensional integration of heterogeneous silicon micro-structures by liftoff and stamping transfer”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17(9), pp. 1818, 2007.
- [ONO 09] H. Onoe, A. Nakai, E. Iwase, K. Matsumoto, I. Shimoyama, “Temperature-controlled transfer and self-wiring for multi-color light-emitting diode arrays”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, pp. 075015, 2009.
- [PAN 04] C.T. Pan, “Selective low temperature microcap packaging technique through flip chip and wafer level alignment”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14(4), pp. 522, 2004.

- [PAN 07] H.V. Panchawagh, F.F. Faheem, C.F. Herrmann, D.B. Serrell, D.S. Finch, R.L. Mahajan, “A flip chip encapsulation method for packaging of MEMS actuators using surface micromachined polysilicon caps for biomems applications”, *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 134, pp. 11-19, 2007.
- [PAR 04] S. Park, H. Schiff, C. Padeste, B. Schnyder, R. Kötz, and J. Gobrecht, “Anti-adhesive layers on nickel stamps for nanoimprint lithography”, *Microelectronic Engineering*, vol 73-74(0), pp. 196-201, 2004.
- [PHO 11] A. Phommahaxaya, L. Bogaerts, Y. Naitob, M. V. Cauwenberghe, N. Tutunjanya, K. Onishib, H. A.C. Tilmansa, “Thin MEMS packages obtained by a novel collective cap transfer process”, in *Proc. EurosensorsXXV*, vol. 25, pp. 1505–1508, 2011.
- [ROE 06] G. Roelkens, J. Brouckaert, D. Van Thourhout, R. Baets, R. Notzel, M. Smit, “Adhesive bonding of InP/InGaAsP dies to processed silicon-on-insulator wafers using dvs-bisbenzocyclobutene”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153(12), pp. G1015–G1019, 2006.
- [ROE 07] G. Roelkens, J. Van Campenhout, J. Brouckaert, D. Van Thourhout, R. Baets, P. Rojo Romeob, P. Regrenyb, A. Kazmierczakb, C. Seassalb, X. Letartreb, G. Hollingerb, J.M. Fedelic, L. Di Cioccio, C. Lagahe-Blanchardd, “III-V/Si photonics by die-to-wafer bonding”, *Materials Today*, vol. 10, pp. 36-43, 2007.
- [SAH 10] F. Saharil, R.V. Wright, P. Rantakari, P.B. Kirby, T. Vaha-Heikkila, F. Niklaus, G. Stemme, J. Oberhammer, “Low-temperature CMOS-compatible 3D-integration of monocrystalline-silicon based PZT RF MEMS switch actuators on RF substrates”, in *Proc. IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 47-50, 2010.
- [SEO 06] S. Seok, N. Rolland, P.A. Rolland, “Packaging methodology for RF devices using a BCB membrane transfer technique”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16 (11), pp. 2384, 2006.
- [SMY 09] E.J. Smythe, M.D. Dickey, G.M. Whitesides, F. Capasso, “A technique to transfer metallic nanoscale patterns to small and non-planar surfaces”, *ACS Nano*, vol. 3(1), pp. 59–65, 2009.
- [TAN 09] J. Taniguchi, S. Ide, N. Unno, H. Sakaguchi, “Nanoimprint lithography of gold nanopatterns on polyethylene terephthalate”, *Microelectronic Engineering*, vol. 86(4), pp. 590-595, 2009.
- [UNN 09] N. Unno, J. Taniguchi, S. Ide, S. Ishikawa, Y. Ootsuka, K. Yamabe, T. Kanbara, “Three-Dimensional Metal Nanoimprint Technique for Electrode and Electric probe”, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 191, pp. 012014, 2009.
- [VAR 97] C.M. Varma, “Hydrogen-implant induced exfoliation of silicon and other crystals”, *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 3519, 1997.
- [WEL 05] W.C. Welch III, J. Chae, K. Najafi, “Transfer of metal MEMS packages using a wafer-level solder transfer technique”, in *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, vol. 28(4), pp. 643-649, 2005.
- [WU 07] C.W. Wu, Y.K. Shen, S.Y. Chuang, C.S. Wei, “Anti-adhesive effects of diverse self-assembled monolayers in nanoimprint lithography”, *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 139(1), pp. 145-151, 2007.
- [XUE 08] M. Xue, Y. Yang, T. Cao, “Well-positioned metallic nanostructures fabricated by nanotransfer edge printing”, *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 596-600, 2008.
- [XUE 09] M.Xue, Z. Zhang, N. Zhu, F. Wang, X.S. Zhao, T. Cao, “Transfer printing of metal nanoparticles with controllable dimensions, placement, and reproducible surface-enhanced raman scattering effects”, *Langmuir Letter*, vol. 25(8), pp. 4347-4351, 2009.
- [YOO 10] J. Yoon, S. Jo, I. S. Chun, I. Jung, H. S. Kim, M. Meitl, E. Menard, X. Li, J. J. Coleman, U. Paik, J. A. Rogers. “GaAs photovoltaics and optoelectronics using releasable multilayer epitaxial assemblies”, *Nature*, vol. 465, pp. 329-333, 2010.

[ZHA 09] Y. Zhao, Y.K. Yoon, S.O. Choi, X. Wu, Z. Liu, M.G. Allen, “Three dimensional metal pattern transfer for replica molded microstructures”, *Applied Physics Letters*, vol. 94(2), pp. 023301, 2009.

[ZIE 06] D. Ziegler, T. Suzuki, and S. Takeuchi, “Fabrication of flexible neural probes with built-in microfluidic channels by thermal bonding of parylene”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 15(6), pp. 1477-1482, 2006.

[ZIM 09] F. Zimmer, F. Niklaus, M. Lapisa, T. Ludewig, M. Bring, M. Friedrichs, T. Bakke, H. Schenk, W van der Wijngaart, “Fabrication of large-scale monocrystalline silicon micro-mirror arrays using adhesive wafer transfer bonding”, *MOEMS and Miniaturized Systems VIII*, vol. 7208, pp. 720807, 2009.

Chapitre 2 : Procédé de transfert de films basé sur l'utilisation de couches à adhésion contrôlée

1. Introduction

Dans cette étude, un procédé de transfert de films basé sur l'utilisation de couches à adhésion contrôlée a été développé. Il repose sur le transfert à basse température, d'un film structuré de nickel électrodéposé, à partir d'un substrat donneur vers un substrat cible. Les différentes étapes technologiques sont présentées sur la Figure 2.1. L'emploi du nickel, comme matériau d'élaboration des microstructures, sera justifié dans la section 2 de ce chapitre.

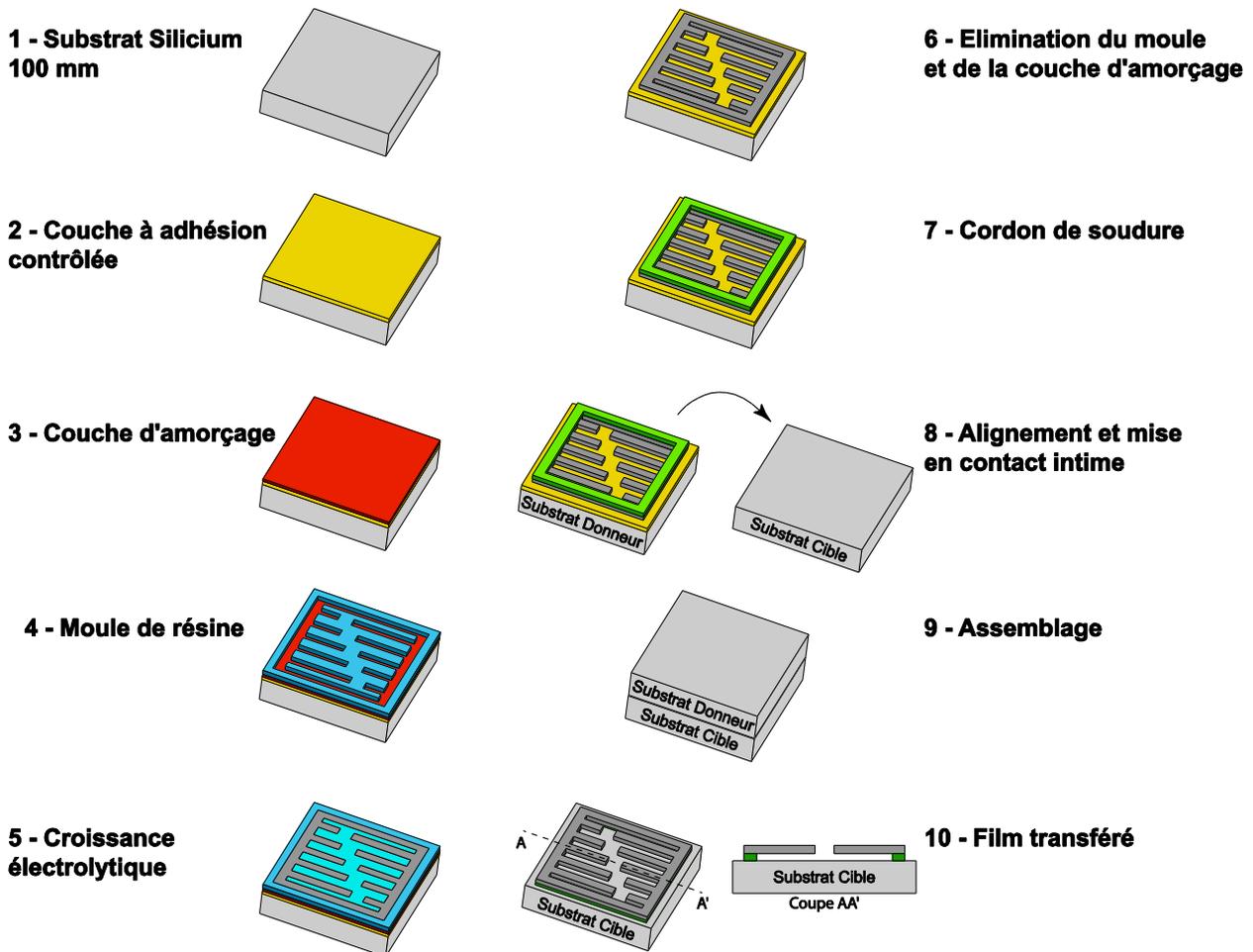


Figure 2.1 : Procédé de transfert de films basé sur l'utilisation de couches à adhésion contrôlée

Le film structuré de nickel est élaboré sur une couche à adhérence contrôlée pour permettre sa libération mécanique. L'enchaînement des étapes technologiques est décrit ci-dessous :

- Dépôt d'une couche intermédiaire à adhésion contrôlée sur le substrat donneur.

- Dépôt d'une couche conductrice par pulvérisation cathodique magnétron employée comme couche d'amorçage pour la croissance électrolytique.
- Micromoulage des microstructures
- Réalisation de cordons de BCB aux endroits où les structures transférées seront ancrées sur le substrat cible
- Mise en contact du substrat donneur, portant les structures, après alignement avec le substrat cible.
- Maintien des deux substrats en contact intime par application d'une pression constante pendant qu'un cycle thermique spécifique est appliqué.
- Libération des microstructures sur le substrat récepteur sur lequel elles ont adhéré.

Après une justification des choix des méthodes et des matériaux employés, nous décrirons en détails les différentes étapes technologiques ainsi que leurs optimisations. Ce procédé a fait l'objet d'une précédente étude dans le cadre de la thèse de M. Sébastien Brault, encadrée par Mme Elisabeth Dufour-Gergam, sur l'encapsulation de microdispositifs par transfert de films [BRA 08, BRA 10].

2. Choix des méthodes et des matériaux

Des substrats métalliques, polymères ou céramiques peuvent être utilisés comme support donneur. Néanmoins, les substrats de silicium, en plus d'être facilement structurables, sont disponibles dans une large gamme d'épaisseurs, de diamètres et de caractéristiques topographiques (faible variation d'épaisseur TTV¹⁷, faible courbure et faible rugosité). De plus, la conductivité électrique du silicium est modulable par dopage alors que son oxydation par voie thermique permet d'obtenir un excellent isolant électrique avec un gap d'énergie de 9 eV (pour la silice thermique [GER 08]). Les substrats de silicium sont compatibles avec presque tous les procédés issus de la microélectronique puisque ceux-ci ont été mis au point pour le silicium. Le module de Young du silicium est compris entre 130 et 169 GPa et sa résistance mécanique à la fracture est élevée. En effet, elle est comprise entre 200 MPa et 1 GPa, en fonction de l'épaisseur, de la technique utilisée pour la mesure, pour la découpe et pour le polissage [PAU 06, COT 03]. Ces caractéristiques sont favorables à la séparation mécanique des substrats lors de l'étape de libération des microstructures, alors que la conductivité thermique du silicium de 140 mW.K⁻¹ assurera un bon transfert thermique lors de l'étape d'assemblage. Ainsi le silicium est un candidat idéal pour son utilisation en tant que support donneur.

Le procédé proposé est basé sur l'ingénierie de l'adhérence. L'enjeu est de maîtriser les différentes forces d'adhérence entre le film à transférer et la couche intermédiaire d'une part et d'autre part entre le film transféré et le substrat cible. Ces différences de force d'adhérence sont réalisables grâce au dépôt de couches à faible énergie de surface, en combinaison avec une technique d'assemblage garantissant une forte adhérence du film transféré sur le substrat cible.

¹⁷ TTV : Total Thickness Variation

Dans un premier temps, nous sommes intéressés aux polymères fluorocarbonés [BRA 10] connus pour leurs propriétés hydrophobes et leur réactivité chimique réduite. Ces couches présentent généralement de faibles énergies de surface. Néanmoins, leur adhésion reste modulable par l'intermédiaire de traitements de surface spécifiques chimiques ou plasmas. Le point de fusion de ces polymères intervient entre 280 et 400°C [TAB 08] alors que leur dégradation thermique commence à partir de 100°C avec une conservation des propriétés hydrophobes jusqu'à 300°C [ZHU 05]. Ainsi les couches fluorocarbonées sont des couches à adhésion contrôlée viables pour le transfert de microstructures élaborées à basse température.

Dans l'optique d'élaborer des films à hautes températures en vue de leur transfert, la mise en œuvre d'une couche intermédiaire à adhésion contrôlée pouvant résister à des températures élevées, est nécessaire. L'enjeu est de maîtriser en plus des différentes forces d'adhérence, l'effet des coefficients de dilatation thermique des différents matériaux de l'empilement. En effet, les contraintes extrinsèques engendrées seront d'autant plus prononcées que la température de travail sera élevée. L'utilisation de film de carbone comme couche de faible adhésion apparaît comme une alternative intéressante du fait de leur stabilité thermique à hautes températures et de leur faible énergie de surface [ROB 02]. Les couches à adhérence contrôlée seront présentées, étudiées et caractérisées finement dans le chapitre 3.

Pour l'élaboration des microstructures, le micromoulage de composants par l'intermédiaire de la croissance électrolytique offre de nombreux avantages. Cette technique permet d'obtenir des dépôts conformes, même à fort rapport d'aspect, avec des vitesses de croissance relativement élevées. Des épaisseurs de films dans une gamme allant de la centaine de nanomètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres peuvent être obtenues facilement avec de faibles taux de contraintes intrinsèques.

Le choix initial pour les microstructures s'est porté sur le nickel, pour ces propriétés mécaniques, notamment un module de Young élevé proche de 200 GPa, permettant ainsi d'éviter les ruptures cohésives du film lors de la séparation des substrats. Ceci offre la possibilité d'obtenir des microstructures suspendues et minces. Le fort coefficient de dilatation thermique de ce métal de $13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, par rapport à celui du silicium compris entre $2,6.10^{-6}$ et $3,3.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, peut faciliter la séparation par voie thermomécanique. De plus, le film de nickel est facilement structuré par croissance à travers un moule épais de résine évitant ainsi toute gravure du film à transférer. Il est essentiel de noter que les procédés développés ne se limitent pas au transfert de structures en nickel obtenues par voie électrolytique. Ainsi, comme il le sera présenté dans le Chapitre 4, d'autres matériaux et d'autres techniques de dépôt sont envisageables.

La température d'assemblage est dans un premier temps limitée par la stabilité thermique de la couche fluorocarbonée et éventuellement par l'environnement présent sur le substrat cible. Ainsi il est nécessaire de limiter la température de soudure pour garantir une certaine polyvalence du procédé et le rendre éventuellement compatible avec une intégration CMOS.

Nous avons choisi la soudure adhésive du film de nickel par l'intermédiaire du BCB pour la capacité de ce polymère à s'adapter à la topographie de surface du substrat cible, pour sa

résistance au solvant et pour son faible taux d'absorption d'eau [JOU 05]. Ce polymère, texturable par photolithographie, garantit une bonne qualité de soudure sur une multitude de matériaux dans une gamme d'épaisseur allant de 0,8 μm jusqu'à 40 μm [NIK 06]. De par sa résistivité de $1.10^{19} \Omega.\text{cm}$ et de sa conductivité thermique de $0,29 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (à 24 °C) [DOW 05], il peut être considéré comme isolant thermique et électrique. De plus, le BCB nécessite de faibles températures de polymérisation, comprises entre 150 et 300 °C, alors qu'il peut résister à des températures allant jusqu'à 350°C après polymérisation. Toutes ces caractéristiques sont favorables à l'emploi du BCB comme matériau de soudure. L'emploi d'autres matériaux ou d'autres techniques de soudure est envisageable cependant il est bon de garder à l'esprit qu'il est nécessaire de minimiser les interactions avec le substrat cible.

Comme présenté sur la Figure 2.1, ce procédé conduit, sans aucune étape de gravure ou de libération, à la réalisation de microstructures suspendues, isolées thermiquement et électriquement du substrat cible. En conclusion, ce procédé ne nécessite aucun traitement spécifique sur le substrat cible, à part laisser des surfaces libres pour la soudure des structures. Les interactions avec le substrat récepteur se limitent à l'étape d'assemblage à basse température et à l'étape de séparation.

3. Préparation du substrat donneur

Le substrat porteur est un substrat de silicium dont les deux faces sont polies. Sa rugosité est inférieure au micromètre et sa variation d'épaisseur totale TTV est inférieure à 5 μm . L'utilisation d'un substrat à faible TTV permet de garantir un contact optimal entre les deux substrats lors de l'assemblage. Ce substrat se présente sous forme d'une plaquette circulaire de 100 mm de diamètre et de 300 μm d'épaisseur. Deux méplats sont présents sur les bords de cette plaquette. Le méplat principal, le plus long, permet d'identifier l'orientation cristalline de la surface du wafer, ici (100). L'orientation du second méplat, le plus court, par rapport au méplat principal permet de définir le type de dopage du silicium et donc la conductivité du substrat, ici n ($1-20 \Omega.\text{cm}$).

3.1. Réalisation de motifs d'alignement en face arrière

Le procédé implique l'enchaînement d'une succession d'étapes technologiques. Entre certaines, un alignement entre niveaux de masque est requis. Ainsi des motifs complémentaires (Figure 2.2) sont réalisés sur les masques de lithographie. Ces motifs, appelés croix d'alignement, permettent lors des différentes étapes lithographiques d'aligner les différents niveaux de couches structurées entre elles.

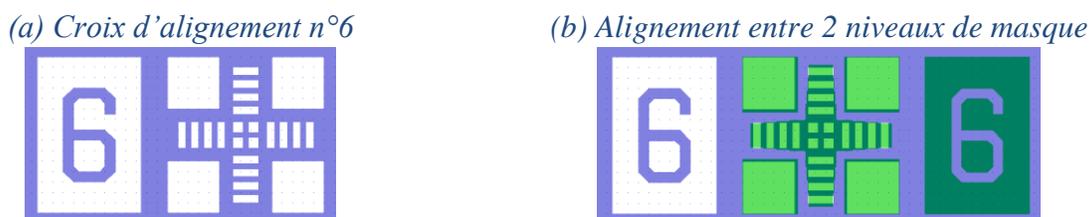


Figure 2.2 : Croix d'alignement présentes sur les masques de lithographie

La réalisation de croix d'alignement sur la face arrière du substrat donneur est nécessaire à l'alignement double face qui aura lieu lors de l'étape d'assemblage des substrats. Ces croix sont placées préférentiellement aux extrémités du substrat afin d'avoir le maximum de précision sur l'alignement. Les croix sont retranscrites dans le silicium par une combinaison de photolithographie (Figure 2.3) et de gravure ionique réactive (Figure 2.4).

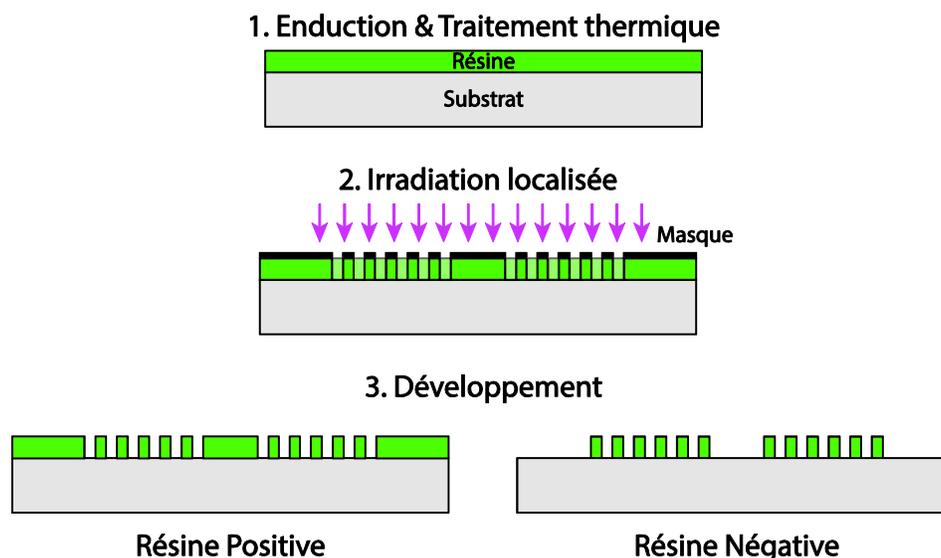


Figure 2.3 : Principe de la lithographie optique

Une couche de résine (constituée par trois composants : un polymère, un solvant et un composé photosensible) S1813 (Shipley) est élaborée par centrifugation sur la face arrière du substrat dans les conditions suivantes : $5000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'accélération, $4000 \text{ tr}/\text{min}$ pour la vitesse de rotation et 30 secondes pour le temps de centrifugation. Un promoteur d'adhérence, l'hexaméthylsiloxane¹⁸, a préalablement été déposé pour renforcer le caractère hydrophobe de la surface du silicium et ainsi d'améliorer l'adhésion de la résine sur celui-ci. La résine est ensuite traitée thermiquement à 115°C , sur plaque chauffante, pendant 90s. Ce traitement permet de durcir la résine par évaporation d'une grande partie du solvant et de favoriser son adhésion sur le substrat. L'étape de lithographie est effectuée grâce à un aligneur double face EVG 620. L'insolation s'effectue par rayonnement UV à une longueur d'onde moyenne de 365 nm. Une dose d'insolation de $46 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ est requise pour cette épaisseur de résine sur un substrat de silicium. Les motifs et les croix d'alignement apparaissent après révélation de la résine pendant 25 secondes dans un mélange de développeur 351 et d'eau déionisée (EDI) avec pour proportion volumique un pour quatre respectivement.

Les parties non-masquées de silicium sont ensuite gravées par gravure ionique réactive (RIE¹⁹).

¹⁸ HMDS

¹⁹ Reactive Ion Etching

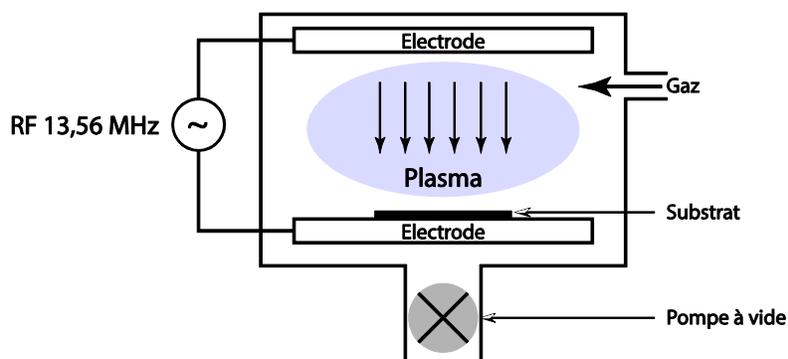


Figure 2.4 : Principe de la gravure ionique réactive

Cette technique consiste à utiliser un gaz réactif sous forme de plasma qui est composé d'espèces neutres (essentiellement d'atomes et de radicaux), d'ions et d'électrons. Les espèces réactives vont engendrer deux effets distincts :

- le bombardement de la surface par des ions : on parle de gravure physique
- la réaction chimique à la surface du matériau : on parle alors de gravure chimique.

Le plasma joue ainsi le rôle de réacteur chimique et produit des espèces chimiquement actives, celles-ci après diffusion dans le milieu et adsorption sur la surface du matériau à graver vont participer à de multiples réactions et conduire à la formation d'un composé volatil et stable afin qu'il puisse quitter rapidement la surface pour être évacué par le système de pompage. Le gaz ou le mélange de gaz est donc choisi en fonction du matériau à graver, en fonction de la volatilité et de la stabilité des produits de gravure. Le silicium peut ainsi être gravé avec des gaz halogénés, les produits de gravure SiX_4 (où X correspond au F, Cl, ou Br) étant stables et volatils aux pressions et températures usuelles de gravure.

Les paramètres expérimentaux, pour une vitesse de gravure de $70 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, sont exposés dans le Tableau 2.1.

Pression de travail (mbar)	Puissance Générateur RF (13,56MHz) (W)	Débit CF_4 (sccm)	Débit O_2 (sccm)	Temps de gravure (s)
$26,7 \cdot 10^{-3}$	150	25,0	4,4	120

Tableau 2.1 : Paramètres opératoires pour la gravure du silicium

Finalement, le masque de résine est éliminé à l'aide d'acétone. Les croix d'alignement étant réalisées, le nettoyage du substrat est la prochaine étape du procédé de fabrication.

3.2. Procédure de nettoyage

Le nettoyage consiste à éliminer les contaminations pouvant poser problèmes lors des opérations à suivre. La contamination se présente sous trois formes principales. D'une part sous forme de particules pouvant provenir de l'air ambiant, de l'opérateur, du polissage, de la découpe, ou du

matériel de manipulation des substrats. Et d'autre part, sous forme de résidus de résines, d'empreintes de l'opérateur, de dépôts de produits de réaction lors d'une attaque chimique ou encore sous forme de contaminants absorbés de l'air ambiant.

La présence de contamination à la surface du substrat a pour effet d'introduire des impuretés et des défauts lors du dépôt des films et par la suite de dégrader les propriétés physiques ainsi que l'adhésion de ces films. Dans notre cas, il est nécessaire de garantir une adhésion optimale de la couche intermédiaire sur le substrat donneur. Les méthodes de nettoyage sont nombreuses, nous avons choisi la méthode présentée dans le Tableau 2.2.

<i>Etape</i>	<i>Solution</i>	<i>Temps</i>
Désoxydation	HF (49% masse)	1 min
Formation d'un oxyde en surface : élimination des impuretés organiques	H ₂ SO ₄ (96% masse) / H ₂ O ₂ à 120 °C Proportion volumique (3:1)	15 min
Désoxydation	HF 49%	1 min
Formation d'un oxyde « propre »	H ₂ SO ₄ (96% masse) / H ₂ O ₂ à 120 °C Proportion volumique (3:1)	15 min
Désoxydation (avant l'étape suivante)	HF (49% masse)	1 min

Tableau 2.2 : Procédure de nettoyage du substrat donneur

La première étape consiste à l'élimination de la couche d'oxyde natif de 1 à 1,5 nm due à l'oxydation du silicium à l'air ambiant. Cette étape est réalisée grâce à un bain d'acide fluorhydrique à 49 % en masse. Ensuite, l'utilisation d'un bain « *piranha* »²⁰ permet d'éliminer efficacement la plupart des contaminations organiques [REI 08]. Le cycle est répété une seconde fois. Afin de minimiser les interactions entre le substrat propre et l'opérateur et/ou l'air ambiant, il est nécessaire d'effectuer la dernière étape de désoxydation juste avant l'étape suivante du procédé.

4. Dépôt des couches à adhésion contrôlée

Comme nous l'avons présenté, les couches à adhésion contrôlée intervenant dans ce procédé sont de deux natures différentes. La première est une couche fluorocarboné déposée, à l'aide de l'étape de passivation du procédé Bosch, dans un bâti de gravure profonde du silicium DRIE²¹. La seconde est une couche de carbone déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Le dépôt et l'analyse des couches à adhésion contrôlée seront détaillés le Chapitre 3 de ce manuscrit. La suite du procédé reste la même pour ces deux familles de couche intermédiaire.

²⁰ H₂SO₄ / H₂O₂

²¹ Deep Reactive Ion Etching

5. Micromoulage du film structuré de nickel

L'élaboration du film de nickel nécessite la succession des étapes 3 à 6 de la Figure 2.1, à savoir :

- l'élaboration d'une couche d'amorçage conductrice par pulvérisation cathodique magnétron
- la réalisation d'un moule en résine suivie par la croissance du film de nickel par voie électrolytique
- l'élimination du moule de résine ainsi que de la couche d'amorçage entre les motifs.

5.1. Croissance d'une couche d'amorçage

L'élaboration des microstructures par voie électrolytique nécessite la réalisation d'une couche d'amorçage constituée par un film de métal de faible résistivité, tel que l'or ou le cuivre qui possèdent des résistivités respectives de $\rho = 22.10^{-9} \Omega.m$ et $\rho = 16.10^{-9} \Omega.m$. Nous avons choisi d'employer le cuivre pour sa faible résistivité et son faible coût par rapport à celui de l'or. De plus, le cuivre offre une bonne sélectivité de gravure chimique avec le nickel.

Les polymères fluorés ainsi que les couches de carbone sont relativement hydrophobes avec de faibles énergies de surface. Par conséquent, leur métallisation peut s'avérer difficile. L'enjeu est d'obtenir une adhérence du film conducteur sur la couche intermédiaire suffisante pour assurer le bon maintien du film de nickel durant le déroulement des différentes étapes technologiques, tout en permettant sa libération lors de l'étape de séparation des substrats. Le choix de la technique de métallisation employée est donc important.

La pulvérisation cathodique (en l'anglais « *sputtering* ») est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couche de métaux purs ou d'alliages. La Figure 2.5 présente le principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

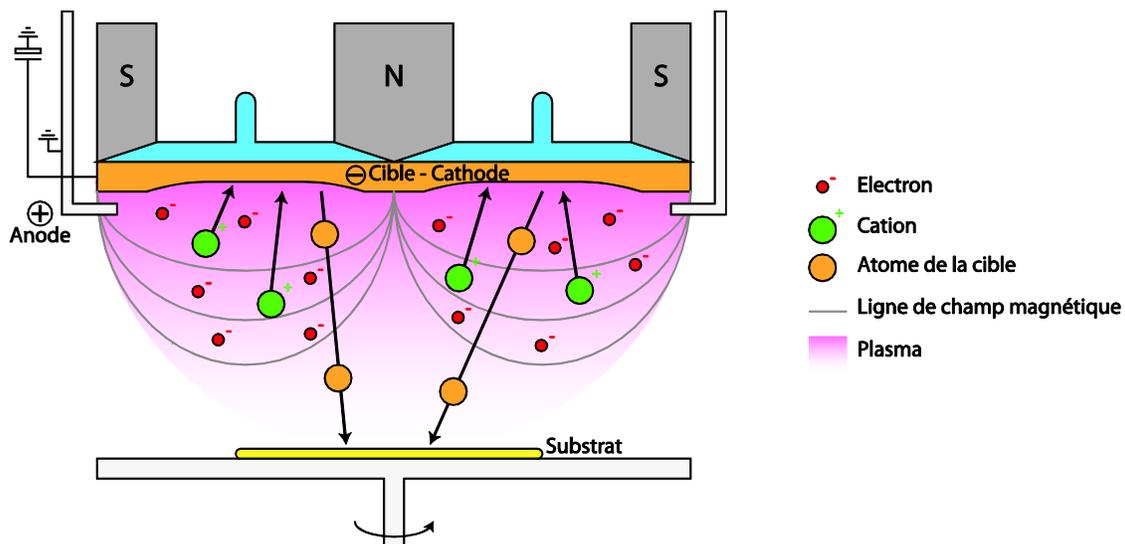


Figure 2.5 : Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

Une polarisation négative de l'ordre de 0.1 à 3 kV est appliquée sur une électrode cible en présence d'une atmosphère raréfiée d'argon, à une pression d'environ 1 à 10 Pa selon la taille du réacteur. Ceci conduit à l'établissement d'une décharge lumineuse. Les ions Ar^+ créés dans la décharge sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible constituée du composé à déposer. Cette collision peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge ou l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge. Les atomes ainsi arrachés de la cible, dont l'énergie cinétique moyenne de l'ordre de l'électronvolt, sont projetés sur le substrat placé sur leur parcours. Leur énergie est alors suffisante pour provoquer une pénétration profonde et un accrochage sur des sites d'énergie minimum. Les particules se condensent et contribuent à la formation de la couche mince.

En plus du champ électrique généré, il est courant de créer un champ magnétique : on parle d'effet magnétron. Des aimants permanents de polarité magnétique différente, situés sous la cible, créent des lignes de champ se refermant au sein de la phase gazeuse. Cela a pour effet de piéger les électrons secondaires et ainsi d'accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une interaction ionisante. Un plasma dense est alors généré entre les aimants, ce qui conduit, malgré une érosion hétérogène de la cible, à augmenter considérablement le courant de décharge et donc la vitesse de dépôt. L'utilisation d'un magnétron conduit également à une diminution sensible de la pression d'amorçage de la décharge aux alentours de 0,1 Pa, ce qui favorise l'élaboration de revêtements denses.

L'énergie des atomes métalliques, de l'ordre de l'électronvolt en pulvérisation cathodique, permet d'obtenir une bonne adhérence du film déposé [MEN 01]. De plus, cette méthode possède l'avantage d'offrir, contrairement à d'autres, une bonne conformité de dépôt qui pourrait s'avérer utile dans le cas d'un moulage tridimensionnelle de microstructures.

Dans l'optique de renforcer l'adhérence de la couche d'amorçage en cuivre sur la couche intermédiaire, nous avons dû déposer une sous-couche d'adhésion. En effet, comme l'expose la Figure 2.6, lorsque le film conducteur de cuivre est déposé directement sur la couche fluorocarbonée, la délamination du film intervient lors de l'étape de croissance des microstructures. Cette délamination est la conséquence de la faible adhérence du cuivre sur les couches fluorocarbonées, combinée aux contraintes résiduelles du film de nickel.

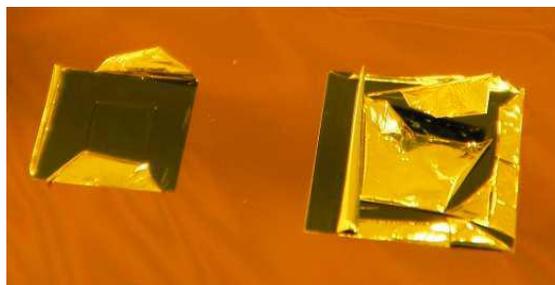


Figure 2.6 : Observation optique de la délamination de la couche d'amorçage

L'adhérence des métaux sur les polymères fluorés fait intervenir les fluorures et les carbures métalliques qui se forment préférentiellement avec des métaux comme le titane, l'aluminium ou encore le nickel [WU 01]. Ainsi, pour éviter la délamination de la couche d'amorçage, nous utilisons une sous-couche en titane.

De même cette couche de titane est employée pour renforcer l'adhérence de la couche de cuivre sur les films de carbone. En effet, les matériaux pouvant former des carbures ou des silicates (chrome, titane, tungstène, molybdène, silicium,...) présentent une forte adhérence sur les films de carbone [ROB 02].

Cette sous-couche d'adhésion en titane est déposée sur la couche intermédiaire, avant la couche de cuivre dans un bâti de pulvérisation cathodique par effet magnétron de marque Denton. Les paramètres de dépôt de la couche de titane (10 nm) et de la couche de cuivre (100 nm) sont présentés dans le Tableau 2.3. Les deux matériaux sont déposés consécutivement sans remise à pression atmosphérique du bâti de pulvérisation.

Cible	Temps de décapage (s)	Temps de dépôt (s)	Intensité du courant (mA)	Débit Argon (sccm)	Vide résiduel (mbar)	Pression de travail (mbar)	Tension mesurée (V)
Ti	600	200	200	35	5.10 ⁻⁶	8.10 ⁻³	280-300
Cu	200	200	400	35	5.10 ⁻⁶	8.10 ⁻³	290-330

Tableau 2.3 : Paramètres expérimentaux du dépôt de la sous-couche de titane et de la couche de cuivre.

Les contraintes résiduelles de la couche d'amorçage ont été mesurées par la méthode du rayon de courbure, via un instrument de métrologie : le FSM 500TC. Le principe de mesure est basé sur la comparaison des profils topographiques du substrat acquis avant et après dépôt d'un film mince sur celui-ci. L'acquisition du profil peut être réalisée par voie mécanique ou optique. Dans notre cas, elle est réalisée par l'intermédiaire d'un balayage laser. La déformation du substrat, observée après dépôt, est induite par l'effet des contraintes résiduelles du film déposé sur celui-ci. Ainsi, la différence du rayon de courbure obtenue caractérise l'état de contrainte du film qui est donné par la formule de Stoney, exprimée dans l'Équation 2.1 [MAD 01].

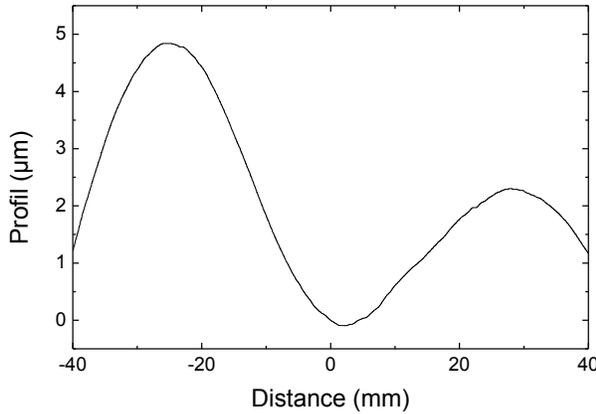
$$\sigma = \pm \frac{E_s \cdot t_s^2}{(1-\nu_s)6t_f} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)$$

Équation 2.1

Où $E_s/(1-\nu_s)$ correspond au module bi-axial du substrat, t_s et t_f sont respectivement les épaisseurs du substrat et du film. Les signes + et - indiquent respectivement une contrainte extensive ou compressive. Un film en compression tend à s'allonger et déforme le substrat en le rendant convexe. Réciproquement, en tension, le film provoque le phénomène inverse et le substrat devient concave.

La Figure 2.7 présente les profils d'un substrat de silicium de faible TTV ($<5 \mu\text{m}$) acquis avant et après le dépôt de la couche d'amorçage.

(a) Substrat vierge - Avant dépôt de la couche d'amorçage



(b) Après dépôt de la couche d'amorçage

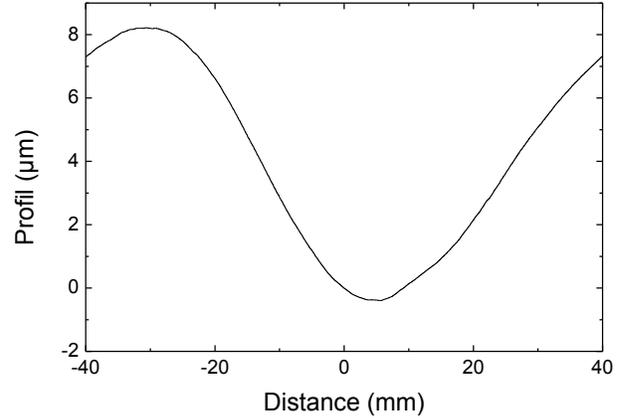


Figure 2.7 : Profils topographiques du substrat acquis par balayage laser avant et après dépôt de la couche d'amorçage

Après analyse des mesures obtenues, la valeur de contraintes résiduelles en tension pour la couche d'amorçage se situe dans une gamme comprise entre 180 et 220 MPa.

5.2. Elaboration du moule de résine

Le micro-moulage des structures nécessite d'utiliser une résine photosensible pouvant être déposée suivant des épaisseurs relativement importantes. La société Microchemical fournit une résine positive AZ4562 de type Novolac qui, selon les données du fournisseur, permet de couvrir une gamme d'épaisseur allant de 3 à $50\mu\text{m}$. Par dilution ou par enductions multiples, il est possible d'obtenir des épaisseurs plus faibles ou plus importantes. Löechel a notamment obtenu des motifs de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour un rapport d'aspect supérieur à 10 avec des flancs quasi-verticaux [LOE 00]. L'épaisseur du moule reste ainsi modulable en fonction de l'épaisseur du film à réaliser.

Après enduction sur le substrat donneur, le film de résine doit être traité thermiquement pour favoriser l'évaporation du solvant et pour durcir le film. Dans le cas de résine épaisse, il est nécessaire d'imposer une montée en température progressive afin de minimiser les contraintes mécaniques dans le film polymère. Par conséquent, le substrat est soumis à une rampe de température (passage de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 14 minutes puis un palier à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 45 minutes) sur une plaque chauffante. Suite au traitement thermique, la résine épaisse nécessite un temps de réhydratation important. En effet, la réaction photochimique ayant lieu pendant l'étape d'insolation nécessite un taux d'hydratation élevé du polymère. Lors de l'emploi de résines fines ($<1 \mu\text{m}$), ce temps de réhydratation est de quelques secondes. Dans le cas de résine épaisse, en fonction de l'épaisseur, du type de résine et du taux d'humidité, ce temps peut être porté à plusieurs heures. Afin d'assurer une insolation optimale, le substrat est laissé à l'air ambiant en salle blanche à 50% humidité pendant 12h minimum.

La résine AZ4562 possède une viscosité élevée. Les effets de bords lors de l'enduction sont donc très importants et provoquent l'apparition d'une surépaisseur sur la périphérie du substrat. Afin d'obtenir un bon contact entre l'échantillon et le masque lors de l'insolation, il est nécessaire d'éliminer cette surépaisseur par centrifugation avec de l'acétone. Cela permet de s'affranchir de tout problème de diffraction pouvant mener à une perte de résolution. L'étape d'insolation est réalisée grâce à l'aligneur double face EVG 620. Le masque utilisé pour la réalisation du moule doit être préalablement aligné avec les motifs situés en face arrière du substrat donneur. La Figure 2.8 et la Figure 2.9 présentent les profils obtenus, selon différentes dose d'insolation et temps de développement, pour des films de résine d'épaisseur de 10 μm et de 35 μm . La révélation du moule après insolation s'effectue dans un bain de développeur AZ 400K (dilution 1:4 dans de l'EDI). Le bain de développement doit être renouvelé pour le développement de chaque échantillon mais aussi au bout de 2 min pour un même échantillon.

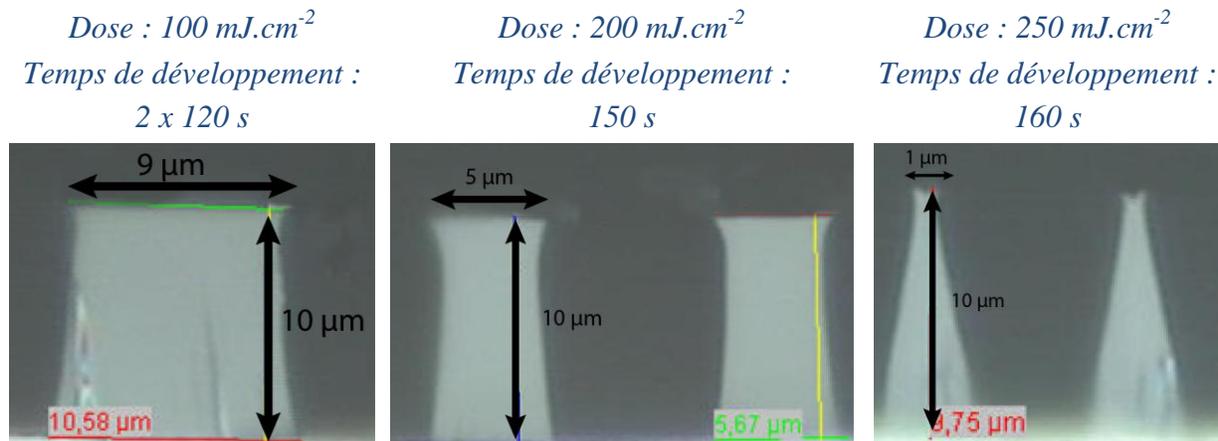


Figure 2.8 : Profils des flancs obtenus pour une épaisseur de résine AZ4562 de 10 μm observés au microscope optique

Ainsi pour une épaisseur de 10 μm , la combinaison la plus appropriée pour obtenir des flancs relativement verticaux correspond à un temps de développement de 150 s pour une dose de 200mJ/cm².

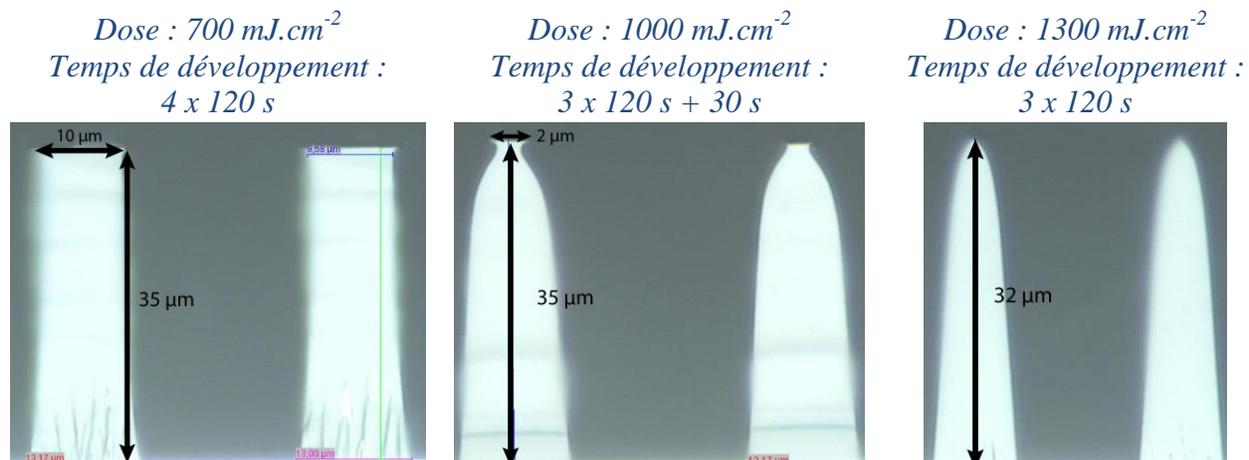


Figure 2.9 : Profils des flancs obtenus pour une épaisseur de résine AZ4562 de 35 μm observés au microscope optique

Pour un film de 35 μm d'épaisseur, la combinaison la plus appropriée correspond à une dose de 700 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour un temps de développement de 8 min avec un renouvellement du bain toutes les 2 min.

La surface de la résine est relativement hydrophobe. En effet, l'angle de contact formé par une goutte d'EDI déposée sur le moule de résine est en moyenne de 90° . L'état de surface de la résine doit être modifié afin de faciliter la pénétration de l'électrolyte dans de petits motifs ($<5 \mu\text{m}$) et de faciliter la désorption des bulles d'hydrogène lors de la croissance électrolytique. L'utilisation d'un traitement plasma (voir Chapitre 3 section 2) d'oxygène semble une alternative intéressante. Le traitement est réalisé à l'aide d'un bâti « Pico » (Diener) de nettoyage et d'activation de surface. Les paramètres de traitement sont exposés dans le Tableau 2.4.

<i>Pression de travail (mbar)</i>	<i>Puissance du générateur (40kHz) (W)</i>	<i>Temps de traitement (s)</i>
0,6-0,8	80	30

Tableau 2.4 : Paramètres opératoires du traitement de surface de la résine

Ce traitement conduit à l'abaissement de l'angle de contact à 10° . La surface est ainsi rendue hydrophile.

5.3. Croissance électrolytique du film de nickel

La croissance du film de nickel s'effectue par voie électrolytique à travers le moule élaboré précédemment.

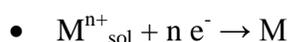
5.3.1. Principe de l'électrolyse

L'électrolyse [SCH 00] est un processus de transformation de l'énergie électrique en énergie chimique. Le dispositif expérimental le plus simple comporte deux électrodes (une anode et une cathode) plongées dans un seul électrolyte et reliées à une source externe de courant. Des montages plus élaborés comportent une troisième électrode de référence afin de mesurer le potentiel de l'électrode de travail.

L'anode, lieu d'arrivée du courant, est le siège de l'oxydation où les ions métalliques créés vont passer en solution (dans le cas d'une anode soluble) :



La cathode, lieu où arrivent les électrons (e^-), est le siège de la réduction des espèces métalliques en solution :



Une réaction électrochimique est le résultat d'une succession d'étapes élémentaires. Principalement trois : le transfert de masse, les réactions de surfaces et le transfert de charges. Le

transfert de masse correspond au transfert de matière dans la solution par migration, par diffusion et/ou par convection. Le transfert de charge correspond au transfert d'électrons à la surface de l'électrode dans la double couche électrochimique d'Helmholtz.

Dans nos conditions de travail, les dépôts sont effectués en mode galvanostatique. Une densité de courant j est imposée à l'électrode de travail, le potentiel de l'électrode étant libre d'évoluer.

5.3.2. Montage expérimental

Le montage expérimental employé pour le dépôt de nickel est schématisé sur la Figure 2.10. L'alimentation électrique est un potentiostat Autolab (Metrohm). La cathode où se produit la réaction de réduction est constituée par le substrat porteur. L'anode est constituée par une plaque de nickel dont la surface est supérieure à la surface de dépôt des microstructures. La distance interélectrodes est fixée à 10 cm.

Rappelons que la croissance ne peut avoir lieu que sur des surfaces conductrices. Ainsi, il n'y a pas de croissance sur les zones protégées par la résine. Les zones préalablement détournées sur la périphérie du substrat sont donc recouvertes par une couche de résine fine afin d'y éviter le dépôt de métal lors de la croissance et ainsi conserver une surface de contact connue entre l'électrolyte et le substrat donneur. Le contact électrique est pris en périphérie de l'échantillon où une zone conductrice est systématiquement libérée. La faible résistivité et l'épaisseur de la sous-couche permettent d'obtenir une surface équipotentielle.

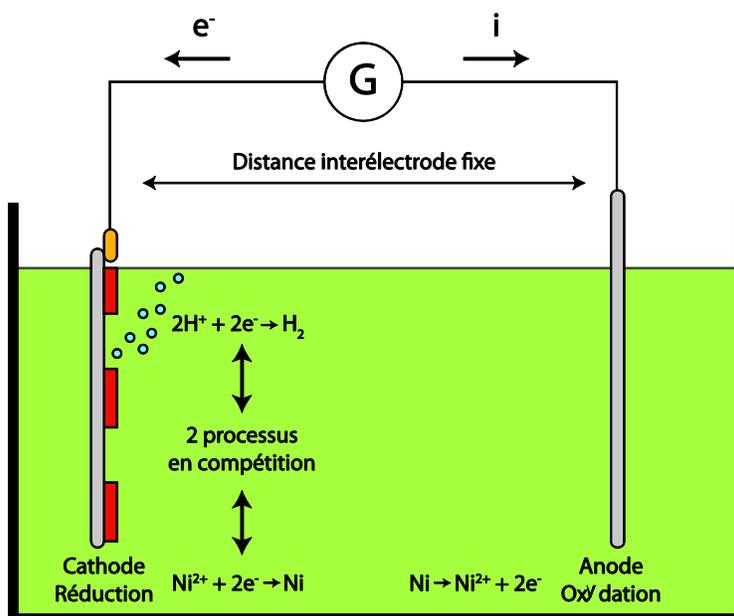


Figure 2.10 : Schéma du dispositif expérimental

La composition de l'électrolyte, exposée dans le Tableau 2.5, correspond à un « bain de Watts » couramment utilisé pour le dépôt de nickel [SCH 00].

Espèce chimique	Formule chimique	Concentration (mol.L ⁻¹)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Composition (g.L ⁻¹)
Sulfate de nickel	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,75	262,8	197,1
Chlorure de nickel	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,02	237,7	4,7
Acide borique	H ₃ BO ₃	0,4	61,8	24,7
Saccharine	C ₇ H ₅ NO ₃ S	0,016	183,2	2,9

Tableau 2.5 : Composition de l'électrolyte pour la croissance de nickel

La composition du bain influe sur la structure du dépôt mais aussi sur sa composition. Ainsi, le sulfate et le chlorure de nickel permettent lors de leur dissociation de donner des cations Ni²⁺ dont la réduction conduit à la formation du dépôt métallique. Une solution concentrée en ions métalliques aboutit à des dépôts à grains fins et adhérents, quant à une solution diluée, elle donne des dépôts rugueux et spongieux. La présence de chlorures favorise l'abaissement de la surtension et l'augmentation de la densité de courant limite [KEK 97]. De plus, en présence de sulfates, les anodes de nickel tendent à s'oxyder, ainsi la présence d'ions chlorures favorise l'attaque anodique.

La présence d'un acide permet de réduire la chute de tension lors du passage du courant dans la solution. Le pH de l'électrolyte est un paramètre primordial intervenant sur la qualité des couches déposées. Si le pH de la solution subit une forte augmentation, cela risque d'amplifier la formation d'hydroxydes métalliques et donc de perturber la croissance du film. Ainsi l'acide borique (H₃BO₃) est souvent utilisé comme tampon pour la croissance de nickel. Celui-ci agit comme un acide de Lewis : sa dissociation libère des ions H⁺ supplémentaires limitant la formation de ces hydroxydes métalliques [BAD 82]. La réaction de dissociation de l'acide borique est la suivante : H₃BO₃ = H₂BO₃ + H⁺ + e⁻. Les dépôts obtenus présentent souvent des grains plus fins [HOR 81].

Pour finir, la saccharine²² est une molécule à longue chaîne carbonée servant à inhiber la croissance des grains et des germes cristallins en bloquant des sites de dépôt. Cet additif favorise une croissance bidimensionnelle plutôt que tridimensionnelle et donc un dépôt à grains fins. Elle permet aussi d'améliorer l'efficacité du courant et réduit les contraintes intrinsèques par inhibition de la réduction d'hydrogène [RAS 01].

5.3.3. Influence de la densité de courant

La densité de courant j , exprimée en mA.cm⁻², correspond à l'intensité du courant par unité de surface. Elle influe sur les propriétés et la morphologie des dépôts. En effet, le potentiel de l'électrode, ainsi que la vitesse de croissance v , exprimée en m.s⁻¹, sont des fonctions linéaires et croissantes de la densité de courant comme le montre l'Équation 2.2 basée sur la loi de Faraday, qui est valable dans le cas d'une réaction unique et si le transfert de masse n'est pas le processus limitant [QUE 01].

²² 1,1-dioxo-1,2-benzothiazol-3-one

$$v = \frac{M}{n.F.\rho} \cdot j$$

Équation 2.2

Où M correspond à la masse molaire du métal déposé (kg.mol^{-1}), n au nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox, F à la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}) et ρ à la masse volumique du métal.

Dans le cas où une autre réaction à lieu à la cathode, seule une fraction de courant j_c est consommée par le dépôt du métal considéré. Il est donc nécessaire d'introduire la notion d'efficacité du courant ou rendement cathodique r_c défini suivant l'Équation 2.3.

$$r_c = \frac{j_c}{j} = \frac{v}{v_t}$$

Équation 2.3

Où v correspond à la vitesse de dépôt réelle, v_t à la vitesse de dépôt théorique pour j total.

La Figure 2.11 présente la variation de vitesse de croissance obtenue pour des motifs carrés de 1 mm^2 en fonction de la densité de courant.

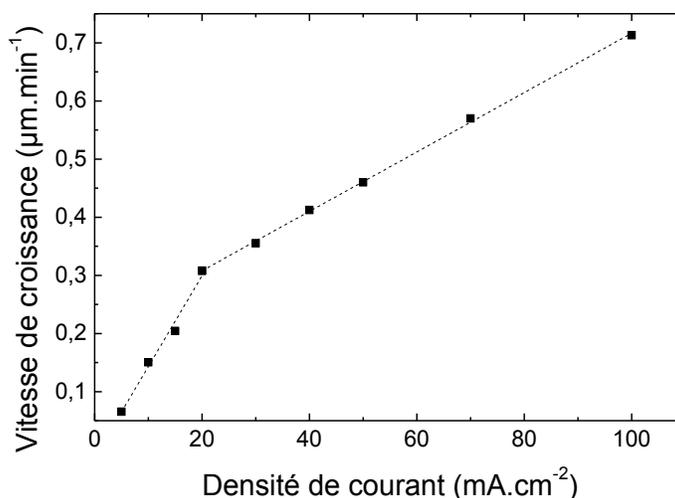


Figure 2.11 : Influence de la densité de courant sur la vitesse de croissance

Lors de la croissance de nickel, deux processus sont en compétition : le dégagement d'hydrogène et la réduction du nickel. Le dégagement d'hydrogène provient de la réaction de réduction de l'eau liée au couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($E_{0/ESH} = 0 \text{ V}$) qui intervient à un potentiel supérieur à la réduction du nickel liée au couple Ni/Ni^{2+} ($E_{0/ESH} = -0,25$). Ainsi lorsque la réduction du nickel a lieu, les deux processus sont impliqués.

La variation de vitesse de croissance, directement liée à la loi de Faraday, présente deux régimes linéaires. La pente du premier régime correspond à un dégagement faible d'hydrogène. La pente

du second régime, plus faible, traduit une efficacité du courant réduite par la formation d'un important dégagement d'hydrogène. Pour des densités de courant supérieures à 100 mA.cm^{-2} , la rugosité de surface du dépôt devient élevée comme le montre l'image acquise par microscopie électronique et présentée sur la Figure 2.10.

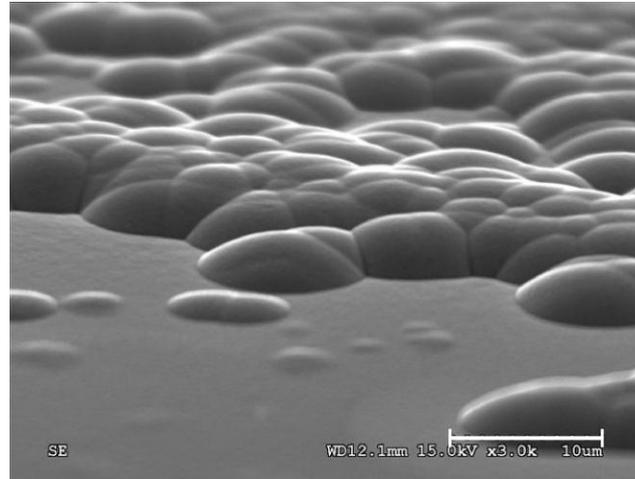


Figure 2.12 : Image MEB d'un dépôt de Ni à forte densité de courant, barre d'échelle $10 \mu\text{m}$

La Figure 2.13 présente les profils topographiques de dépôt de Ni de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de surface 1 mm^2 pour plusieurs densités de courant. L'acquisition a été réalisée par interférométrie optique en lumière blanche par l'intermédiaire d'un instrument Zoomsurf de la société Fogale Nanotech.

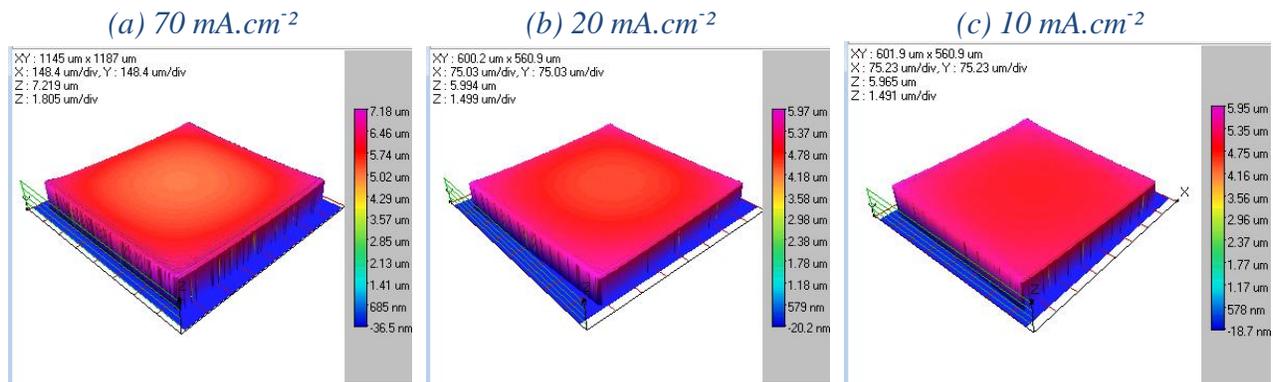


Figure 2.13 : Profils topographiques acquis par interférométrie optique en lumière blanche

Pour une densité de courant de 70 mA.cm^{-2} , la différence d'épaisseur entre le centre et le bord du motif est de 20 %. Pour les densités de courant plus faibles de 20 et 10 mA.cm^{-2} , la différence est respectivement de 15 % et 8 %. Cette différence est la conséquence de la densification des lignes de courant sur les bords des motifs qui s'amplifie avec l'augmentation de la densité de courant. Ce phénomène est appelé « effet de pointe » ou « effet de bord ». Nous avons donc choisi de travailler avec une densité de courant de 10 mA.cm^{-2} pour l'élaboration des microstructures dans l'optique de limiter ces effets tout en ayant une vitesse de croissance modérée et un dégagement d'hydrogène limité.

Des mesures complémentaires de rugosité de surface, acquis en décalage de phase en lumière monochromatique, ont démontré que la rugosité du dépôt de Ni restait inférieure à 10 nm pour des densités de courant inférieures à 100 mA.cm².

Certaines techniques existent pour limiter le phénomène d'effet de pointe comme la réalisation de motif de piégeage de ligne de champs, la réalisation de moule à épaisseur variable [QUE 01], ou encore par l'utilisation de courant pulsé [LIN 06]. Dans le cas du courant pulsé, une alternance de cycles positifs et négatifs permet lors des phases négatives de graver à forte densité de courant les bords des motifs. Tandis que dans les phases positives de dépôt, l'emploi d'une faible densité de courant permet de limiter les effets de bords. Les géométries et les dimensions des microstructures étant très diversifiées nous n'avons pas mis en œuvre ces différentes méthodes.

5.3.4. Caractérisations mécaniques du film de nickel

Des tests de nanoindentation ont été réalisés par l'équipe de Lionel Buchaillot de l'Institut d'Electronique, de Microelectronique et de Nanotechnologie (IEMN) à Villeneuve d'Ascq. Un module d'Young du nickel de l'ordre de 200 GPa a été mesuré sur nos échantillons. Cette valeur est très proche de celle du nickel massif de 214 GPa.

La Figure 2.14 présente la comparaison des profils du substrat donneur, après dépôt de la couche d'amorçage et après dépôt d'un film de nickel de 8 µm d'épaisseur électrodéposé sur toute la surface du substrat. Les profils ont été acquis par balayage laser par l'intermédiaire du dispositif de mesure de contrainte.

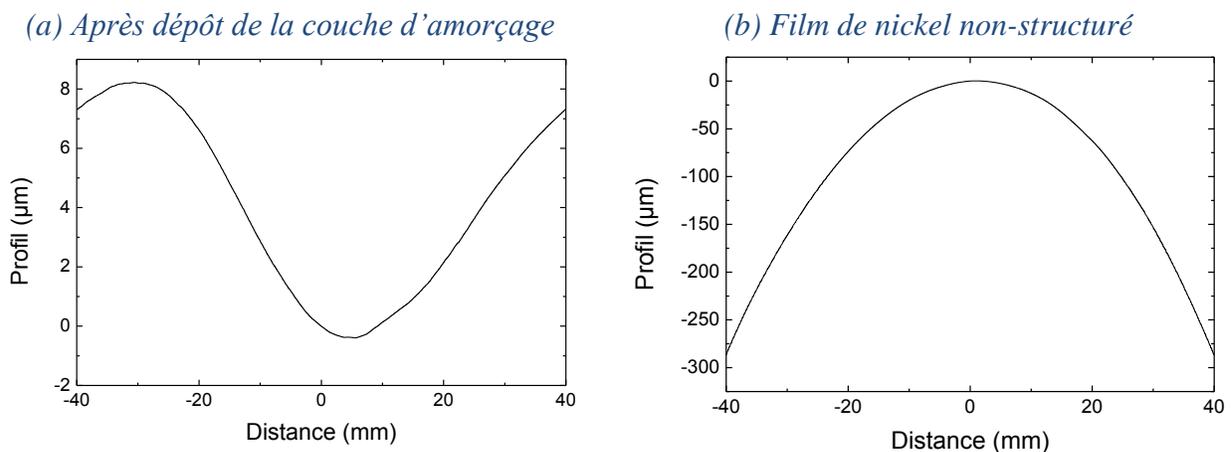


Figure 2.14 : Profils topographiques du substrat acquis par balayage laser avant et après dépôt d'un film de nickel non-structuré

La contrainte calculée pour des films de nickel compris entre 8 et 20 µm est comprise dans une gamme de -45 à -70 MPa. Ces valeurs de contraintes compressives sont faibles et inférieures à la gamme de celles rapportées dans la littérature pour la croissance électrolytique de nickel à partir de bain de Watts [SCH 00].

5.3.5. Elaboration des microstructures

Comme exposé précédemment, les structures sont élaborées à travers le moule de résine avec une densité de courant de 10 mA.cm^{-2} . Une fois les structures élaborées, le moule de résine est éliminé à l'aide d'acétone. La sous couche de cuivre est ensuite éliminée par gravure sélective du nickel par rapport au cuivre en utilisant une solution "Copper Etch BTP" commercialisée par la société Transene. La gravure physique de la couche, au moyen d'un bâti de gravure anisotrope par faisceau d'ion argon IBE²³, est envisageable dans le cas de microstructures présentant des ouvertures de petites tailles ne permettant pas une bonne pénétration d'une solution (voir Chapitre 4). Néanmoins le phénomène de gravure humide isotrope est bénéfique pour libérer les structures du substrat donneur sur quelques micromètres.

La Figure 2.15 présente des images, acquises par microscopie électronique, de quelques microstructures, après l'élimination du moule de résine.

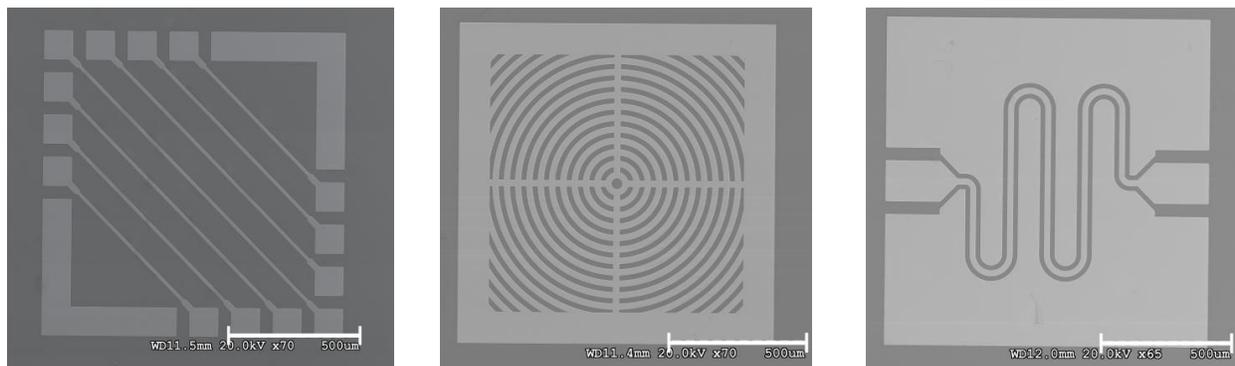


Figure 2.15 : Images MEB des microstructures après élimination du moule de résine, barre d'échelle 500 μm

Cette inspection par microscopie électronique confirme la bonne définition des microstructures après la suppression du moule de résine.

La Figure 2.16 présente le profil topographique d'une microstructure après son élaboration par voie électrolytique. L'acquisition a été réalisée par interférométrie optique en lumière blanche par l'intermédiaire du profilomètre optique Zoomsurf.

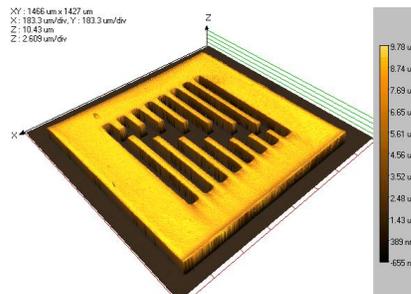


Figure 2.16 : Profil topographique d'une microstructure acquis par interférométrie optique en lumière blanche

²³ Ion Beam Etching

L'emploi d'une faible densité de courant, lors de la croissance électrolytique, a permis de limiter les effets de bords sur les microstructures comme le montre la Figure 2.16. La rugosité de surface des microstructures est inférieure à 10 nm.

6. Assemblage des substrats donneur et récepteur

6.1. Techniques d'assemblage de substrats à basse température

L'assemblage de substrats (Figure 2.17) est une technologie clé pour la fabrication de micro/nanosystèmes, de substrats hétérogènes mais aussi pour l'encapsulation et l'intégration de composants sur des supports rigides comme flexibles. Il existe une grande variété de techniques dépendant de la nature des substrats, des conditions requises et du budget thermique. La réduction des coûts, la miniaturisation et l'intérêt porté sur l'intégration hétérogène ont nécessité de développer des soudures de plus en plus efficaces, et ce notamment à basse température.

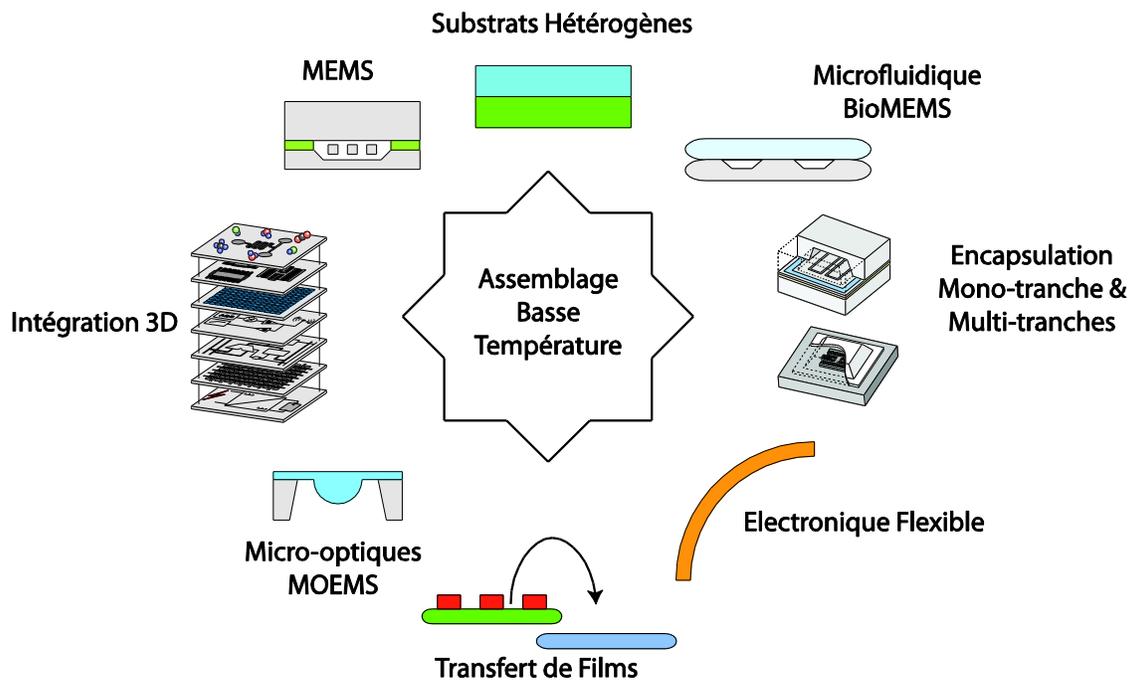


Figure 2.17 : Assemblage à basse température

Des efforts considérables ont été réalisés pour réduire le budget thermique de l'assemblage. Ainsi de nombreuses techniques autorisent la soudure à basse température ($T \leq 200^\circ\text{C}$) grâce au développement de divers traitements de surface (chimiques, plasmas, sources d'ions ou de radicaux, ...), à l'introduction de nouveaux matériaux de soudure organique comme inorganique et au développement de techniques de chauffage localisée (effet joule, laser, RF, ...). De nombreux travaux et ouvrages ont été publiés récemment. Nous ne décrivons pas exhaustivement toutes les méthodes mais nous présenterons le principe, les avantages et inconvénients des principales techniques présentées dans le Tableau 2.6.

Techniques	Matériaux de soudure	Températures et conditions	Avantages	Inconvénients
Directe	Aucun ou couche mince oxyde ou nitrure	Traitement conventionnel : 600-1200 °C Traitement plasma et radicaux : 200-400 °C Nettoyage source d'ion : 25-200 °C	Adhérence forte Hermétique Résistant hautes températures	Faible rugosité et forte planéité des substrats à souder
Soudure intermédiaire	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄ Sol-gel Verre fritté	60-450 °C	Hermétique Adhérence forte	
Anodique	Aucun	200-500 °C 200-1500 V Pas de pression	Adhérence forte Hermétique Résistant hautes températures	Application d'une tension électrique Contaminations au sodium Contraintes résiduelles
Fusion	Métallique	150-450 °C Faible pression	Adhérence forte Hermétique	Fluage Soudure conductrice
Eutectique	Au-Si, Al-Si, Au-In, ...	160-500 °C Pression faible à modérée	Adhérence forte Hermétique	Sensible aux oxydes
Thermocompression	Au-Au, Cu-Cu, Al-Al, Cu-Sn, Ti-Ti, Ti-SiO ₂ , Siliciure, ...	250-600°C Pression forte 100-800MPa	Hermétique	Force à appliquée Faible rugosité et forte planéité des substrats à souder
Adhésif	Résine, SU8, BCB, Parylène, PDMS, Epoxy, PC, PS, ...	T _{amb} -400°C Faible à modérée	Adhérence forte Température de soudure faible Versatilité	Non-hermétique Stabilité thermique

Tableau 2.6 : Les différentes techniques d'assemblage [BOS 10, LYE 02, NIK 06, TON 99]

Le principe de base commun à toutes les techniques de soudure consiste à établir des liaisons chimiques entre deux matériaux par leur mise en contact intime (quelques Ångström). La cohésion des atomes et des molécules entre les deux matériaux est assurée par quatre types d'interactions : les liaisons covalentes, les interactions de Van der Waals, les liaisons métalliques et finalement les liaisons ioniques. Les énergies de ces différentes interactions sont très différentes comme le montre le Tableau 2.7.

Type de liaison	Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)
<u>Liaisons chimiques :</u>	
Ionique	400-1000
Covalente	60-700
Métallique	110-350
<u>Liaisons intermoléculaires (Van der Waals) :</u>	
Liaisons hydrogène	<50
Dipôle-dipôle	<20
Dipôle-dipôle induit	<2
Dispersion	<40

Tableau 2.7 : Energie de liaison pour différents types d'interactions [TAT 95]

Les différentes techniques de soudure présentées dans le Tableau 2.6 peuvent être classées selon deux catégories: la soudure directe et la soudure indirecte.

6.1.1. Techniques de soudure directe

Les techniques de soudure directe consistent à générer un contact intime entre deux substrats afin de créer des liaisons chimiques entre les deux matériaux. Généralement trois étapes interviennent dans le processus d'assemblage : le nettoyage, l'activation de surface et finalement la soudure. Pour garantir un contact intime, les substrats doivent présenter des planéités très importantes et des rugosités très faibles avec des surfaces dépourvues de toutes contaminations et de poussières. Selon le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces, résultant du prétraitement chimique ou éventuellement plasma, les mécanismes impliqués conduisant à la formation de liaisons entre les deux substrats sont différents [LYE 02].

Dans le cas de la soudure Si-Si et si les surfaces sont oxydées, des molécules d'eau s'absorbent à la surface de l'oxyde sur les terminaisons silanols²⁴. A température ambiante, lors de la mise en contact des substrats, des liaisons hydrogènes s'établissent entre les molécules d'eau. Puis lors d'un recuit à haute température, la réaction suivante s'effectue :



²⁴ Si-OH

Si les surfaces sont hydrophobes, ce sont les interactions de Van der Waals (entre les dipôles Si-F et Si-H) qui vont assurer la soudure à température ambiante où l'adhérence reste faible. La réaction engendrée par l'application d'un traitement haute température est alors la suivante :

- $\text{Si-H} + \text{Si-H} = \text{Si-Si} + \text{H}_2$.

Les procédés de soudure directe peuvent aussi être appliqués avec d'autres matériaux comme par exemple des assemblages Si-Quartz [BEL 09], Si-LiNbO₃ [TAK 01], Si-Cu [ITO 03] et même pour des assemblages de matériaux III-V GaN-GaAs [HIG 07].

D'énormes progrès sur l'activation par traitement de surface ont été réalisés pour limiter le budget thermique et favoriser la formation de liaisons fortes à basse température [MOR 11]. L'activation par traitement plasma d'oxygène [WIE 00] ou par des faisceaux d'ions argon [TAK 05] a permis de réaliser des soudures à température ambiante. De nouvelles méthodes, comme les techniques de traitement en plasma post-décharge par flux de radicaux neutres sont apparues pour leur faible abrasivité et leur fort pouvoir d'activation de surface [BEL 09]. Ainsi la dégradation et l'augmentation de la rugosité de surface est moins impactées qu'avec des traitements plasmas ou par des sources d'ions.

Une autre technique directe est la **soudure anodique** qui s'applique à l'assemblage de substrats de silicium avec des substrats de verre. Un substrat de verre dopé, contenant de l'oxyde de sodium (Na₂O), est mis en contact avec un substrat de silicium. L'assemblage est porté à une température comprise entre 200°C et 500°C pour augmenter la mobilité des ions dans le verre tandis qu'une tension de 200 à 1200V est appliquée [WEI 03]. La création d'un champ électrique engendre la migration des espèces ioniques. Les ions Na⁺ migrent vers le pôle négatif créant ainsi un déficit cationique dans certaines zones proches de l'interface. Les ions oxygènes O²⁻, quant à eux, diffusent vers l'interface verre-silicium pour former un oxyde (SiO₂). Cette technique tolère mieux les défauts de planéité et de rugosité des substrats que la soudure directe silicium-silicium. De plus, il est également possible de réaliser une soudure anodique avec des couches intermédiaires en verre, silice, aluminium, nitrure de silicium et en silicium polycristallin. Cette technique est couramment employée pour l'encapsulation hermétique dans diverses applications [KUT 04, STE 06]. Toutefois, elle présente certaines limitations, notamment sur la contamination au sodium qui peut rendre la soudure incompatible avec une intégration CMOS éventuelle.

De nouvelles améliorations ont été proposées récemment pour la soudure anodique. Une solution pour réduire le budget thermique est d'augmenter la tension dans la gamme du kV pour abaisser la température en dessous de 200°C [WON 09]. L'activation de surface par l'intermédiaire de plasmas d'oxygène est aussi une solution [CHO 01]. Les dommages électriques, les contaminations au sodium, les contraintes thermomécaniques peuvent être minimisés en travaillant à basse température avec des électrodes en verre métallisé et par l'emploi de barrières de diffusion.

6.1.2. Techniques de soudure indirecte

Dans les techniques de soudure indirecte, l'assemblage est généralement assuré par une couche intermédiaire de nature métallique, organique, inorganique ou par une combinaison de plusieurs matériaux.

Dans le procédé de **soudure par fusion**, des couches métalliques ou d'alliages déposées par pulvérisation, évaporation, ou formées par voie électrolytique, sont utilisées comme couche de scellement. Ainsi, après avoir mis en contact les substrats, ces derniers sont portés à la température de fusion du matériau de soudure. Le passage en phase liquide des zones de soudures permet de réaliser un contact intime des surfaces. La plupart des procédés de soudure par fusion sont réalisés sous un flux d'azote pour éviter la formation d'oxydes à la surface des métaux.

La **soudure eutectique** est une variante de la soudure par fusion. La formation d'une phase eutectique pour certains alliages apparaît à plus faibles températures que celles des corps purs constituant l'alliage. Ainsi, la formation de l'alliage se produit au niveau de l'interface des deux matériaux, créant une soudure forte et hermétique à relativement basse température. Quelques combinaisons d'alliage eutectique sont présentées dans le Tableau 2.8.

Alliage	Température eutectique (°C)	Composition	Références
In-Sn	118	51.7 at% In	[YU 09]
Ag-In	144	3 % Au en masse	[MAD 09]
Au-Sn	280	71 at% Au	[VOL 09]
Au-Si	363	81,4 at% Au	[SHP 06]
Al-Ge	420	48,4 % en masse Al	[CHI 12]
Al-Si	577	12,6 % Si en masse	[CHI 12]

Tableau 2.8 : Présentation de différents alliages eutectiques

Cette technique présente différents avantages, notamment une température de soudure modérée, une très bonne adhérence et un joint de soudure hermétique. Le principal désavantage de cette technique provient des contraintes extrinsèques induites par la différence de coefficient d'expansion thermique des matériaux constituant l'alliage eutectique entraînant une contrainte lors de la soudure qui peut amener à sa rupture à plus ou moins long terme.

Les soudures eutectique et métallique présentent des inconvénients comme la diffusion par capillarité de la phase liquide, les interdiffusions incontrôlées, les dégagements gazeux (couche pulvérisée, dégradation du vide) et un budget thermique élevé. L'emploi de soudures multicouches peut permettre de limiter les phénomènes d'oxydation pré-soudure, tandis que l'emploi de cordons microstructurés peut permettre un meilleur contrôle du fluage de la phase liquide [LAN 08].

La température de soudure peut être réduite notamment par l'emploi d'une soudure de type « *Transient Liquid Phase* »²⁵ présentée sur la Figure 2.18. Cette technique fait intervenir des alliages métalliques qui fondent à basse température comme l'Au-In [WEL 08a]. Dans une première phase une couche à faible point de fusion (In) se liquéfie pour permettre un contact intime avec le métal parent (Au). Le joint se solidifie par la formation de composés intermétalliques (Figure 2.18.a) entre le métal parent et la couche à faible point de fusion. Ensuite, le maintien de la température d'assemblage permet d'homogénéiser le joint de soudure. Ainsi le solide formé présentera une température de fusion plus élevée (>495 °C). Cependant cette technique est très sensible à la présence d'oxyde. De plus, la fusion à basse température suivie par la diffusion de l'intermétallique nécessite d'employer de forte rampe de température [WEL 08b].

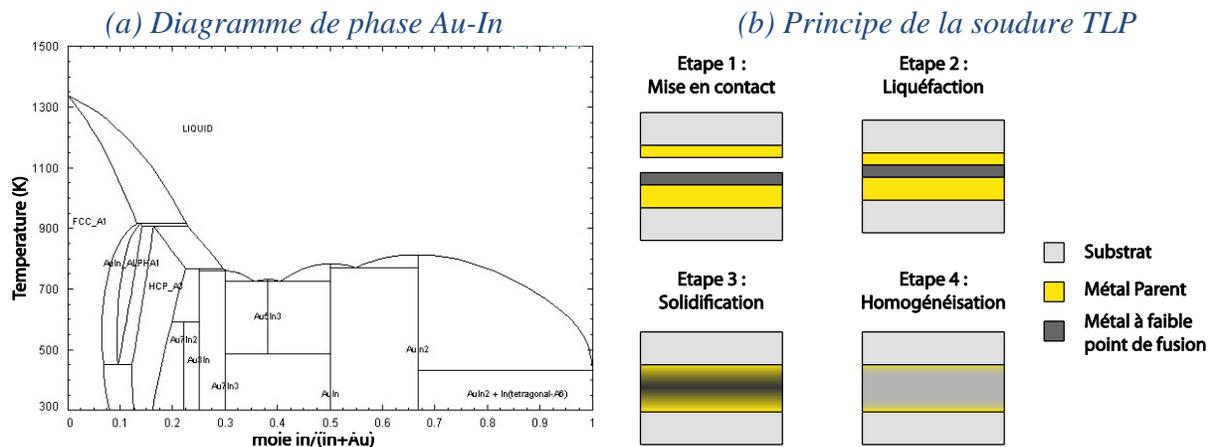


Figure 2.18 : Soudure à basse température « *Transient Liquid Phase* »

Une autre soudure métallique, n'impliquant pas de phase liquide, est la **thermococompression** qui utilise le principe de la déformation plastique à l'état solide. La mise en contact intime sous forte pression de deux films métalliques mène à la création de liaisons entre les deux métaux. L'utilisation d'un traitement thermique associé permet de renforcer la force de soudure. Ce procédé nécessite la présence d'un film métallique sur les deux substrats de l'assemblage. On recense une multitude de combinaisons comme les assemblages Cu-Cu, Au-Au, Al-Al ou encore Ti-Ti [LAN 07].

Cette technique présente de nombreux avantages, notamment une température de soudure plus basse que les autres types de soudure. Son principal inconvénient est qu'elle nécessite une force de compression plus importante et requière des planéités de surface très importantes. En effet, lors de la soudure par thermocompression, il n'y a pas de phase liquide pour garantir un contact intime entre les deux surfaces. Cette soudure est hermétique, cependant l'utilisation de matériaux pulvérisés n'est pas à privilégier à cause du dégazage de ces matériaux.

De nouvelles améliorations ont permis d'augmenter l'énergie d'adhérence des assemblages par thermocompression. Ainsi la température de soudure de l'assemblage Au-Au a pu être abaissée à

²⁵ TLP

160 °C grâce à la passivation de l'or par l'intermédiaire de SAMs [ANG 07]. La température la plus basse température (150 °C) pour la soudure Cu-Cu a été atteinte grâce à un nettoyage de surface par un faisceau d'ions Ar combiné à une soudure à pression atmosphérique sous oxygène [SHI 09].

Pour finir, le dernier type de soudure que nous allons aborder est la **soudure adhésive**. Elle fait intervenir une couche polymère, utilisée comme adhésif entre deux substrats. Le passage d'une phase solide à une phase liquide ou viscoélastique par chauffage et/ou exposition au rayonnement ultra-violet permet, en combinaison avec une force de pression de mettre en contact intime les matériaux de soudure. Trois classes de polymères sont distinguées [NIK 06] :

- les thermoplastiques
- les thermodurcissables
- les élastomères

Les premiers possèdent un point de fusion et une température de transition vitreuse qui leur donnent la capacité de pouvoir être refondus ou remodelés. Les seconds, une fois polymérisés, ne pourront plus être refondus. Les élastomères quant à eux sont capables de subir de grandes déformations avec l'application de faibles contraintes mécaniques et ont la faculté de revenir à leur forme initiale. Le Tableau 2.9 regroupe les principaux polymères impliqués dans les assemblages de type adhésif.

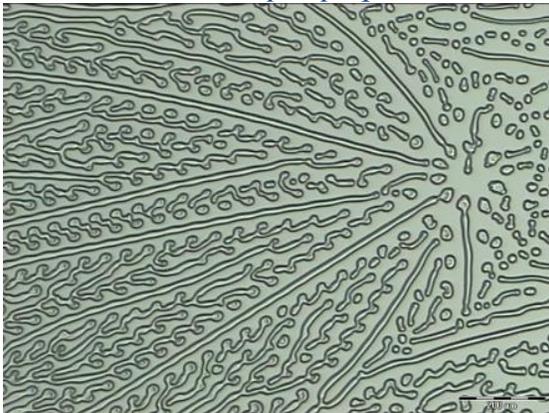
<i>Polymères</i>	<i>Caractéristiques</i>	<i>Photodéfinissable</i>
Colle époxyde	<ul style="list-style-type: none"> • Thermodurcissable • Traitement thermique • Polymères bi-composants • Soudure forte et stable chimiquement 	NON
Cole époxyde UV	<ul style="list-style-type: none"> • Thermodurcissable • Traitement UV • Soudure forte et stable chimiquement 	OUI
Résine positive	<ul style="list-style-type: none"> • Thermoplastique • Photosensible • Faible force de soudure • Fusion à chaud • Dégazage 	OUI
Résine négative	<ul style="list-style-type: none"> • Thermodurcissable • Traitement thermique / UV • Faible force de soudure • Thermiquement et chimiquement instable 	OUI
Benzocyclobutène BCB	<ul style="list-style-type: none"> • Thermodurcissable • Traitement thermique • Soudure forte • Chimiquement et thermiquement stable 	OUI
Polyméthylsiloxane PMMA	<ul style="list-style-type: none"> • Thermoplastique • Fusion à chaud 	OUI
Polydiméthylsiloxane PDMS	<ul style="list-style-type: none"> • Elastomère • Traitement thermique 	NON (Oui avec additifs)
Fluoropolymères	<ul style="list-style-type: none"> • Thermoplastique ou thermodurcissable • Traitement thermique ou fusion à chaud • Stable chimiquement 	NON
Polyimides	<ul style="list-style-type: none"> • Thermoplastique ou thermodurcissable • Dégazage 	NON
Parylène	<ul style="list-style-type: none"> • Thermoplastique • Fusion à chaud 	NON
Cires	<ul style="list-style-type: none"> • Thermoplastique • Fusion à chaud • Stabilité thermique faible • Soudure temporaire. 	NON
Polyétheréthercétone PEEK	<ul style="list-style-type: none"> • Thermoplastique • Soudure à chaud 	NON

Tableau 2.9 : Polymères usuels employés pour la soudure adhésive [GAR 09, NIK 06]

Durant le procédé, le polymère est dans un état liquide ou semi-liquide qui permet d'assurer un contact intime, si celui-ci présente une bonne mouillabilité sur la surface avec laquelle il est en contact. Ainsi, l'énergie de surface du solide doit nécessairement être plus grande que celle du liquide. Dans certains cas, il reste possible d'utiliser des promoteurs d'adhérence pour augmenter l'énergie de surface du solide. La pression d'assemblage est aussi un paramètre important puisqu'elle facilite la déformation du polymère. Les polymères thermodurcissables doivent être non-polymérisés ou partiellement polymérisés avant la soudure pour qu'ils puissent se déformer et s'adapter à la surface.

Néanmoins pour les scellements adhésifs, le problème majeur peut provenir de l'apparition plus ou moins importante de réseaux fibreux. Ceux-ci correspondent à du gaz piégé dans le polymère (Figure 2.19) durant l'étape de scellement. Ces réseaux fibreux diminuent la surface de contact et donc la force d'adhérence des substrats. La structuration du polymère et l'assemblage sous vide permettent de s'affranchir de ce phénomène.

(a) Image de réseaux fibreux acquise au microscope optique



(b) Image MEB en coupe d'un empilement Si-BCB-Si

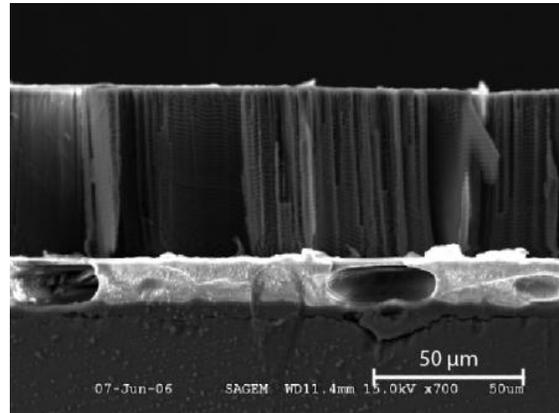


Figure 2.19 : Réseaux fibreux observés dans des films de BCB polymérisés [BRA 10]

Bien que les différentes méthodes présentées soient dans la gamme des températures dite compatible avec les composants de type MEMS, elles peuvent présenter une différence en termes de fiabilité, d'herméticité, d'adhérence et de coût. Nous avons choisi la soudure adhésive pour sa polyvalence, pour la possibilité d'employer des matériaux photo-définissables, et de plus, elle ne nécessite aucun traitement particulier sur le substrat cible.

6.2. Assemblage des substrats par joint adhésif BCB

Notre choix s'est porté sur le benzocyclobutène comme matériau de soudure. En effet, il présente une température de polymérisation relativement basse comprise entre 200 et 300°C, une capacité à s'adapter à la topographie de surface du substrat, une résistance aux solvants et un faible taux d'absorption d'eau [JOU 05]. C'est un polymère largement utilisé en micro-électronique comme diélectrique [BUR 90] ou comme couche de passivation [HA 06]. Il a ensuite été introduit dans l'assemblage de composants avec l'apparition des techniques d'encapsulation sur tranche [KIM 08, NIK 01, OBE 04, SEO 08, WIE 06]. En effet, il propose de nombreuses caractéristiques

intéressantes comme le montre le Tableau 2.10. Notamment une forte résistivité et une faible conductivité thermique qui permettront d'isoler électriquement et thermiquement les microstructures du substrat récepteur.

Propriétés	Valeurs
Constante diélectrique (1 kHz-20 GHz)	2,65
Tension de claquage	5,3 MV.cm ⁻¹
Courant de perte	4,7.10 ⁻¹⁰ A.cm ⁻² à 1,0 MV.cm ⁻¹
Résistivité	1.10 ¹⁹ Ω.cm
Conductivité thermique	0,29 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ à 24 °C
Stabilité thermique	1,7% de perte de masse à 350 °C par heure
Température de transition vitreuse T _g	>350 °C
Module d'élasticité	2,9 ± 0,2 GPa
Résistance à la traction	87 MPa
Elongation à la traction	8 ± 2,5 %
Coefficient de Poisson	0,34
Contrainte résiduelle sur silicium à 25°C	28 ± 2 MPa
Coefficient de dilatation thermique	42 ppm.°C ⁻¹ à 25 °C

Tableau 2.10 : Propriétés du Benzocyclobutène [DOW 05]

Il existe deux séries de BCB : la série 3000, non photosensible, et la série 4000, résine négative que nous avons mise en œuvre dans cette étude. Trois viscosités différentes sont disponibles pour cette série. Notre objectif n'étant pas de travailler avec des épaisseurs très importantes de diélectrique, le BCB 4024 convient pour notre étude.

Le BCB est le résultat de la polymérisation du monomère dont la structure est présentée sur la Figure 2.20.

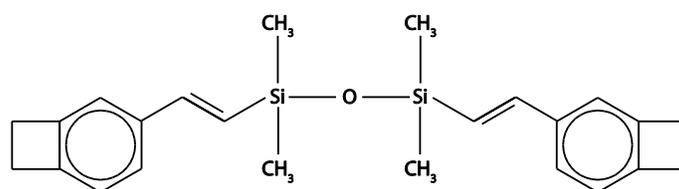


Figure 2.20 : Monomère

Le principal avantage du BCB est qu'il est compatible avec divers matériaux et ne libère pas des sous-produits de réaction pendant le processus de scellement. En effet, la réaction de polymérisation en chaîne du BCB est une succession de deux étapes. La première consiste en l'ouverture du cycle pour former la quinodiméthane par activation thermique (Figure 2.21.a).

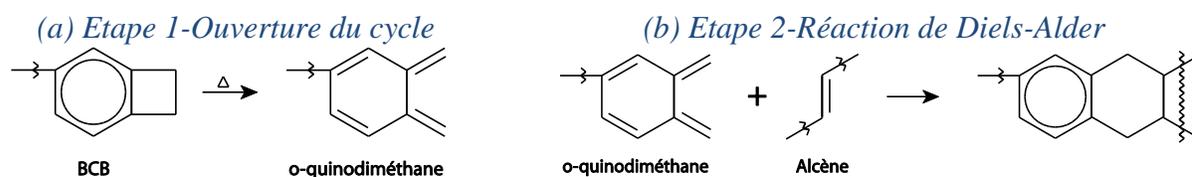


Figure 2.21 : Etape 1-Ouverture du cycle

La seconde étape (Figure 2.21.b) est une réaction de Diels-Alder où la quinodiméthane réagit avec un groupe alcène du pré-polymère de BCB. Ces derniers vont se lier à d'autres monomères, augmentant la taille du polymère, et créant un réseau tridimensionnel. Il n'y a donc pas formation de molécules telles que l'eau, comme dans les réactions de polycondensation, et donc une diminution du risque de piéger des gaz lors du scellement [GAR 09].

6.3. Réalisation de l'étape d'assemblage

Le transfert des microstructures implique de réaliser des cordons de soudure de BCB qui assureront l'adhérence des microstructures sur le substrat cible. Nous avons réalisé des cordons de soudure de forme carrée placés sur la périphérie des microstructures, avec des largeurs de 50, 100, 150 et 200 μm comme le montre l'étape 7 de la Figure 2.1.

Un étalonnage préalable de l'enduction du BCB a été réalisé. La Figure 2.22 présente l'évolution de l'épaisseur des cordons BCB (après traitement thermique, insolation et développement) en fonction de la vitesse de rotation utilisée lors de la centrifugation (temps : 30 s). L'enduction du BCB a été réalisée sur des substrats de silicium présentant des microstructures en nickel. Les mesures de l'épaisseur des cordons ont été effectuées sur les microstructures, par profilométrie mécanique, après développement du film polymère.

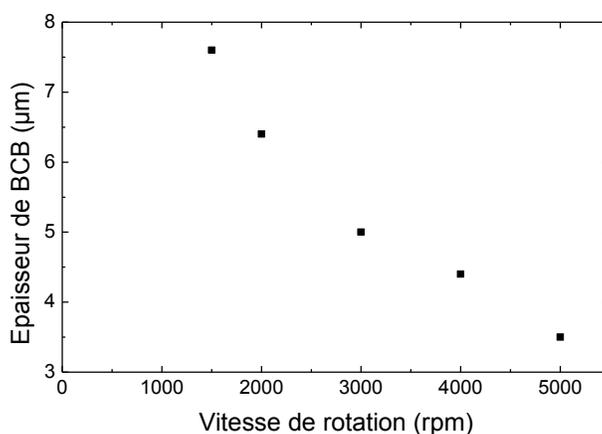


Figure 2.22 : Variation de l'épaisseur du film de BCB en fonction de la vitesse de rotation

D'après la Figure 2.22, l'épaisseur de polymère est modulable. Ainsi, le gap induit par le cordon de soudure entre le substrat cible et les microstructures peut être ajusté, par la combinaison de la force de pression imposée lors du scellement et l'épaisseur de BCB initiale. La modulation du gap offre une perspective intéressante quant à la réalisation de capteur de pression notamment pour la définition de la gamme de mesure (voir Chapitre 4).

Nous avons choisi de travailler avec une épaisseur de 3,5 μm après enduction. La procédure de réalisation des cordons est exposée dans le Tableau 2.11. Pour renforcer l'adhérence du film de BCB sur les microstructures en nickel, un promoteur d'adhérence l'AP3000 (Dow Chemical) est utilisé [STO 99].

<i>Etape</i>	<i>Paramètres opératoires</i>
Enduction AP3000	Accélération : 3000 $\text{tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$ Vitesse de rotation : 3000 tr.min^{-1} Temps de rotation : 30 s
Traitement thermique	Sur plaque chauffante : 30 s à 110 °C
Enduction BCB 4024 épaisseur	Accélération : 3500 $\text{tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$ Vitesse de rotation : 3500 tr.min^{-1} Temps de rotation : 30 s
Traitement thermique	Sur plaque chauffante : 90 s à 80 °C
Insolation	100 mJ.cm^{-2} (dominante à 365 nm)
Développement	DS 2100 3 min

Tableau 2.11 : Procédure pour la réalisation des cordons de soudure en BCB

Lors de l'étape d'insolation, le masque définissant les zones où seront présents les cordons de BCB doit être aligné avec les microstructures. La Figure 2.23 montre un cordon de BCB de 100 μm de largeur après insolation et développement sur un motif carré de nickel.

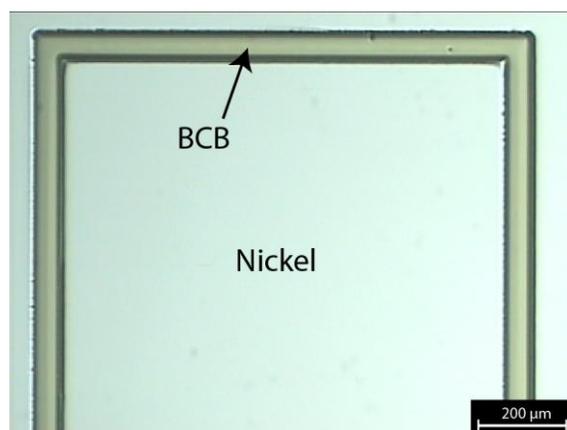


Figure 2.23 : Image acquise au microscope optique d'un cordon de BCB

Une fois les cordons structurés, le substrat récepteur doit être aligné avec les motifs présents en face arrière du substrat donneur. L'alignement et la mise en contact des substrats sont réalisés par l'intermédiaire d'un module (Figure 2.24.b) pouvant s'adapter sur l'aligneur double face EVG 620. Le module est ensuite inséré dans la chambre (Figure 2.24.c) de l'équipement de soudure de substrat EVG 501 (Figure 2.24.a).

(a) Equipement de soudure complet



(b) Module amovible



(c) Chambre de soudure

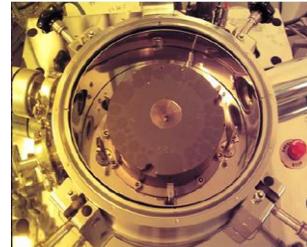


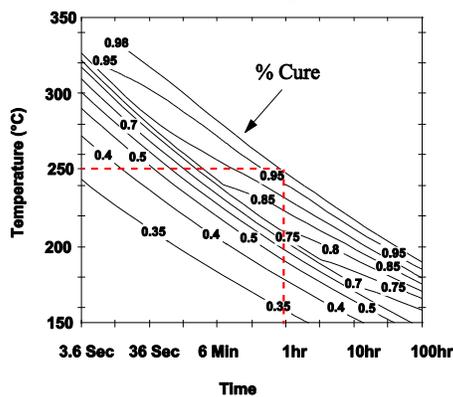
Figure 2.24 : Equipement de soudure de substrat EVG 501

La précision d'alignement est de 1 μm avant soudure. Cependant à cause du fluage du polymère sous l'effet de la pression et de la température, si la force n'est pas parfaitement répartie verticalement un désalignement ($>10 \mu\text{m}$) peut apparaître après l'assemblage [NIK 03].

Le temps et la température de polymérisation sont des paramètres importants. Une polymérisation presque complète du polymère doit être atteinte pour garantir une certaine stabilité thermique et mécanique après assemblage. D'après la Figure 2.25.a, une polymérisation presque complète du BCB est atteinte pour un temps de 60 min à 250 $^{\circ}\text{C}$.

La soudure est réalisée sous vide, avec une force de 3500 N pour le piston. Ce qui correspond à une pression de 15 MPa en se rapportant à la surface de contact de $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ entre le film de BCB et le substrat récepteur. Le cycle thermique imposé à l'assemblage est représenté sur la Figure 2.25.b et a été développé lors de précédentes études [BRA 06, LAN 07].

(a) Taux de polymérisation en fonction des conditions d'assemblage [DOW 05]



(b) Cycle thermique imposé durant l'étape d'assemblage des substrats

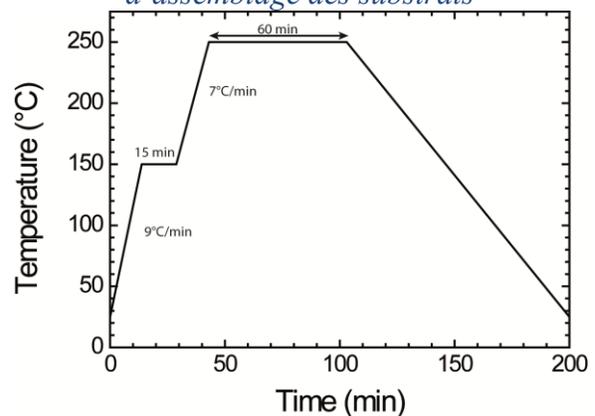


Figure 2.25 : Etape de polymérisation du BCB

6.4. Libération des microstructures sur le substrat cible

La séparation mécanique s'effectue, par insertion sur quelques millimètres, d'un coin métallique entre les deux substrats. Une rotation complète est ensuite effectuée. Pour finir, le coin sert de levier et permet la libération mécanique des microstructures (Figure 2.26).

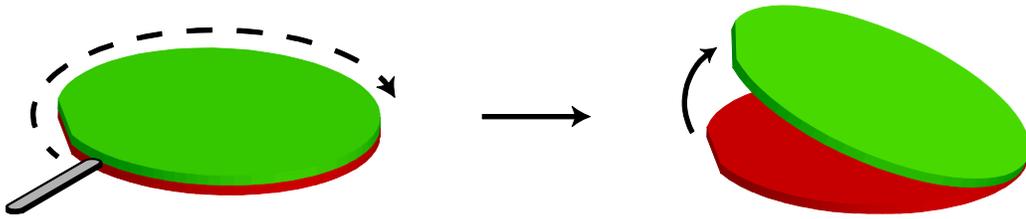
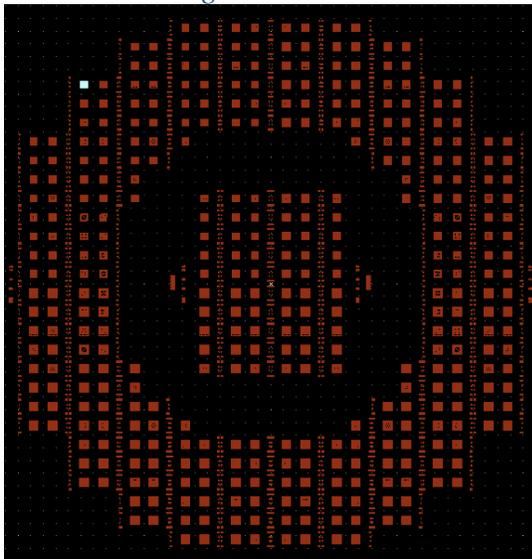


Figure 2.26 : Méthode de séparation mécanique du substrat donneur et du substrat récepteur

Le rendement observé pour le transfert de microstructures, en incluant toute les étapes technologiques, est supérieur à 90%. La Figure 2.27.b représente un substrat de silicium récepteur où des microstructures ont été transférées à partir d'un substrat donneur comportant l'ensemble des motifs dessinés sur le masque de lithographie (Figure 2.27.a) employé pour le micromouillage des structures.

(a) Dessin de masque employé pour le micromouillage des microstructures



(b) Substrat récepteur de 100 mm après transfert

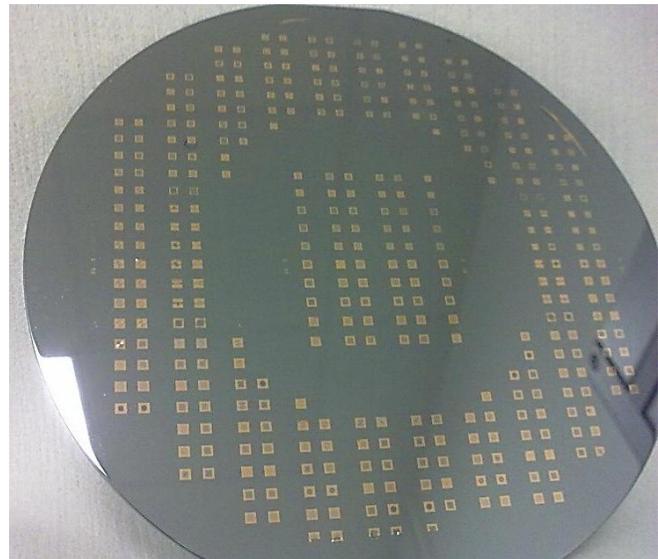


Figure 2.27 : Observation optique du rendement de transfert sur un substrat de 100 mm

7. Conclusion

Le Chapitre 2 s'est attaché à l'étude et au développement d'un procédé de transfert de films, basé sur l'utilisation de couche à adhésion contrôlée. Ce procédé implique le transfert à basse température d'un film de nickel structuré et électrodéposé à partir d'un substrat donneur vers un substrat cible.

Après avoir justifié nos motivations quant aux choix des matériaux et des méthodes, nous nous sommes intéressés à la description et à l'optimisation des étapes technologiques impliquées.

Deux familles de couches à adhésion contrôlée ont été développées pour assurer une faible adhérence du film à transférer sur le substrat donneur tout en garantissant une adhérence suffisante pour mener à bien toutes les étapes de réalisation du film de nickel structuré. Les couches fluorocarbonées ont été utilisées dans le cas de l'élaboration de films à basse température alors que les couches de carbone permettent d'envisager le transfert de films élaborés à basses et hautes température.

Les microstructures en nickel ont été réalisées par micromoulage. La croissance électrolytique a été optimisée afin de limiter les effets de bords sur les microdispositifs et d'obtenir des états de surface présentant de faibles rugosités.

Après leur élaboration, les différentes microstructures ont pu être transférées vers un substrat cible, grâce à l'emploi d'une soudure adhésive BCB réalisée à basse température (250 °C). En plus d'assurer une bonne adhérence des structures sur une grande variété de substrat, le BCB a permis de par ses propriétés intrinsèques d'isoler électriquement, thermiquement et mécaniquement les microstructures du substrat cible.

Finalement, l'étape de séparation du substrat donneur et du substrat récepteur a été réalisée manuellement. Toutefois un dispositif mécanique permettant de contrôler la séparation est en cours de réalisation.

Références du Chapitre 2

- [ANG 07] X.F. Ang, F.Y. Li, W.L. Tan, Z. Chen, C.C. Wong, J. Wei, "Self-assembled monolayers for reduced temperature direct metal thermocompression bonding", *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 061913, 2007.
- [BAD 82] Y. Badé, *Techniques de l'ingénieur*, M1605, 1982.
- [BEL 09] R.E. Belford, S. Sood, "Surface activation using remote plasma for silicon to quartz wafer bonding", *Microsystem Technologies*, vol. 15(3), pp. 407-412, 2009.
- [BOS 10] A. Bosseboeuf, "Low temperature wafer bonding processes and their application to microfabrication", in *Proc. 2nd IEEE International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration*, 2012.
- [BRA 06] S. Brault, X. Leroux, M. El-Amrani, E. Dufour-Gergam, F. Parrain, S. Lani, A. Bosseboeuf, "BCB wafer bonding technologies for wafer-level packaging with an integrated MEMS resonator", in *Proc. 39th International Symposium on Microelectronics IMAPS*, 2006.
- [BRA 08] Patent : S. Brault *et al.*, n° 0958583, February 2nd 2009.
- [BRA 10] S. Brault, "Etude du procédé de transfert de films. Applications : Encapsulation sur tranche et élaboration de micro-dispositifs", *Manuscrit de these*, Université Paris Sud, 2010.
- [BUR 90] D. Burdeaux, P. Townsend, J. Carr, P. Garrou, "Benzocyclobutene (BCB) dielectrics for the fabrication of high density, thin film multichip modules", *Journal of Electronic Materials*, Vo. 19(12), pp. 1357-1366, 1990.
- [CHI 12] V. Chidambaram, H.B. Yeung, G. Shan, "Development of CMOS compatible bonding material and process for wafer level MEMS packaging application under harsh environment", in *Proc. International Conference on Solid-State and Integrated Circuit*, vol. 32, 2012.
- [CHO 01] S.W. Choi, W.B. Choi, Y.H. Lee, B.K. Ju, B.H. Kim, "Effect of Oxygen Plasma Treatment on Anodic Bonding", *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 38(3), pp. 207-209, 2001.
- [COT 03] B. Cotterell, Z. Chen, J.B. Han, N.X. Tan, "The strength of the silicon die in flip-chip assemblies", *Journal of Electronic Packaging*, vol. 125, pp. 114-119, 2003.
- [DOW 05] "Processing procedures for cyclotene 4000 series photo BCB resins", *Dow Chemical Datasheet*, 2005.
- [GAR 09] O. Garel, "Etude de procédé d'élaboration et caractérisation de microdispositifs en silicium poreux pour la mesure du taux d'humidité", *Manuscrit de thèse*, Université Paris Sud, 2009.
- [GER 08] G. Gerlach, W. Dotzel, "Introduction to microsystem technology", *Wiley*, ISBN 978-0-470-05861-9, 2008.
- [HA 06] M.W. Haa, S.C. Leeb, S.S. Kimb, C.M. Yunb, M.K. Hana, "Ni/Au Schottky gate oxidation and BCB passivation for high-breakdownvoltage IGaN/GaN HEMT", *Superlattices and Microstructures*, vol.40(4-6), pp. 562-566, 2006.
- [HIG 07] E. Higurashi, Y. Tokuda; M. Akaike; T. Suga, "Room temperature GaN-GaAs direct bonding by argon-beam surface activation", *Proc.SPIE*, V. 6717, pp. 67170L, 2007.
- [HOR 81] J. Horkans, "Effect of plating parameters on electrodeposited NiFe", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128(1), pp.45-49, 1981.
- [IM 99] J. Im, T. Stokich, J. Hetzner, G. Buske, J. Curphy, E.O. Shaffer, G. Meyers, "Development of adhesion promoters to enhance polymer/substrate interface toughness", in *Proc. International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces*, pp. 53-56, 1999.

- [ITO 03] T. Itoh, H. Okada, H. Takagi, R. Maeda, T. Suga, "Room temperature vacuum sealing using surface activated bonding method", in *Proc. 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Transducers*, vol. 2, pp. 1828-1831, 2003.
- [JOU 05] A. Jourdain, P. De Moor, I. De Wolf, H.A.C Tilmans, "Mechanical and electrical characterization of BCB as a bond and seal material for cavities housing (RF-) MEMS devices", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, pp. S89-S96, 2005.
- [JOU 05] A. Jourdain, P. De Moor, K. Baert, I. De Wolf, H.A.C Tilmans, "Mechanical and electrical characterization of BCB as a bond and seal material for cavities housing (RF-)MEMS devices", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15(7), pp. S89, 2005.
- [KEK 97] T. Kekesi, M. Isshiki, "Electrodeposition of copper from pure cupric chloride hydrochloric acid solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27(8), pp. 982-990, 1997.
- [KIM 08] Y.K. Kim, E.K. Kim, S.W. Kim, JU Byeong-Kwon, "Low temperature epoxy bonding for wafer level MEMS packaging", *Sensors and Actuators A*, vol. 143(2), pp. 323-328, 2008.
- [KUT 04] V.G. Kutchoukov, F. Laugere, W. van der Vlist, L. Pakula, Y. Garini, A. Bossche, "Fabrication of nanofluidic devices using glass-to-glass anodic bonding", *Sensors and Actuators A*, vol. 114(2-3), pp. 521-527, 2004.
- [LAN 07] S. Lani, "Etude de procédés d'encapsulation sur tranche sous vide ou quasi-hermétique pour les microsystèmes (opto)électronmécánicos", *Manuscrit de thèse*, Université Paris Sud, 2007.
- [LAN 08] S. Lani, A. Bosseboeuf, O. Garel, F. Parrain, N. Isac, D. Bouville, X. Leroux, "Multilayer Au-Si eutectic wafer bonding with microstructured sealing rings", *ECS Transactions*, vol. 16(8), pp. 147-154, 2008.
- [LIN 06] M. Lindblom, H. M. Hertz, A. Holmberg, "Pulse reverse plating for uniform nickel height in zone plates", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 24(6), pp. 2848-2851, 2006.
- [LOE 00] B. Löechel, "Thick-layer resists for surface micromachining", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 10(2), pp. 108-115, 2000.
- [LYE 02] S. Lye, J. Auberton-Hervé, "Silicon wafer bonding technology for VLSI and MEMS applications", *EMIS Processing Series*, vol. 1, ISBN 0-85296-039-5, 2002.
- [MAD 01] M. J. Madou, "Fundamentals of microfabrication. The science of miniaturization, second edition", *CRC Press*, 2002.
- [MAD 09] R.I. Made, C.L. Gan, L.L. Yan, A. Yu, S.W. Yoon, J.H. Lau, C. Lee, "Study of low-temperature thermocompression bonding in Ag-In solder for packaging applications", *Journal of Electronic Materials*, vol. 38(2), pp. 365-371, 2009.
- [MEN 01] W. Menz, J. Mohr, O. Paul, "Microsystem technology", *Wiley-VCH*, 2001.
- [MOR 11] H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, L. Di Cioccio, C. Moulet, L. Libralesso, P. Gueguea, R. Taibi, C. Deguet, "Low temperature direct bonding: An attractive technique for heterostructures build-up", *Microelectronics Reliability*, vol. 52(2), pp. 331-341.
- [MOR 12] H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, B. Imbert, L. DiCioccio, F. Baudin, C. Rauer, C. Morales, "Low temperature direct bonding assisted by CMP and plasma activation", in *Proc. 3rd IEEE International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration*, pp. 123-129, 2012.
- [NIK 01] P. Enoksson, P. Griss, E. Kalvesten, G. Stemme, "Low-temperature wafer-level transfer bonding", *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 10(4), pp. 525-531, 2001.
- [NIK 03] F. Niklaus, P. Enoksson, E. Kälvesten, G. Stemme, "A method to maintain wafer alignment precision during adhesive wafer bonding", *Sensors and Actuators A*, vol. 107(3), pp. 273-278, 2003.
- [NIK 06] F. Niklaus, G. Stemme, J. Q. Lu, R. J. Gutmann, "Adhesive wafer bonding", *Journal of Applied Physics*, vol. 99(3), pp. 031101, 2006.

- [NIK 06] F. Niklaus, G. Stemme, J. Q. Lu, R. J. Gutmann, "Adhesive wafer bonding", *Journal of Applied Physics*, vol. 99(3), pp. 031101, 2006.
- [OBE 04] J. Oberhammer, F. Niklaus, G. Stemme, "Sealing of adhesive bonded devices on wafer level", *Sensors and Actuators A*, vol. 110(1-3), pp. 407-412, 2004.
- [PAU 06] I. Paul, B. Majeed, K.M. Razeed, J. Barton, "Statistical fracture modeling of silicon with varying thickness", *Acta Materialia*, vol. 54(15), pp 3991-4000, 2006.
- [QUE 01] J.M. Quemper, "Croissance électrolytique sélective de métaux : application à la fabrication de micro-objets tri-dimensionnels", *Manuscrit de thèse*, Université Paris Sud, 2001.
- [RAM 01] F.E. Rasmussen, J.T. Ravnkilde, P.T. Tang, O. Hansen, S. Bouwstra, "Electroplating and characterization of cobalt-nickel-iron and nickel-iron for magnetic Microsystems applications", *Sensors and Actuators A*, Vol. 92(1-3), pp.242-248, 2001.
- [REI 08] K.A. Reinhardt, W. Kern, "Handbook of silicon wafer cleaning technology", *William Andrew Inc.*, 2008.
- [ROB 02] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering*, vol. 37(4-6), pp. 129-281, 2002.
- [SCH 00] M. Schlesinger, M. Paunovic, "Modern Electroplating: Fourth Edition", *John Wiley and sons inc.*, 2000.
- [SEO 08] S. Seok, N. Rolland, P-A. Rolland, "A novel packaging method using wafer-level BCB polymer bonding and glass wet-etching for RF applications", *Sensors and Actuators A*, vol. 147(2), pp.677-682, 2008.
- [SHI 09] A. Shigetou, T. Suga, "Modified diffusion bonding of chemical mechanical polishing Cu at 150 °C at ambient pressure", *Applied Physics Express*, vol. 2, pp. 056501, 2009.
- [SHP 06] O.G. Shpyrko, R. Streitl, V.S.K. Balagurusamy, A.Y. Grigoriev, M. Deutsch, B.M. Ocko, M. Meron, B. Lin, P.S. Pershan, "Surface crystallization in a liquid AuSi alloy", *Science*, vol. 313(5783), pp. 77-80, 2006.
- [STE 06] L. De Stefano, K. Malecki, F. G. Della Corte, L. Moretti, I. Rea, L. Rotiroti, I. Rendina, "A microsystem based on porous silicon-glass anodic bonding for gas and liquid optical sensing", *Sensors*, vol. 6, pp. 680-687, 2006.
- [TAB 08] A. Taberham, M. Kraft, M. Mowlem, H. Morgan, "The fabrication of lab-on-chip devices from fluoropolymères", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, pp. 064011, 2008.
- [TAK 01] H. Takagi; R. Maeda; T. Suga, "Room-temperature wafer bonding of Si to LiNbO₃, LiTaO₃ and Gd₃Ga₅O₁₂ by Ar-beam surface activation", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 11(4), pp. 348-352, 2001.
- [TAK 05] H. Takagi, R. Maeda, "Aligned room-temperature bonding of silicon wafers in vacuum by argon beam surface activation, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, pp. 290-295, 2005.
- [TAT 95] M. Tatoulian, "Rôle des propriétés d'un plasma hors équilibre He et NH₃ dans l'amélioration de l'adhésion des films de polypropylène. Caractérisation physico-chimique des interfaces aluminium/polypropylène", *Manuscrit de thèse*, Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [TON 99] Q.T. Tong, U. Gösele, "Semiconductor wafer bonding - Science and technology", *John Wiley and sons inc.*, ISBN 0-471-57481-3, 1999.
- [VOL 09] M. Volpert, C. Kopp, J. Routin, A. Gasse, S. Bernabe, C. Rossat, M. Tournair, R. Hamelin, V. Lecocq, "A fluxless bonding process using AuSn or Indium for a miniaturized hermetic package", in *Proc. 59th Electronic Components and Technology Conference*, pp. 224 -231, 2009.

- [WEI 03] J. Wei, H. Xie, M.L.Nai, C.K. Wong, L.C. Lee, Low temperature wafer anodic bonding, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 13, pp. 217-222, 2003.
- [WEL 08a] W.C. Welch III, "Vacuum and hermetic packaging of MEMS using solder", *Thesis manuscript*, University of Michigan, USA, 2008.
- [WEL 08b] W.C. Welch, K. Najafi, "Gold-indium Transient Liquid Phase (TLP) wafer bonding for MEMS vacuum packaging", in *Proc. IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 806-809, 2008.
- [WIE 00] M. Wiegand, M. Reiche, U. Gösele, "Time-dependent surface properties and wafer bonding of O₂-plasma-treated silicon (100) surfaces, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147(7), pp. 2734-2740, 2000.
- [WIE 06] M. Wiemer, C. Jia, M. Toepper, K. Hauck, "Wafer Bonding with BCB and SU-8 for MEMS Packaging", 1st Electronics System Integration Technology Conference, vol. 2, pp.1401-1405, 2006.
- [WON 09] K.J. Won, H.L. Chang, Y. Sung, "Low temperature multi layer stack wafer bonding technology development", in *Proc. 59th Electronic Components and Technology Conference*, pp. 20-24, 2009.
- [WU 01] S. Wu, E.T. Kang, K.G. Neoh, "Interaction of copper atoms with surface graft-copolymerized poly(tetrafluoroethylene) film: an in situ X-ray photoelectron spectroscopic study", *Applied Surface Science*, vol. 174, pp. 296-305, 2001.
- [YU 09] D.Q. Yu, L.L. Yan, C. Lee, W.K. Choi, S. Thew, C.K. Foo, J. H. Lau, "Wafer-level hermetic bonding using Sn/In and Cu/Ti/Au metallization", *Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 32(4), pp. 926-934, 2009.
- [ZHU 05] Y.X. Zhuang, A. Menon, "Wettability and thermal stability of fluorocarbon films deposited by deep reactive ion etching", *Journal of Vacuum Science Technology A Vacuum Surfaces and Films*, vol. 23(3), pp. 434-439, 2005.

Chapitre 3 : Ingénierie de l'adhérence

1. Introduction

Le procédé de transfert de films, présenté dans le Chapitre 2, est basé sur une différence de force d'adhérence des microstructures entre le substrat cible et le substrat donneur.

La stratégie proposée dans cette étude consiste à obtenir une faible énergie d'interface entre le film à transférer et le substrat donneur, combinée à une forte énergie d'interface entre le film et le système cible. L'enjeu est de maîtriser les différentes forces d'adhérence pour garantir la cohésion et la tenue des composants, durant leur procédé de fabrication, tout en permettant leur libération sur le substrat cible après assemblage.

Dans l'optique de réduire l'adhérence du film à transférer sur le substrat donneur, nous utiliserons des couches à faible énergie de surface de deux grandes familles : des couches fluorocarbonées et des couches de carbone. Les couches fluorocarbonées seront déposées par polymérisation plasma et leur adhérence pourra être modulée par des traitements plasmas spécifiques. Du fait de la stabilité thermique réduite des couches fluorocarbonées, l'emploi de films de carbone pouvant résister à des températures élevées permettra de transférer des films élaborés à haute température. Les couches de carbone seront déposées par pulvérisation cathodique magnétron.

Un point important sera d'identifier et de comprendre les phénomènes physicochimiques impliqués dans les processus d'adhésion/adhérence des différents films. Il s'agira de déposer et de caractériser finement des couches à adhésion contrôlée avec des techniques d'inspection in-situ (Spectroscopie d'émission optique, Spectrométrie de masse, ...) combinées à des techniques d'inspection ex-situ (XPS, FTIR, AFM, ellipsométrie, mesure angle de contact ...).

Dans une première partie, nous nous consacrerons à l'étude et à l'analyse des couches à adhésion contrôlée de nature fluorocarbonée déposées et traitées par plasma. Par la suite, le développement et la caractérisation de couches carbonées, pour le transfert de microstructures élaborées à hautes températures, sera exposé. Ainsi, nous nous attacherons à relier les propriétés physico-chimiques de ces deux familles de couches aux rendements de transfert et aux différentes mesures d'adhérence obtenues.

2. Couches à adhésion contrôlée de nature fluorocarbonée

2.1. Généralités sur les polymères fluorocarbonés

Les polymères fluorocarbonés, que nous noterons C_xF_y , sont constitués principalement d'un agencement d'atomes de fluor et de carbone.

Le polytétrafluoroéthylène²⁶, plus connu sous le nom de Teflon®, est un polymère fluorocarboné qui a été découvert par la société Dupont de Nemours en 1938. Le PTFE est composé d'un agencement linéaire de groupement $-(CF_2)-$, qui lui confère des propriétés remarquables et le distinguent ainsi des autres polymères thermoplastiques. La liaison forte C-F, d'énergie comprise entre 393 et 502 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dépendant de la phase cristalline, assure une bonne stabilité thermique et chimique du matériau. Comme le présente le Tableau 3.1, le PTFE est intéressant en vue de sa faible constante diélectrique, son faible coefficient de friction, ainsi que de son hydrophobie prononcée qui lui confère des propriétés anti-adhérentes. En effet, le Teflon® et les films fluorocarbonés, de par leurs propriétés physico-chimiques, couvrent un large domaine d'application dans diverses disciplines. Sa faible réactivité chimique permet de l'employer en tant que revêtement protecteur notamment pour les stents [LEW 10]. Il est aussi utilisé pour le masquage lors de gravures chimiques [BOD 05]. Son hydrophobie et son faible coefficient de friction le rendent utile pour son utilisation pour les revêtements anti-adhésifs de divers objets [AYO 99, SCH 00].

Les techniques conventionnelles de dépôt du PTFE en couche mince sont l'évaporation sous vide [USU 95], la pulvérisation de cibles [BIE 00], les dépôts par laser pulsé [DAO 06] ou encore la polymérisation plasma [LEW 08, STA 10]. Dans le cas idéal, les caractéristiques des films C_xF_y devraient se rapprocher de celles du PTFE. Malheureusement, aucune de ces techniques ne permet de reconstituer une couche mince "idéale", ayant la structure en chaînes linéaires $-(CF_2-CF_2)-$. Néanmoins, la polymérisation plasma offre une certaine modularité quant à la composition et aux propriétés des films obtenus, comme le montre le Tableau 3.1. De plus, cette technique assure une adhésion élevée entre le dépôt et le substrat, via des liaisons chimiques fortes [AGO 88, GNA 08]. Pour toutes ces raisons, nous allons utiliser cette technique dans le cadre de cette étude.

Propriétés	PTFE	Film C_xF_y
Energie de surface ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	1-20	20-52
Angle de contact avec l'eau ($^\circ$)	115	70-160
Module d'élasticité (GPa)	0,3-0,8	1-135
Résistance à la traction (MPa)	10-40	-
Allongement à la rupture (%)	400	-
Dureté (GPa)	0,05	0,3-13,5
Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,2	-
Coefficient de Poisson	0,46	-
Constante diélectrique	2,0-2,1	2,1-2,3
Coefficient de friction	0,05-0,2	0,05-0,08

Tableau 3.1 : Comparaison des propriétés physico-chimiques du PTFE conventionnel et des polymères fluorocarbonés déposés par polymérisation plasma [HAI 05]

²⁶ PTFE

Du fait de leur faible énergie de surface et de leur réactivité chimique réduite, les couches C_xF_y sont souvent difficiles à mettre en œuvre. Toutefois, le caractère anti-adhérent de ce type de couches est très intéressant en vue d'une utilisation comme couche de faible adhésion pour les procédés de transfert de films. Des études ont déjà été menées sur l'utilisation et le dépôt des couches de polymères fluorés comme couche de faible adhésion [CHO 03, JAS 99, SMI98, BEC 02]. Notamment, nous pouvons souligner une étude proposée par Keller *et al.* [KEL 07] employant le Teflon® comme agent de démoulage pour la réalisation de microstructures en SU8, comme le montre la Figure 3.1.

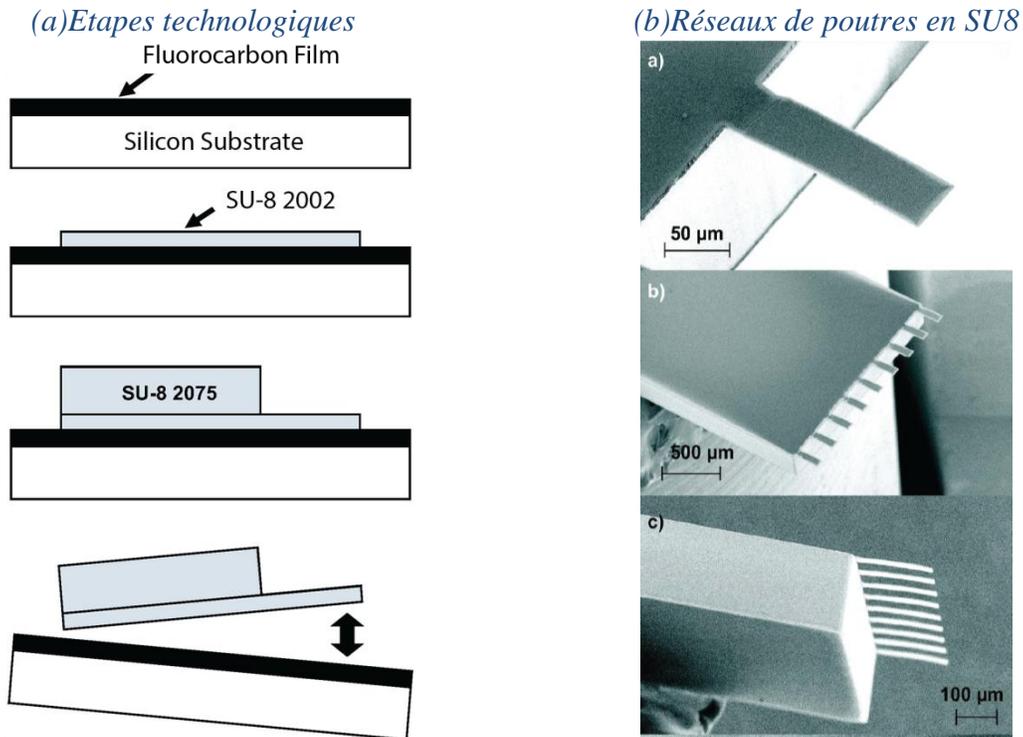


Figure 3.1 : Procédé de démoulage de microstructures en SU8 [KEL 07]

2.2. Croissance et traitement des couches fluorocarbonées par plasma

2.2.1. Définition d'un plasma

Un plasma peut être considéré comme un mélange gazeux, ionisé ou partiellement ionisé, restant globalement neutre. Les phénomènes d'ionisation peuvent être induits par un fort apport énergétique au milieu issu d'un champ électrique, ou de fortes radiations. A pression atmosphérique et à des températures de 5000 K, la matière n'existe que sous forme gazeuse. Au-delà de 10 000 K, la matière est principalement constituée d'espèces ionisées. Sous ces conditions et même à plus haute température, la matière peut être considérée comme un plasma. Sir William Crooks a proposé le concept du « 4^{ème} état de la matière » en 1879 pour qualifier les décharges électriques dans les gaz. Cependant Langmuir fut le premier à introduire le terme « plasma » pour qualifier les oscillations de couleur du nuage électronique du gaz qui lui rappelait une substance gélatineuse semblable au plasma sanguin.

Il est estimé que 99% de l'univers connu est sous forme de plasma, excepté pour les corps célestes froids et les planètes. Toutefois, plusieurs plasmas naturels sont observables sur Terre comme les éclairs, les aurores boréales, ou encore l'impact des météorites lorsqu'elles rentrent dans l'atmosphère terrestre. En laboratoire, il est possible de créer et de contrôler un plasma en augmentant l'énergie de la matière par voie mécanique, thermique, chimique, radiative, ou par application d'un champ électrique et magnétique comme le montre la Figure 3.2, ou encore par une combinaison de plusieurs de ces phénomènes.

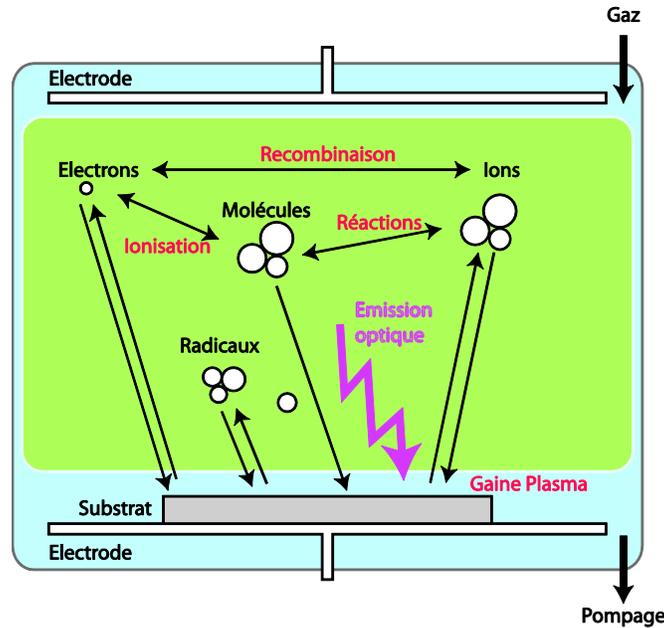


Figure 3.2 : Vue schématique d'un réacteur plasma à électrodes parallèles

Lorsque le plasma est créé par un champ électrique, les phénomènes de base de la physico-chimie reposent sur les processus d'excitation d'une molécule ou d'un atome par un électron accéléré par ce champ électrique. Les plasmas sont généralement divisés en deux catégories, à savoir les plasmas chauds et les plasmas froids. La distinction principale provient des températures T_e , T_i et T_N des espèces excitées (électrons, ions et neutres). En physique des plasmas, la température T_j d'une espèce j (avec $j = e, i, N$ correspondant respectivement aux électrons, aux ions et aux espèces neutres) est définie à partir de son énergie cinétique moyenne selon l'Équation 3.1 [KHA 94].

$$\frac{1}{2} \cdot m_j \cdot \langle w_j^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T_j.$$

Équation 3.1

Où m_j est la masse et w_j la vitesse de l'espèce j avec k correspondant à la constante de Boltzmann.

Les plasmas chauds se rapprochent de l'équilibre thermodynamique avec un taux d'ionisation proche de 100 %. Cette uniformisation de l'énergie se traduit par une uniformisation des températures des électrons et des espèces lourdes.

La distribution énergétique des plasmas froids, dits hors-équilibre, peut être décrite comme une distribution de Druyvesteyn (Figure 3.3), où la température des électrons est plus élevée que celle des ions ($T_e \gg T_i$). Cependant nous pouvons souligner l'existence de certains plasmas froids à l'équilibre thermodynamique comme les torches plasmas.

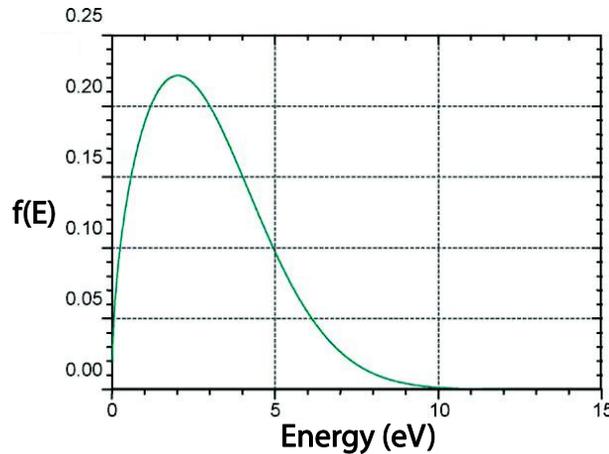


Figure 3.3 : Distribution énergétique des électrons dans un plasma froid [DEN 04]

Dans le cas des plasmas froids, l'énergie initialement introduite est dissipée par des processus de collisions élastiques et inélastiques entre les électrons et les particules. Les collisions élastiques contribuent à échauffer le gaz, tandis que celles définies comme inélastiques concourent à exciter les molécules de gaz ambiant. Ce mécanisme de transfert d'énergie en milieu gazeux conduit à l'obtention d'espèces gazeuses excitées de type radicalaire ou moléculaire, présentant différents états électroniques, vibrationnels et rotationnels, et des espèces ionisées et des atomes. Le taux d'ionisation reste néanmoins faible (de 10^{-4} à 10 %) dans ce type de plasma.

Deux types de décharges peuvent être distingués pour les plasmas froids: les décharges luminescentes et couronnes.

La décharge luminescente

Lorsque dans un réacteur en phase gazeuse, à une pression donnée p , on applique une différence de potentiel croissante entre deux électrodes distantes d'une distance d , il se produit pour un potentiel seuil V_s , une décharge électrique due à l'avalanche d'ionisations primaires et secondaires. C'est le début de l'avalanche électronique ou décharge de Townsend. Pour un potentiel appliqué légèrement supérieur à V_s , l'avalanche de Townsend est stabilisée et les phénomènes de désexcitations radiatives qui émettent un rayonnement dans le domaine spectral appartenant au visible, rendent la décharge luminescente.

La décharge couronne

On appelle décharge couronne, une décharge-autoentretenue en milieu gazeux à pression atmosphérique, dans laquelle la non-uniformité du champ électrique joue un rôle prépondérant. Ce type de décharge se caractérise, en outre, par le confinement des processus d'ionisation dans une région proche de l'électrode haute tension et par la présence d'une charge d'espace unipolaire hors de la zone d'ionisation.

2.2.2. *Polymérisation plasma d'espèces fluorées*

La polymérisation plasma implique une compétition entre des processus simultanés et antagonistes : le décapage de surface et la croissance du film [AGO 87]. Le décapage de surface est dû au bombardement ionique induit par le plasma sur la surface de l'échantillon. Dans le cas où des précurseurs gazeux fluorés sont impliqués, un décapage chimique abrasif, lié au fluor, est aussi mis en jeu. Les processus de décapage et de croissance restent indissociables, toutefois, par modulation des conditions de dépôt, un processus peut être privilégié par rapport à l'autre.

2.2.2.1. *Modèles de croissance*

Plusieurs modèles de croissance existent pour la synthèse des polymères fluorés par plasma. Nous nous intéresserons aux deux principaux, à savoir, le modèle de croissance activée et le modèle de macromolécule. Le modèle de croissance activée ou « AGM²⁷ », a été établi par le groupe de recherche de d'Agostino [AGO 86]. Selon ce modèle, la polymérisation se produirait grâce à l'interaction des radicaux CF_x (1 ≤ x ≤ 3) présents dans le plasma, avec des sites préalablement activés sur la surface de l'échantillon. L'activation des sites serait assurée par un transfert d'énergie du plasma vers la surface, notamment grâce à des collisions ioniques et électroniques. En outre, la polymérisation nécessite l'activation initiale du substrat et du polymère déjà déposé comme le montre la Figure 3.4.

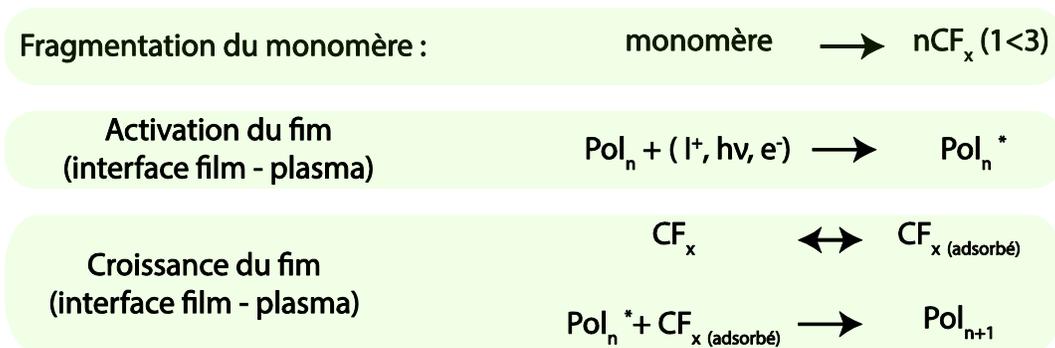


Figure 3.4 : *Modèle de croissance activée [LEW 09]*

Concernant le modèle des macromolécules, la croissance du film sur la surface serait due au dépôt de blocs d'espèces à fort poids moléculaire, créés au sein du plasma [SCH 03]. Suivant ce modèle, ce ne sont plus les radicaux CF_x qui constituent les "blocs de polymérisation", mais

²⁷ Activated Growth Model

plutôt les macromolécules, précédemment formées en phase gazeuse à partir de ces mêmes radicaux comme le montre la Figure 3.5.

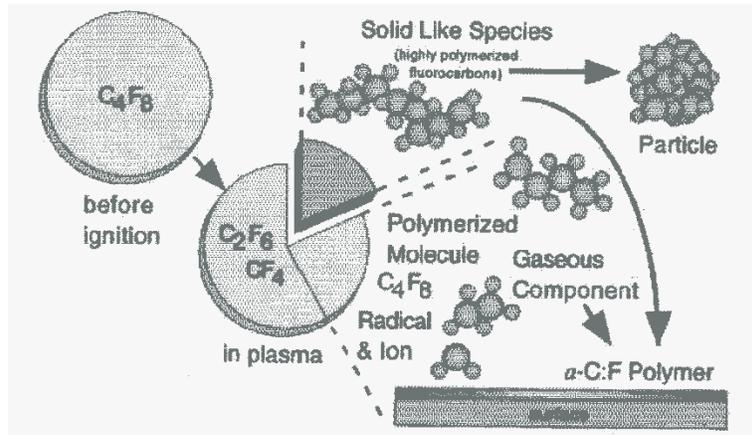


Figure 3.5 : Modèle des macromolécules [TAK 01]

Les polymères fluorocarbonés, déposés par polymérisation plasma, présentent généralement des structures tridimensionnelles réticulées avec des groupements CF_2 , mais aussi CF_3 , CF , $C-CF$, CHF_2 comme le schématise la Figure 3.6.

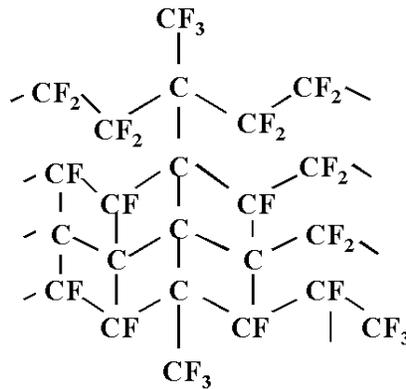


Figure 3.6 : Structure schématique d'un polymère fluorocarboné obtenue par polymérisation plasma [LEW 09]

Les propriétés, la structure et la composition des films sont modulables par l'intermédiaire des conditions de la polymérisation plasma.

2.2.2.2. Influence des conditions de dépôt

La configuration du réacteur plasma où le film est déposé influe sur les propriétés du plasma (densité électronique et ionique, température électronique et ionique, énergie des différentes particules) et donc sur celles du dépôt. Chaque réacteur possède sa propre géométrie et sa propre dynamique des gaz, qu'il soit tubulaire ou à électrodes parallèles. Cependant, certaines tendances se dégagent pour chaque paramètre [AGO 97]. Nous traiterons dans la suite de cette partie, l'influence de la position du substrat, de la nature du champ électrique, du choix du gaz précurseur, de la pression et du débit des gaz.

Position du substrat

Dans un premier temps, la nature du substrat influe sur les interactions plasma-surface et donc sur les vitesses relatives des processus de décapage et de polymérisation ce qui peut modifier la composition même des films [HAI 05]. La position du substrat par rapport à la zone de décharge influe sur la cinétique du dépôt. Lorsque le substrat est sur une des électrodes, en contact direct avec le plasma, l'échantillon est soumis au bombardement ionique et doit donc être refroidi. Par conséquent, la structure du film obtenu se rapproche de celle du gaz précurseur [LOP 92]. Lorsque le substrat se situe en post-décharge, il est exposé à des espèces énergétiques, à des précurseurs à longue durée de vie, mais pas au bombardement ionique. Ainsi, les films obtenus sont moins réticulés et leur concentration en espèces radicalaires, piégées dans le polymère, est moins importante. Les films sont plus riches en fluor, même si la cinétique de polymérisation est plus faible [AGO 87].

Mode d'application du champ électrique

Le champ électrique peut être appliqué en mode continu ou pulsé. Le mode pulsé est caractérisé par paramètre appelé le cycle de marche, ou « *duty cycle* », et définit par l'Équation 3.2.

$$d_c = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

Équation 3.2

Avec t_{on} et t_{off} qui correspondent aux durées où le champ électrique est appliqué ou éteint respectivement.

Lorsque le champ électrique est éteint, la concentration en espèces énergétiques décroît, ce qui se traduit par une diminution du rayonnement UV ainsi que du bombardement ionique. La réticulation engendrée par ce rayonnement UV, capable de casser certaines liaisons chimiques, est donc limitée. Le mode pulsé permet en définitive d'obtenir des films moins réticulés et mieux organisés avec des taux de fluor plus élevés [MAR 04].

Dans un plasma continu, les radicaux sont générés plus vite qu'ils ne sont consommés et le polymère en croissance est exposé constamment aux espèces ioniques. La probabilité de radicaux piégés dans le polymère est ainsi plus élevée. La densité de radicaux dans les plasmas pulsés, étant moins importante, les réactions post-décharge sont limitées et le film est moins réactif à la sortie du réacteur [LIU 04]. Le mode pulsé permet de mieux contrôler les propriétés et la structure du polymère déposé cependant la vitesse de croissance du film est faible [MAC 97, LAB 05].

Choix du gaz précurseur

Le choix du gaz précurseur est un paramètre déterminant pour la composition et la structure du film obtenu. Les gaz utilisés peuvent être des composés fluorés saturés ou insaturés, et des composés partiellement fluorés comme le gaz CHF_3 . Les principaux gaz utilisés sont C_2F_4 , C_2F_6 ,

C_3F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , C_6F_6 et C_6F_{12} [HAI 05]. Les gaz fluorés possédant des rapports F/C élevés favorise la gravure du polymère en croissance.

Généralement, les gaz fluorés peuvent être combinés à d'autres gaz comme le Ne, H_2 , Ar ou encore O_2 . L'hydrogène reste le plus utilisé puisqu'il permet de limiter le processus de décapage en piégeant le fluor par formation d'un composé volatil, le HF [GAB 07]. Celui-ci est extrait par le système de pompage du réacteur néanmoins il peut se retrouver dans les films déposés.

Puissance

Augmenter la puissance a pour conséquence d'augmenter l'énergie électrique, d'augmenter le nombre d'électrons dans la décharge, d'intensifier le bombardement ionique et le rayonnement ultraviolet. Ainsi, une augmentation de puissance augmente la cinétique de dépôt mais augmente aussi le processus de fragmentation des monomères injectés. Cela entraîne alors une diminution du taux de fluor incorporé dans le polymère [MIL 04].

Pression

L'augmentation de la pression gazeuse induit une diminution de l'énergie électronique et une diminution du libre parcours moyen des espèces présentes. D'une part, le rayonnement UV est diminué, puisque la plupart des espèces neutres excitées étant produites par collision électronique. D'autre part, l'énergie cinétique des espèces est diminuée ce qui affaiblit le bombardement ionique. Néanmoins, l'utilisation de pressions trop élevées entraîne la formation de films hétérogènes [MIL 05].

Flux gazeux

Le flux gazeux a principalement un impact sur la cinétique de dépôt du film [SHI 95]. Pour de faibles pressions, la vitesse de croissance augmente lorsque le flux augmente puisque l'apport en précurseur gazeux est plus important. Lorsque la pression devient trop élevée, cette vitesse diminue puisque le temps de résidence des espèces actives vient à diminuer.

Nous avons vu que la structure et la composition du polymère sont ajustables selon les paramètres de dépôt. Il est aussi essentiel de noter que des traitements de surfaces spécifiques (plasmas, chimiques, ...) peuvent permettre de moduler les propriétés de surface du polymère *a posteriori*.

2.2.3. *Traitement de surface des polymères fluorés par plasma froid*

Du fait de leur faible énergie de surface et de leur réactivité chimique réduite les couches de polymères fluorés sont souvent difficiles à mettre en œuvre notamment lorsqu'il s'agit de les métalliser. Afin d'y remédier, il convient de faire appel à des traitements de surface spécifiques, dont l'objectif est de modifier leurs propriétés physico-chimiques.

Des traitements chimiques existent mais sont relativement contaminants, agressifs, polluants, dangereux et coûteux. Les traitements par plasma froid sont plus répandus puisqu'ils ont l'avantage d'opérer par voie sèche.

Les plasmas utilisés pour le traitement de surface des films de polymères, sont des plasmas froids hors équilibre thermodynamique, où la température des électrons ($T_e \approx 10^4$ - 10^5 K) est supérieure à la température du gaz ($T_g \approx 300$ - 350 K). La distribution énergétique des électrons dans les plasmas froids peut être décrite comme une distribution de Druyvesteyn (Figure 3.3).

La gamme d'énergie de la plupart des électrons (2-5 eV) est assez élevée pour dissocier la plupart des liaisons chimiques dans les molécules organiques permettant la formation d'espèces radicalaires (Tableau 3.2).

<i>Énergie de liaison</i>		<i>Enthalpie de formation des radicaux libres</i>	
<i>Espèces chimiques</i>	<i>Énergie (eV)</i>	<i>Espèces chimiques</i>	<i>Énergie (eV)</i>
C-H	3,3	$\cdot\text{CH}$	6,1
C-N	7,8	$\text{CH}_2\cdot$	4,4
C-F	5,7	$\text{CH}_3\cdot$	1,5
C-O	11,2	$\text{NH}\cdot$	3,6
C-C	6,3	$\text{NH}_2\cdot$	3,6

Tableau 3.2 : Energie de liaison et enthalpie de formation de radicaux neutres [DEN 04, LEW 10]

Ainsi, les plasmas sont des milieux hautement réactifs, susceptibles de modifier les propriétés superficielles du matériau, sans altérer ses propriétés de cœur.

Il est établi que le traitement plasma agit sur la surface du polymère par l'intermédiaire de radicaux libres, d'espèces métastables (neutres excités à différents états vibrationnels, rotationnels et électroniques) mais aussi grâce aux rayonnements UV. Le traitement de surface d'une couche polymère fluorocarbonée, par une décharge plasma, engendre plusieurs effets :

- Une décontamination de surface
- Une restructuration de surface, avec des phénomènes de gravure, d'ablation de chaîne de polymères et des pertes de fluor appelées défluoration
- Une réticulation de surface
- Une fonctionnalisation de surface avec incorporation de fonctions spécifiques

La réticulation est le résultat de la recombinaison de radicaux à la surface du polymère. Ce processus est favorisé par l'utilisation de gaz inertes comme l'argon ou l'hélium [CHA 00] où le bombardement de la surface du polymère avec des atomes de gaz activés mène à la formation d'espèces radicalaires. De même, le rayonnement UV peut induire des réactions d'initiation radicalaire et créer des réactions de pontage entre les chaînes de polymères. Ces réactions assurent une meilleure cohésion du matériau évitant ainsi la présence de zone de faible cohésion à l'extrême surface du polymère. La réticulation peut aussi favoriser la limitation des phénomènes

de réorganisation superficielle des chaînes responsables des processus de vieillissement des matériaux traités [KON 02].

La fonctionnalisation, quant à elle, résulte de l'introduction de groupements chimiques à l'extrême surface du matériau. Au sein du plasma, les espèces excitées, ionisées ou bien fragmentées présentes vont interagir avec le polymère en brisant des liaisons chimiques et en activant la surface pour mener au greffage de groupes fonctionnels (provenant du plasma).

Il est important de noter qu'avec les phénomènes de vieillissement à l'air, un polymère traité par plasma peut subir une restructuration des chaînes superficielles. En effet, les fonctions greffées à la surface des substrats sont affectés par une réduction progressive des fonctions réactives présentes à la surface au cours du temps.

Tous les effets produit par la décharge plasma sont combinés et interdépendent les uns des autres. Le choix du gaz plasmagène est donc primordial pour le succès du traitement. Puisqu'il définira la nature des groupements chimiques greffés en surface du matériau ainsi que la capacité du plasma à produire une restructuration de surface par des phénomènes de gravure, d'ablation de chaîne de polymères et surtout par une perte de fluor appelée défluoration.

L'emploi de gaz inertes, tels que l'hélium ou l'argon, modifie la mouillabilité du matériau bien que ceux-ci ne possède pas de groupes fonctionnels. En effet, les résidus d'air et de vapeur d'eau, présents au sein du réacteur, vont réagir avec les espèces actives par des processus d'ionisation et de réarrangement dans le plasma pour mener au greffage du polymère [CHA 00, WIL 01].

Le traitement de polymères fluorés, par des plasmas RF, impliquant divers gaz, a été mené à travers une multitude d'études [BAD 96, CHA 00, LAP 99, MAR 02, PRI 96, WAN 08, WIL 01]. Le principal objectif était de comparer la capacité de ces différents gaz à modifier la morphologie et à fonctionnaliser le PTFE. Ainsi la capacité de défluoration des gaz suivants utilisés dans les mêmes conditions plasma se traduit par la suite : $H_2 > Ar, NH_3 > N_2 > He \gg O_2$ [CHA 00].

L'hydrogène est le gaz le plus efficace quant à la défluoration du PTFE. En effet, les plasmas hydrogénés émettent fortement à 121,5 nm [LIS 91]. Cette radiation est absorbée à la surface du PTFE et provoque une décomposition du polymère (rupture de liaisons chimiques). De plus, la présence l'hydrogène permet d'éviter la recombinaison des radicaux F sur la surface du polymère par la formation du produit volatil HF. A contrario, la défluoration obtenue avec les plasmas O_2 est très faible puisque le rayonnement émis à 130,5 nm pour ces plasmas n'est que faiblement absorbé par le PTFE et ne cause donc pas de décomposition du polymère. Ainsi les plasmas H_2 et NH_3 offre une forte défluoration de la surface [BAD 96] alors que le phénomène de gravure du polymère reste le processus dominant pour les plasmas O_2 [CHA 00].

Les processus de fonctionnalisation sont intimement liés au phénomène de défluoration. Les fonctions greffées à partie de plasmas N_2 et NH_3 ne sont pas les mêmes que pour les plasmas non-hydrogéné et non-azoté comme l'He et l'Ar. En effet, pour ce type de gaz la

fonctionnalisation se produit durant les étapes de ventilation et de remise à l'air mais aussi à cause des contaminants pouvant être présents à la surface du polymère ou au sein du réacteur. D'autre part, les plasmas d'He et d'Ar produisent des espèces métastables à hautes énergies qui causent une forte défluoration et un phénomène de réticulation du polymère après réorganisation des chaînes et des radicaux.

Pour conclure, le plasma d'hydrogène est le plus efficace pour défluorer le PTFE. Le plasma NH_3 est le plus réactif grâce au couplage entre un fort greffage de fonctions azotées et une forte défluoration [MAR 02]. Les plasmas O_2 semblent les moins efficaces pour défluorer et fonctionnaliser. Il semble intéressant d'utiliser un mélange ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) qui permettra d'obtenir une forte défluoration, combinée à une fonctionnalisation élevée [TAT 00], de la couche fluorocarbonée.

2.3. Elaboration et traitement de couches fluorocarbonées dans notre procédé

Dans le cadre de notre étude, nous avons réalisé des dépôts de couche fluorocarbonée à partir de deux systèmes plasmas. Le premier correspond à un bâti de DRIE disponible à la Centrale de Technologie Universitaire à l'Institut d'Electronique Fondamentale. Le second correspond à un système PECVD-ICP²⁸ disponible au Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et du Traitement de Surface²⁹ à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. De plus, ce second bâti a permis d'effectuer des traitements plasmas sur les couches déposées par DRIE dans le but de moduler leur adhésion.

2.3.1. Croissance de couches fluorocarbonées grâce à un bâti de DRIE

Dans un premier temps, nous avons élaboré des films fluorocarbonés dans un bâti de DRIE, originellement dédié à la gravure profonde du silicium.

Le principe de la DRIE réside dans l'utilisation du procédé « Bosch » [LAE 00], élaboré par la société Robert Bosch. Ce procédé est largement impliqué dans la fabrication des MEMS puisqu'il permet d'obtenir des microstructures présentant des flancs de gravure verticaux, même pour de forts rapports d'aspects. Il est constitué par une alternance de deux phases. Une phase de gravure, où le silicium est éliminé par l'intermédiaire de gaz fluorés. Une phase de passivation permettant de limiter la gravure sur les flancs et ce afin de garantir leur verticalité. Lors de cette phase de passivation, un polymère fluorocarboné est déposé sur le substrat par polymérisation plasma. Ce polymère est par la suite éliminé, lors des phases de gravure, sur les parties soumises au bombardement ionique, alors qu'il résiste mieux à la dégradation sur les parties verticales. Un schéma synoptique du réacteur utilisé est présenté sur la Figure 3.7.

²⁸ Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition – Inductively Coupled Plasma

²⁹ LGPPTS

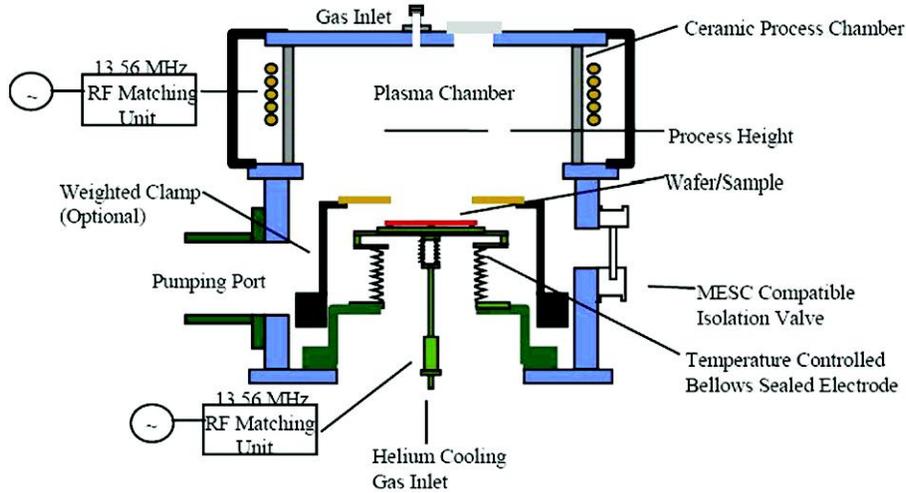


Figure 3.7 : Schéma du système ICP DRIE STS [HOO 10]

Le maintien de l'échantillon dans le système est assuré mécaniquement sur sa périphérie. Le substrat est refroidi en face arrière par un flux d'hélium gazeux. Le plasma est créé dans la chambre supérieure par induction électromagnétique grâce à un générateur RF-ICP. L'échantillon n'est pas directement placé dans la chambre, mais une polarisation appliquée au porte-substrat, par l'intermédiaire d'un générateur RF permet de favoriser la diffusion des espèces réactives du plasma vers le substrat. L'utilisation de bâti de DRIE pour le dépôt de couches fluorocarbonées a été étudié à travers divers travaux. [AYO 99, GNA 08, KEL 07, ZHU 05].

Dans notre cas, seule la phase de passivation est employée pour la croissance de la couche à adhésion contrôlée. Le Tableau 3.3 présente les paramètres de la décharge plasma continue de C_4F_8 ³⁰ (octafluorocyclobutane) utilisée.

<i>Pression</i> (mTorr)	<i>Puissance ICP</i> 13,56MHz (W)	<i>Puissance</i> <i>polarisation</i> <i>porte substrat</i> 13,56MHz (W)	<i>Température</i> <i>substrat</i> (°C)	<i>Débit C4F8</i> (sccm)
16	1500	20	25	200

Tableau 3.3 : Paramètres opératoires du dépôt de la couche fluorocarbonée au sein du bâti de DRIE

Selon ces paramètres, nous avons obtenu une vitesse de croissance élevée de $3,6 \text{ nm.s}^{-1}$ en accord avec celles observées dans la littérature [GNA 08]. Le taux de contraintes a été évalué par la technique du rayon de courbure par l'intermédiaire d'un instrument spécifique, le FSM 500TC³¹. Ainsi, pour un dépôt de 30 s, correspondant à une épaisseur de 110 nm, la contrainte moyenne des films fluorocarbonés a été estimée à 8 MPa.

³⁰ Octafluorocyclobutane

³¹ cf Chapitre 2

Dans l'optique de réaliser des microstructures en trois dimensions, la structuration du substrat donneur peut être envisagée. Nous nous sommes donc attachés à l'étude de la conformité du dépôt du film C_xF_y sur des structures tridimensionnelles.

Dans cette optique, nous avons structuré un substrat de silicium, par une combinaison de lithographie et de gravure profonde. Consécutivement à la formation de cavités, avec différents rapport d'aspect, des dépôts de film C_xF_y ont été réalisés. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.8.

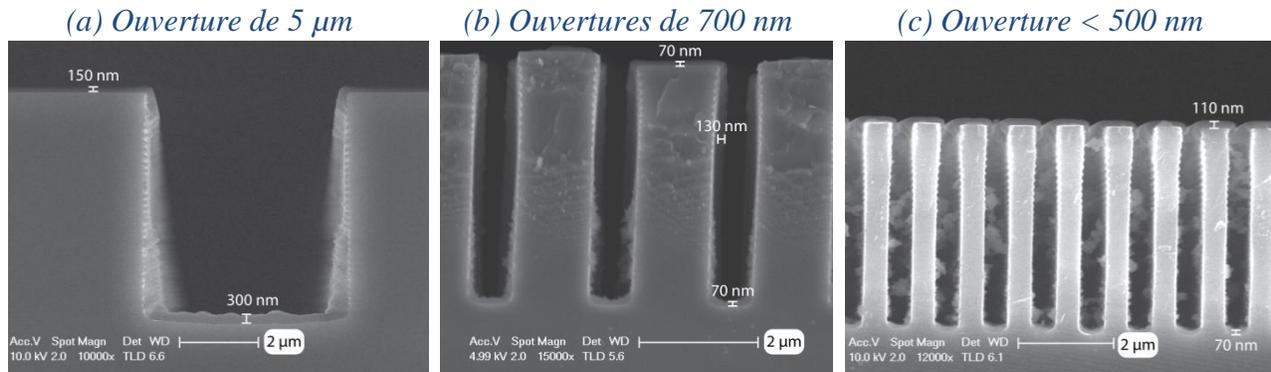


Figure 3.8 : Images MEB des cavités après dépôt du polymère fluorocarbonés

Pour des ouvertures de 5 μm (Figure 3.8.a) et de 0,7 μm (Figure 3.8.b), un dépôt de film fluorocarboné est visible sur les parois ainsi qu'au fond des cavités. L'épaisseur du film présent sur les parties horizontales (haut et fond de la cavité) est légèrement inférieure à celle observée sur les flancs. En effet, le bombardement ionique reste plus important sur les parties horizontales que sur celles verticales. Pour les ouvertures inférieures à 500 nm (Figure 3.8.c), un dépôt de polymère est observé au fond comme sur les flancs des cavités. Néanmoins le polymère peut venir à boucher la cavité comme nous l'observons sur la Figure 3.8.c. Par conséquent il sera nécessaire de moduler le temps de dépôt pour avoir du polymère au fond des cavités sans pour autant boucher celles-ci.

2.3.1.1. Analyses de surface

Dans cette partie, nous nous attacherons à caractériser la surface des films fluorocarbonés déposés par DRIE.

Spectrométrie FTIR-ATR

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier³² avec un module de réflexion totale atténuée ou « *Attenuated Total Reflectance* »³³.

La spectroscopie FTIR est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysée. La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques permet ainsi

³² FTIR

³³ ATR

d'analyser les fonctions chimiques présentes dans ce matériau. La technique ATR va, quant à elle, concerner la propagation du rayonnement dans un cristal d'indice élevé et son absorption-réflexion à l'interface cristal-échantillon. La haute sensibilité spectrale et la profondeur de pénétration réduite du rayonnement permet ainsi de rendre viable cette technique pour l'analyse moléculaire de surface.

La Figure 3.9 présente un spectre infrarouge à transformée de Fourier, en mode ATR, de la couche fluorocarbonée. L'acquisition a été réalisée grâce à un spectrophotomètre FTIR-670 (Varian).

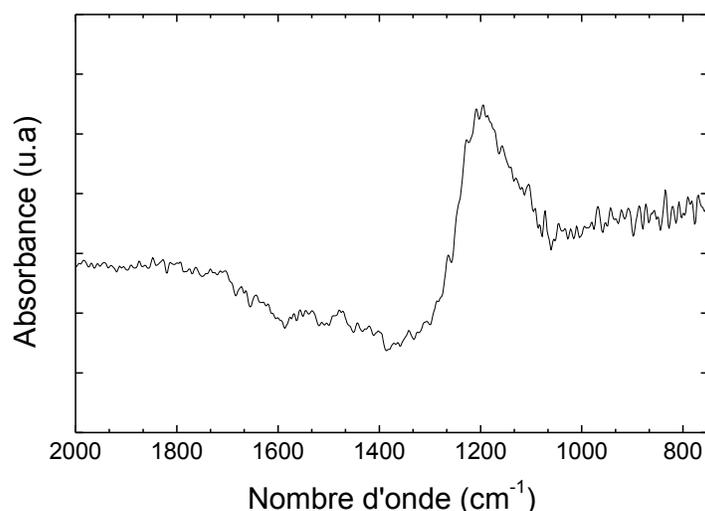


Figure 3.9 : Spectre FTIR-ATR du film C_xF_y

La bande principale observée dans la région de 1000 à 1300 cm^{-1} correspond au mode de vibration des liaisons CF_x ($x = 1$ à 3) [HAI 05, LEW 10, SCH 00]. Cette analyse confirme la présence de groupements fluorés dans la structure du polymère déposé. Cependant des analyses complémentaires doivent être réalisées pour déterminer la structure et la composition de la couche en surface.

Caractérisation de la mouillabilité par mesure d'angle de contact

Selon la théorie du mouillage, le bon contact entre un solide et un liquide devient un critère d'adhérence, quantifiable via l'énergie de surface [AWA 09]. Celle-ci correspond à l'énergie libre qui se trouve à la surface d'un matériau. Selon Young, il est possible de déterminer la tension ou l'énergie de surface d'un solide, en mesurant l'angle de contact formé par une goutte d'un liquide avec une tension interfaciale γ_L connue, déposée sur celui-ci. Comme le montre la Figure 3.10, l'angle de contact θ correspond à l'angle intérieur formé entre la surface du solide et la tangente à la goutte à l'interface solide/liquide.

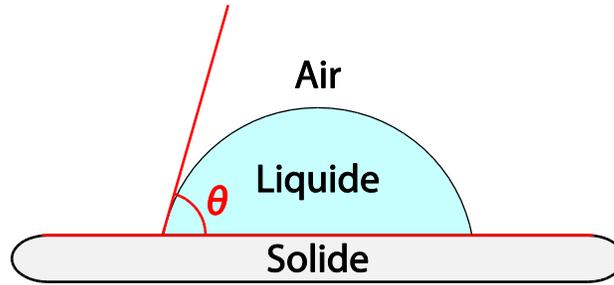


Figure 3.10 : Principe de ma mesure d'angle de contact

La force d'adhésion peut être estimée par le travail d'adhésion, W_a , défini selon l'Équation 3.3.

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L + \gamma_{SL}$$

Équation 3.3

Où γ_S , γ_L , et γ_{SL} représentent les tensions interfaciales solide/air, liquide/air et solide/liquide respectivement. Seule la grandeur γ_L peut être mesurée alors que la grandeur γ_S est déterminée expérimentalement par des mesures d'angle de contact avec différents liquides (présentant des tensions interfaciales connues). L'équation de Young (Équation 3.4) propose de relier algébriquement ces tensions avec la mesure d'angle de contact.

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S + \gamma_{SL}$$

Équation 3.4

La tension de surface d'un solide est quantifiable selon une multitude de modèles comprenant la théorie de Fowkes ainsi que la théorie de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble³⁴. Les théories de Fowkes et OWRK considère que la tension de surface est caractérisée par deux composantes. Une traduisant les forces dispersives (force de Van der Waals) et l'autre les forces polaires (liaisons hydrogène). Le modèle de Fowkes, considérant seulement les interactions dispersive à l'interface liquide/solide, reste valable pour les systèmes non-polaires. Nous avons choisi d'employer le modèle OWRK, extension du modèle Fowkes, puisqu'il est universel et ne nécessite que deux liquides différents pour les mesures d'angle de contact. Une description du modèle OWRK pourra être trouvée dans l'[Annexe A](#).

Nous avons réalisés des mesures d'angle de contact à l'aide de deux liquides (l'eau déionisée et le diiodométhane). Le dispositif de mesure employé est un système OCA-20 de la société Dataphysics. La Figure 3.11 expose une goutte d'EDI déposée sur la surface du film C_xF_y . L'angle de contact représenté de 112 °, entre la goutte et la surface du polymère, correspond à une moyenne de 6 mesures réalisées à plusieurs endroits sur un substrat de 100 mm.

³⁴ OWRK

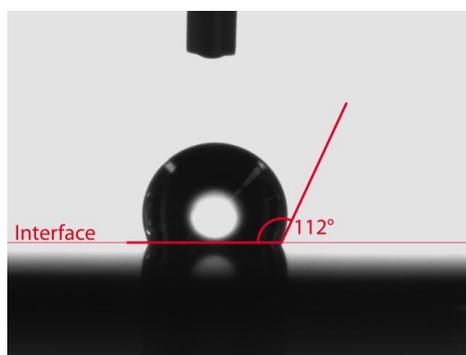


Figure 3.11 : Mesure d'angle de contact avec une goutte d'EDI sur la couche fluorocarbonée.

En utilisant les mesures obtenues avec l'EDI et le diiodométhane, l'énergie de surface calculée, selon le modèle OWRK, est de $11,3 \text{ mN.m}^{-1}$. Cette énergie est en accord avec celle obtenue pour les films fluorocarbonés déposés par DRIE (C_4F_8) dans la littérature [GNA 08, KEL 07, ZHU 05] et reste proche de celle du polytétrafluoroéthylène conventionnel de 18 mN.m^{-1} .

Nous avons ensuite étudié l'influence du temps de dépôt sur la mouillabilité du film fluorocarboné. Le Tableau 3.4 présente les résultats que nous avons obtenus. Les mesures d'épaisseur ont été réalisées par ellipsométrie spectroscopique via un instrument Sopra.

<i>Temps de dépôt</i> (s)	<i>Angle de contact (EDI)</i> (°)	<i>Épaisseur</i> (nm)
3	112	16
15	113	70
30	112	110

Tableau 3.4 : Influence du temps de dépôt sur la mouillabilité du polymère

Le temps de dépôt et donc l'épaisseur du film ne semblent pas modifier la mouillabilité du film.

Les mesures d'angle de contact et d'énergie de surface nous ont permis de confirmer l'hydrophobie de la couche fluorocarbonée. Nous allons maintenant nous attacher à déterminer la composition et la structure de cette couche par spectrométrie photoélectronique X.

Spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie photoélectronique X, ou XPS³⁵, est une technique utilisée pour l'analyse surfacique (5 à 10 nm) des polymères.

L'irradiation d'une surface, par un rayonnement électromagnétique X, peut provoquer l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. La mesure est basée sur l'analyse de l'énergie cinétique E_c des électrons émis suite à cette irradiation, et permet d'accéder à l'énergie de liaison E_l des niveaux électroniques des couches profondes grâce à l'Équation 3.5.

³⁵ X-ray Photoelectron Spectroscopy

$$h\nu = E_c + E_l$$

Équation 3.5

Où $h\nu$ correspond à l'énergie du photon monochromatique incident.

Connaissant l'énergie du photon incident, il est possible de déterminer l'énergie de liaison à partir de l'énergie cinétique mesurée. Généralement, l'analyse d'un échantillon est effectuée en deux phases. Une première analyse rapide appelée "survol" (3 passages), permet de balayer la surface en utilisant une gamme d'énergie très large. Ainsi, une pré-identification des pics spécifiques des éléments présents peut être réalisée afin d'obtenir, dans un second temps, des spectres haute résolution³⁶ sur chaque gamme d'énergie d'intérêt des éléments prédéterminés.

Des mesures XPS ont été réalisées sur nos échantillons dans le Laboratoire de Biomateriaux et Bioingénierie de l'Université de Laval au Québec, dirigé par Diego Mantovani.

Les analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre XPS PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA). Les spectres de survol ont été acquis avec une source monochromatique en aluminium Al (1486,6 eV) à 300 W. Pour les spectres HR, une source de magnésium Mg K_α (1253,6 eV), a été employée. Le neutraliseur utilisé pour les spectres de survol (compensation de charges) a été supprimé pour les spectres HR, afin d'obtenir une résolution optimale. L'ouverture du détecteur est à 4 et la surface analysée est de 0,8 mm².

La Figure 3.12 présente un spectre de survol d'un échantillon de silicium recouvert par la couche fluorocarbonée.

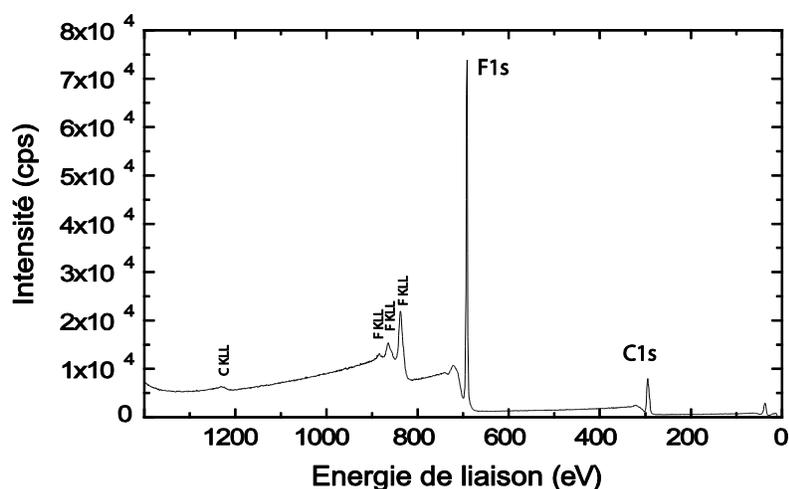


Figure 3.12 : Spectre de survol de la couche fluorocarbonée

Sur ce spectre, deux pics principaux peuvent être identifiés et correspondent aux pics du carbone C1s et du fluor F1s comme le montre la Figure 3.12.

³⁶ Spectres HR

Le Tableau 3.5 expose la composition atomique qui a été extraite du spectre de survol. Nous pouvons noter que la technique XPS ne permet pas de détecter la présence d'hydrogène dans la couche analysée puisque le diamètre des orbitales de cet élément est relativement faible.

Éléments chimiques	Carbone	Fluor
Composition (%)	37	63

Tableau 3.5 : Composition atomique de la couche fluorocarbonée

D'après le Tableau 3.5, la teneur en fluor est deux fois plus élevée que la teneur en carbone. En effet, l'utilisation du gaz précurseur C_4F_8 , possédant un rapport F/C de 2, permet d'incorporer une forte proportion de fluor dans le film. Ainsi l'hydrophobie du film provient de la forte teneur en fonctions fluorées qui pourront être observées à l'aide des spectres haute résolution effectués sur le carbone 1s.

La Figure 3.13 présente une comparaison d'un spectre haute résolution sur le carbone C1s de la couche fluorocarbonée comparé à celui du PTFE conventionnel.

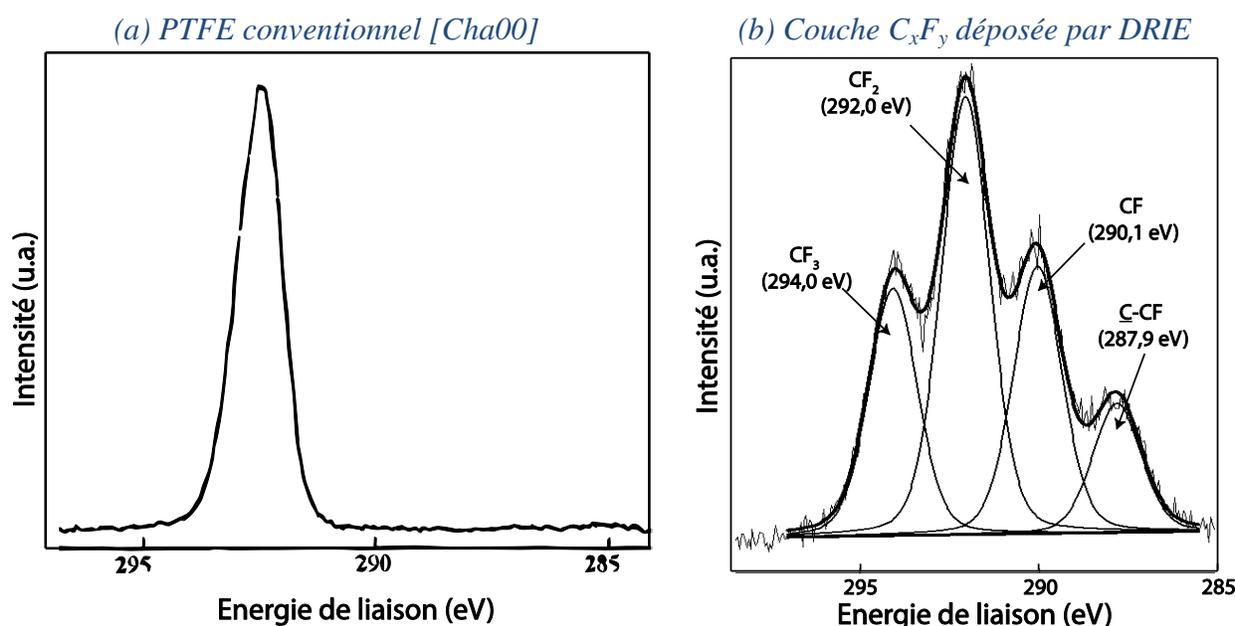


Figure 3.13 : Spectres XPS HR C1s

Le spectre C1s du PTFE conventionnel possède une bande unique centrée à 292 eV qui traduit l'agencement linéaire de chaîne $(-CF_2-CF_2-)$ du polymère. La région de la bande C1s du film fluorocarboné a été calibrée sur le pic du CF_2 à 292 eV en accord avec la littérature [QUA 10].

Le spectre C1s de la couche fluorocarbonée peut être décomposé, en une combinaison de 4 composantes correspondant aux liaisons $-C-CF$ (BE = 287,9 eV), $-CF$ (290,1 eV), $-CF_2$ (BE = 292,0 eV) et $-CF_3$ (BE = 294,0 eV). Toutes les composantes ont été assignées avec la même largeur à mi-hauteur (1,59 eV) et leurs positions n'ont pas été fixées. Cependant les spectres ont

été calibrés en plaçant le pic correspondant aux liaisons -CF₂ à sa valeur théorique de 292 eV pour compenser l'effet de charge. Ces valeurs sont en accord avec les données publiées dans la littérature pour les films C_xF_y déposés par polymérisation plasma [LEW 10, LIU 10, MAR 04, QUA 10, YAN 04]. A partir de ce spectre, il est possible d'extraire la composition chimique, présentée dans le Tableau 3.6.

WCA (°)	Ratio F/C	% CF ₃	% CF ₂	% CF	% <u>C</u> -CF
112	1,73	22,7	40,3	24,5	12,5

Tableau 3.6 : Mesure d'angle de contact (EDI) et composantes chimiques extraits de la décomposition du spectre HR C1s de la surface de la couche fluorocarbonée

Ainsi, le rapport F/C, caractéristique des polymères fluorocarbonés, peut être extrait des proportions des groupements CF₃, CF₂ et CF par l'intermédiaire de l'Équation 3.6 [QUAD 10, LEW 08].

$$\frac{F}{C} = \frac{3 \cdot CF_3\% + 2 \cdot CF_2\% + CF\%}{100}$$

Équation 3.6

La composition de la couche, présentée dans le Tableau 3.6, indique une forte proportion de groupements hydrophobes CF₂ (40,3%) et CF₃ (22,7%). Le rapport F/C de 1,73 traduit une forte incorporation de fluor, conduisant à une hydrophobie prononcée du film, ce qui confirme les mesures d'angle de contact (112°) réalisées précédemment. Nous pouvons confirmer que la décomposition du spectre HR sur le carbone 1s (Figure 3.13.b) est correcte puisque la valeur calculée du rapport F/C de 1,73 correspond à celle obtenue (1,70) à partir du spectre de survol. De plus, la présence des groupements CF (24,5%) et C-CF (12,5%) indique une réticulation de surface du polymère.

Ces différentes analyses de surface ont permis de confirmer l'hydrophobie du film fluorocarbonée et de déterminer la composition ainsi que la structure de la surface du polymère. Cependant il apparaît nécessaire de suivre l'évolution de la mouillabilité du polymère sous l'influence d'une variation de température. En effet, le procédé de transfert fait intervenir différentes étapes de traitement thermique, notamment pour la soudure des substrats qui s'effectue à 250°C.

2.3.1.2. Etude de la stabilité thermique

Le PTFE conventionnel possède une température de transition vitreuse T_g de 120°C et une température de fusion T_f de 327 °C [TAB 08]. Concernant les fluoropolymères obtenus par polymérisation plasma, certaines études ont montré que leur stabilité thermique, qui est intimement liée à la perte de groupements CF₃ et CF₂, commençait à se dégrader à partir de 200 °C [CHE 00]. D'autres travaux menés par Maia da Costa *et al.*, ont montré que la concentration en fluor pouvait rester constante jusqu'à 300 °C puis suivi par une forte décroissance à des

températures plus élevées [MAI 04]. Une autre étude menée par Cruden *et al.* [Cru 99], rapporte une faible décomposition (10^{-4} % par heure) du polymère à 230 °C alors qu'il faut atteindre des températures supérieures à 400 °C afin d'observer des pertes massiques significatives.

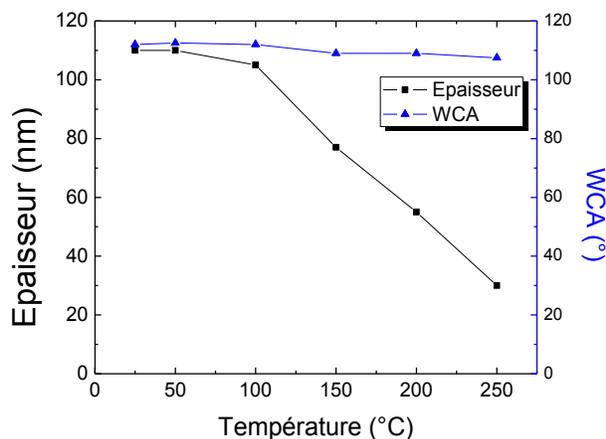
Les différentes températures de dégradation des fluoropolymères semblent probablement venir des différences de structure, de compositions mais aussi du taux de réticulation du polymère (forte proportions de CF, C-CF et C-C) [CHE 10]. Pour les polymères fluorocarbonés déposés par DRIE impliquant le précurseur C_4F_8 , une étude souligne la dégradation de ces films à partir de 100°C avec une conservation des propriétés hydrophobes jusqu'à 300°C [ZHU 05]. Cette dégradation a été observée par une désorption du polymère menant à un abaissement progressif de son épaisseur.

Dans cette partie, la stabilité thermique des films C_xF_y sera étudiée par mesure d'angle de contact, par ellipsométrie, par analyses XPS et par spectrométrie de masse.

Mesure d'épaisseur et d'angle de contact

La Figure 3.14 présente la variation d'épaisseur et d'angle de contact (EDI) de la couche fluorocarbonée en fonction de la température du traitement thermique (a) et du temps de traitement à 250°C (b) sur plaque chauffante. Les mesures d'épaisseurs ont été réalisées par ellipsométrie monochromatique et confirmées par des mesures de marche par interférométrie optique en décalage de phase. La mesure de marche a été réalisée grâce à la gravure localisée du film C_xF_y (plasma O_2) suivie d'une métallisation (Ni) ultramince obtenue par pulvérisation cathodique magnétron et permettant d'obtenir une bonne réflectivité de l'échantillon.

(a) Variation de l'épaisseur et de l'angle de contact (EDI) en fonction de la température du traitement thermique



(b) Variation de l'épaisseur et de l'angle de contact (EDI) en fonction de la durée du traitement thermique à 250 °C

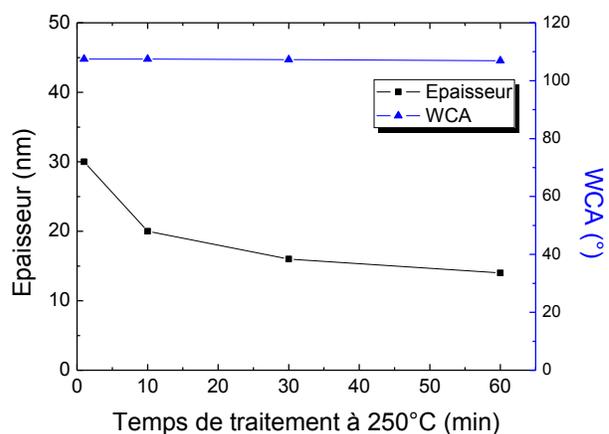


Figure 3.14 : Influence du traitement thermique sur la mouillabilité et l'épaisseur de la couche fluorocarbonée

Il apparaît une forte réduction de l'épaisseur du film avec l'augmentation de la température dès 100°C. Cette dégradation du polymère semble s'estomper à partir de quelques dizaines de

minutes à 250°C. A contrario, une diminution d'angle de contact de moins de 5% est observée entre la température ambiante et 250°C. La réduction d'épaisseur souligne une dégradation et un possible réarrangement de la couche polymère qui toutefois conserve son hydrophobie avec la montée en température.

En vue de la température de transition vitreuse affichée par le PTFE conventionnel de 120 °C, les échantillons de silicium possédant des cavités recouvertes de C_xF_y sur les flancs ont été traités thermiquement à 250 °C. Nous avons ensuite réalisé une inspection par microscopie électronique. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.15.

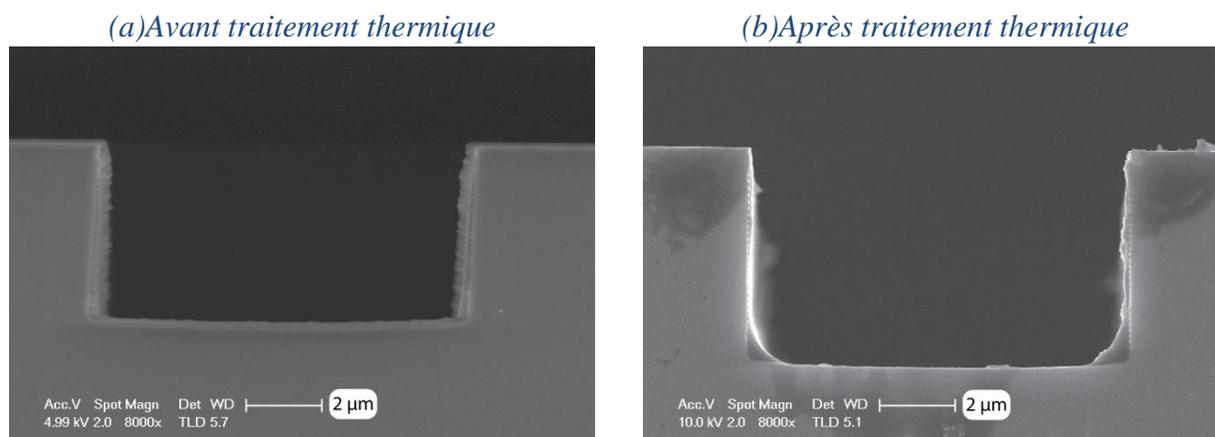


Figure 3.15 : Images MEB des cavités en silicium recouvertes avec le film fluorocarboné

Sur la Figure 3.15, nous pouvons remarquer une accumulation de polymère dans les coins inférieurs des cavités. Ceci traduit un éventuel fluage du polymère lors du traitement thermique. Pour compléter cette étude il serait nécessaire d'étudier la température de transition vitreuse par analyse thermique différentielle, ou par la méthode DSC³⁷, qui est la technique statique la plus couramment employée à cet effet.

L'étude de la stabilité thermique de la couche va être complétée par la combinaison d'une analyse de la désorption du polymère par spectrométrie de masse et de la surface par XPS.

Spectrométrie de masse et spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules dans une phase gazeuse. Son principe réside dans l'ionisation de composés chimiques pour générer des molécules ou des fragments, qui sont amenés à être séparés selon leur ratio m/z . Ce ratio correspond au rapport de la masse de l'espèce sur la charge qu'elle porte. Dans le cas de l'utilisation d'un spectromètre de masse quadripolaire, les ions sont séparés par un champ électrique, crée par une différence de potentiel appliquée à des électrodes cylindriques. La mesure s'effectue selon une suite de trois étapes : l'ionisation, la séparation et la mesure (détection).

Nous avons étudié la désorption du polymère par spectrométrie de masse. Pour ce faire, un substrat de silicium recouvert de polymère a été placé sous vide dans l'enceinte du réacteur FLR-

³⁷ Differential Scanning Calorimetry

300H (présenté dans la section 2.3.2 de ce chapitre) où la chambre a été reliée à un système de spectroscopie de masse QME 220 (Pfeiffer vacuum Prisma plus) possédant un analyseur quadripolaire. L'échantillon a ensuite été soumis à la rampe de température présentée dans la Figure 3.16. La rampe de température est rendue possible grâce au système de chauffage régulé du porte substrat du réacteur utilisé. Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel Quadera.

La Figure 3.16 présente la variation de courant, des espèces ioniques CF_3^+ ($m/z = 69$) et CO_2^+/CHF^+ ($m/z = 44$) sous l'influence de la température. Seules ces deux espèces ont présenté des variations de courant significatives dans une gamme de m/z allant de 1 à 200.

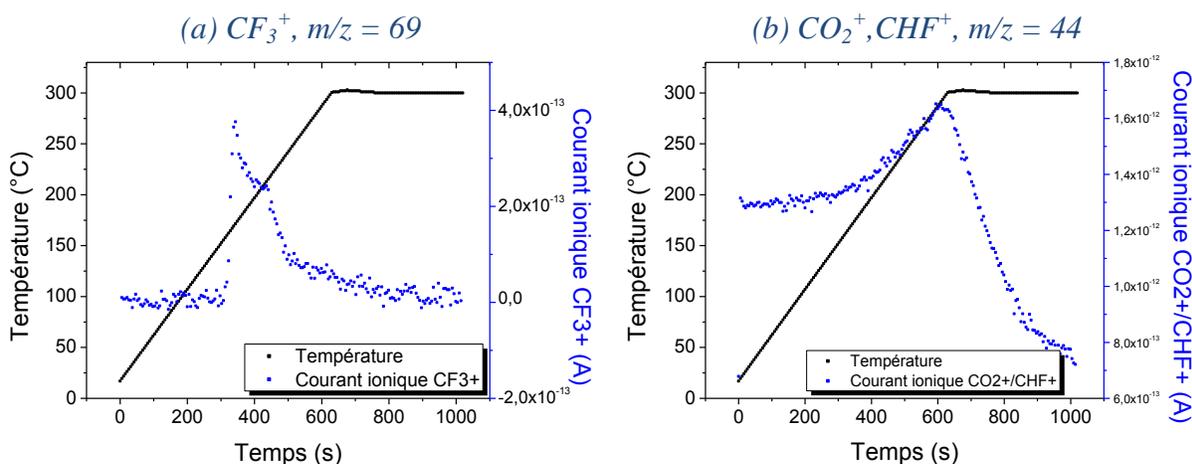


Figure 3.16 : Variation de courant ionique en fonction du temps et de la température

L'augmentation du courant ionique de ces deux espèces est observée à partir de 140°C pour atteindre un maximum à 280°C. Il est important de noter que les espèces CF_3^+ (pics parents : CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , ...) et CHF^+ (pics parents : CF_4 , CHF_3 , ...) ne sont pas le résultat direct de la désorption du polymère mais de l'ionisation des espèces provenant de la désorption dans la source du spectromètre. Ainsi, la diminution d'épaisseur avec l'augmentation de la température serait liée à une dégradation de la couche polymère qui se traduit par une désorption d'espèces fluorées.

Cependant cette dégradation n'engendre apparemment pas de modification conséquente de la mouillabilité du polymère. Il est donc intéressant de caractériser la structure du polymère par surface par XPS après traitement thermique.

La Figure 3.17 compare les spectres HR C1s de la couche fluorocarbonée d'un échantillon sans traitement particulier et d'un échantillon traité thermiquement à 250°C sur plaque chauffante pendant 30 min.

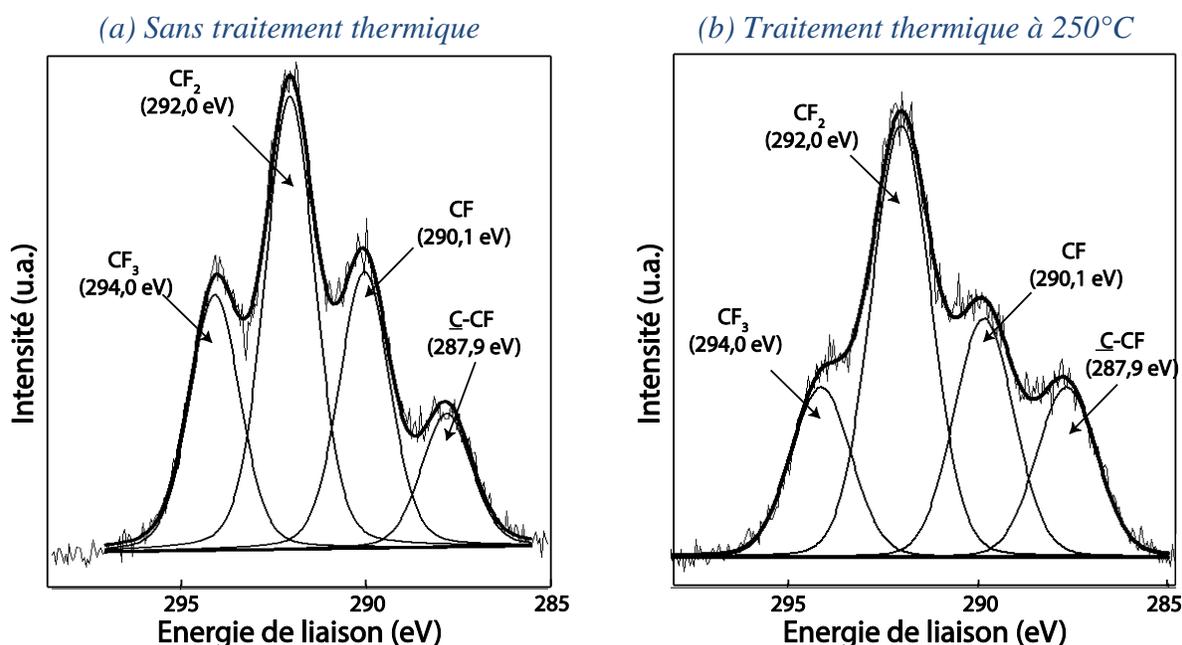


Figure 3.17 : Spectres XPS HR C1s de la couche fluorocarbonée avant et après traitement thermique

Le Tableau 3.7 présente la composition et le rapport F/C de la couche fluorocarbonée traitée thermiquement à 250°C.

	WCA (°)	Ratio F/C	CF ₃ (%)	CF ₂ (%)	CF (%)	C-CF (%)	O (%)
Sans traitement	112	1,73	22,7	40,3	24,5	12,5	-
Traitement thermique à 250°C	107	1,58	16,7	41,9	24,2	17,2	1,5

Tableau 3.7 : Mesures d'angle de contact (EDI), rapport F/C et composantes chimiques extraits de la décomposition du spectre HR C1s de la couche fluorocarbonée traitée thermiquement à 250°C.

Le rapport F/C de 1,57 extrait du spectre HR, correspondant à l'échantillon traité thermiquement, est égal à celui obtenu grâce au survol. Nous pouvons ainsi confirmer la justesse de notre décomposition du spectre HR sur le carbone 1s. Les spectres correspondant aux échantillons avec et sans traitement thermique sont quasiment similaires. Cependant, nous pouvons remarquer un réarrangement favorisant les longues chaînes polymères. En effet, la proportion de groupement CF₃ a légèrement diminuée alors que celle de C-CF a légèrement augmentée. Lors du traitement thermique, la désorption des groupements CF₃, suivie par leur recombinaison au sein du réacteur sous forme de CF₄ ou HCF₃, contribuerait ainsi à l'augmentation du courant ionique des espèces m/z 69 observée lors de l'analyse par spectrométrie de masse. La réduction du rapport F/C de 1,73 à 1,58 traduit une faible défluoration du polymère. La présence d'oxygène dans le film est le résultat d'éventuelles réactions d'oxydation de la surface puisque le recuit a été réalisé à l'air. La faible défluoration et l'incorporation d'oxygène sont en accord avec le léger abaissement de l'angle de contact (EDI) observé de 112° à 107°.

En conclusion, le traitement thermique du film fluorocarboné provoque une désorption de la couche polymère induisant ainsi une réduction de son épaisseur. L'hydrophobie du film est conservée même pour une température de traitement de 250°C ce qui a été confirmé par les analyses XPS où une faible modification de la structure et de la composition du film a été observée.

2.3.2. Traitement plasma N_2/H_2 des couches fluorocarbonées déposées par DRIE

Dans le cadre de l'ANR Transfilm, le LGPPTS a acquis un réacteur plasma FLR-300H commercialisé par la société Plasmionique qui permet de traiter des échantillons circulaires de taille 100 mm. Ce réacteur est exposé sur la Figure 3.18.



Figure 3.18 : Réacteur plasma FLR-300H, Plasmionique

Le réacteur est constitué d'une chambre inférieure où se trouve l'échantillon et d'une chambre supérieure où est créé le plasma via un générateur ICP-RF (13,56 MHz). Ce dispositif offre la possibilité de caractériser le plasma par spectrométrie d'émission à travers son hublot en quartz (Figure 3.18.b).

Des traitements plasma spécifiques ont été réalisés sur la couche C_xF_y à l'aide de ce réacteur. Les paramètres de traitement sont exposés dans le Tableau 3.8. Le mélange de gaz utilisé correspond à un mélange N_2/H_2 avec un ratio de 1/3, se rapprochant ainsi du plasma NH_3 , connu pour son efficacité pour le traitement des polymères fluorés [MAR 02].

Pression (mTorr)	Débit N_2 (sccm)	Débit H_2 (sccm)	Puissance (W)
500	25	75	50

Tableau 3.8: Paramètres opératoires de la décharge de N_2/H_2

Nous avons étudié les caractéristiques du plasma par spectroscopie d'émission optique ou OES³⁸. La spectroscopie d'émission est une technique de caractérisation in-situ des décharges plasmas luminescentes. Cette technique non-invasive est facile à mettre en œuvre et permet de détecter les espèces réactives d'un plasma en analysant la lumière émise par la décharge. Le principe de la technique repose sur l'excitation d'une espèce atomique ou moléculaire qui se traduit par le passage d'un électron d'un niveau d'énergie inférieur (E_i) vers un niveau d'énergie supérieur (E_j). Une fois porté au niveau excité, l'électron aura tendance à retourner à nouveau, par cascade radiative, vers un niveau d'énergie inférieur (phénomène de relaxation). Cette désexcitation donne lieu à l'émission de photons, dont les longueurs d'onde sont caractéristiques de l'élément émetteur et des écarts d'énergie.

La Figure 3.19 présente le spectre d'émission d'un plasma N_2/H_2 établi selon les paramètres exposés dans le Tableau 3.8. Ce spectre a été collecté dans un domaine spectral de 200 à 900 nm, avec un spectromètre de Spectra Pro-500i (ARC Acton Research Corporation).

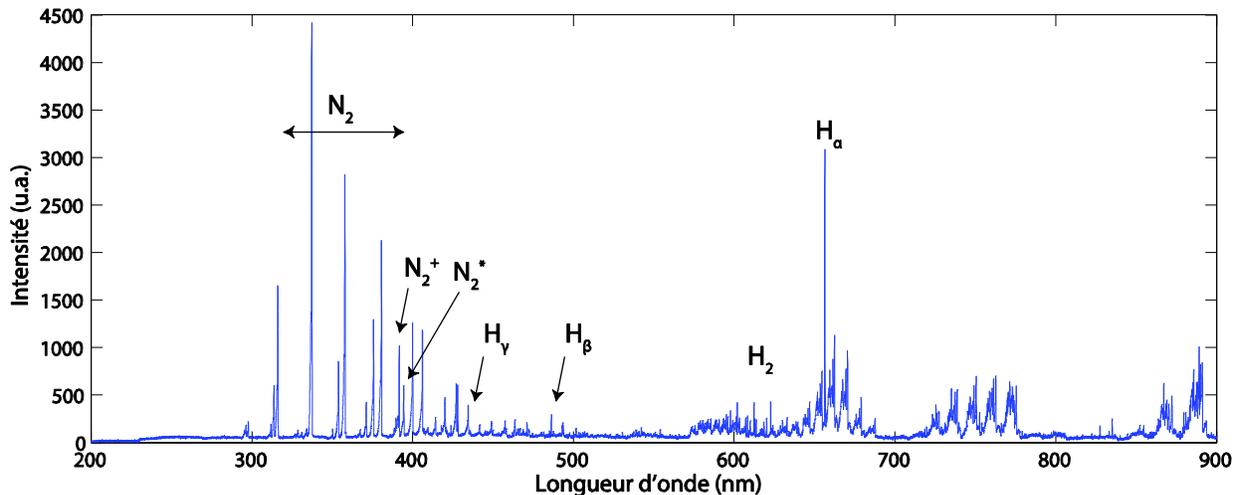


Figure 3.19 : Spectre d'émission du plasma N_2/H_2 collecté dans le domaine spectral de 200 à 900 nm (pression 500 mTorr, puissance 50 W, débit N_2 25 sccm, débit H_2 75 sccm)

L'analyse d'un spectre d'émission permet d'identifier les différentes espèces produites dans le réacteur et leur évolution en fonction de la puissance de la décharge.

Sur ce spectre, nous retrouvons les raies d'émission de la série de Balmer de l'hydrogène ($H_\gamma = 434,0$ nm, $H_\beta = 486,0$ nm, $H_\alpha = 656,3$ nm) ainsi que les raies du second système positif de N_2 ($N_2^*(C^3\Pi_u^+) \rightarrow N_2^*(B^3\Pi_g^+)$) situées aux longueurs d'onde présentes dans le Tableau 3.9 [KAN 07].

³⁸ Optical Emission Spectroscopy

Transition	Longueur d'onde d'émission (nm)
$v' = 0 \rightarrow v'' = 0$	337,1
$v' = 1 \rightarrow v'' = 2$	353,7
$v' = 0 \rightarrow v'' = 1$	357,7
$v' = 3 \rightarrow v'' = 5$	367,2
$v' = 1 \rightarrow v'' = 3$	375,5
$v' = 0 \rightarrow v'' = 2$	380,5
$v' = 2 \rightarrow v'' = 5$	394,3

Tableau 3.9 : Transition du second système positif de N_2 ($N_2^*(C^3 \Pi_u^+) \rightarrow N_2^*(B^3 \Pi_g^+)$)

Nous pouvons aussi observer la raie correspondante aux transitions radiatives du premier système négatif de N_2^+ ($N_2^+(B^2 \Sigma_u^+, v' = 0) \rightarrow N_2 + (X^2 \Sigma_g^+, v'' = 0)$) située à une longueur d'onde de 391,4 nm, et celles relatives à la molécule d'hydrogène H_2 autour de 600 nm.

La température électronique, peut être évaluée par l'intermédiaire de la méthode de Ricard [KHA 94], Selon laquelle, la mesure de la température électronique peut s'identifier au rapport de l'intensité de la bande de N_2^+ à 391,4 nm à celle de N_2^* neutre à 394,3 nm [NAS 04]. Ce rapport doit être toutefois corrigé par un facteur dépendant de la pression de fonctionnement [TAT 95].

La Figure 3.20 présente l'évolution du rapport d'intensité d'émission $I(N_2^+) / I(N_2)$ en fonction de la puissance de la décharge.

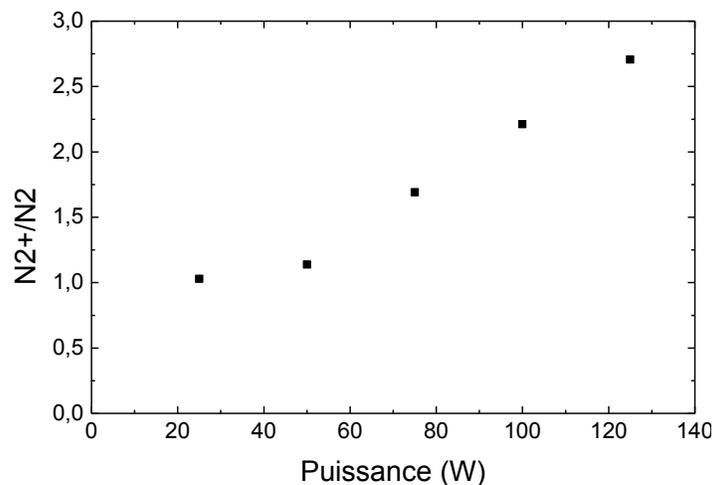


Figure 3.20 : Variation du rapport $I(N_2^+) / I(N_2)$ en fonction de la puissance imposée

Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la puissance conduit à une augmentation des valeurs des rapports d'intensité d'émission $I(N_2^+) / I(N_2)$. L'augmentation de la puissance conduit à une augmentation du champ électrique qui provoque une accélération des électrons et provoque, par conséquent, une augmentation de leur température cinétique moyenne. Cependant la méthode implique d'être en présence d'une décharge d'azote pur, or, dans notre cas il y a de l'hydrogène et potentiellement des gaz non désirés provenant des contaminations de l'air.

Nous avons traité des échantillons de silicium, recouverts par la couche C_xF_y , selon les paramètres exposés dans le Tableau 3.8. Une puissance modérée de 50 W et une pression élevée de 500 mTorr ont été utilisées pour limiter a priori les phénomènes de décapage et de gravure du polymère liés au bombardement ionique.

La Figure 3.21 présente la variation d'angle de contact (EDI) et de rapport F/C en fonction du temps de traitement. Les rapports F/C ont été obtenus à partir des spectres haute résolution par le biais de l'Équation 3.6.

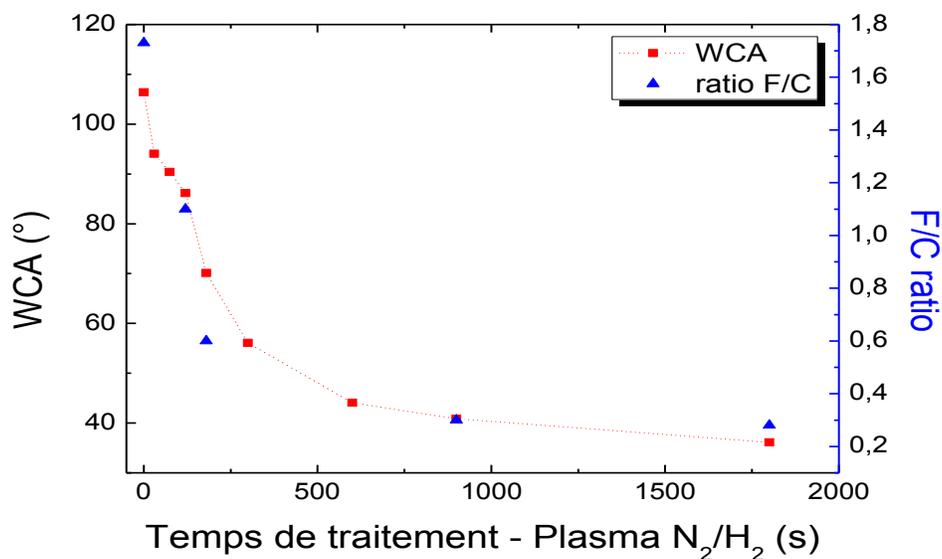
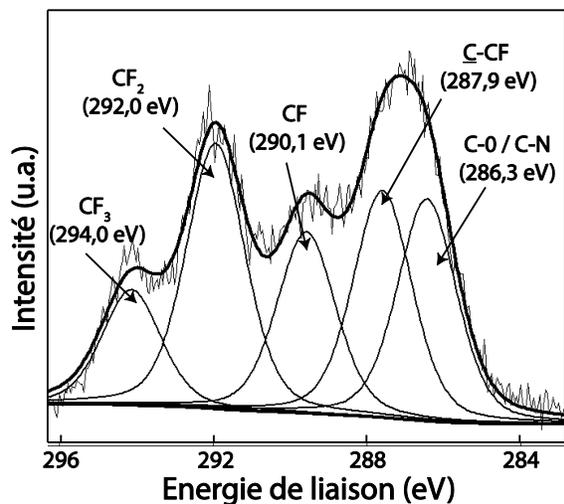


Figure 3.21 : Evolution de l'angle de contact et du rapport F/C en fonction du temps de traitement plasma (pression 500 mTorr, puissance 50 W, débit N_2 25 sccm, débit H_2 75 sccm)

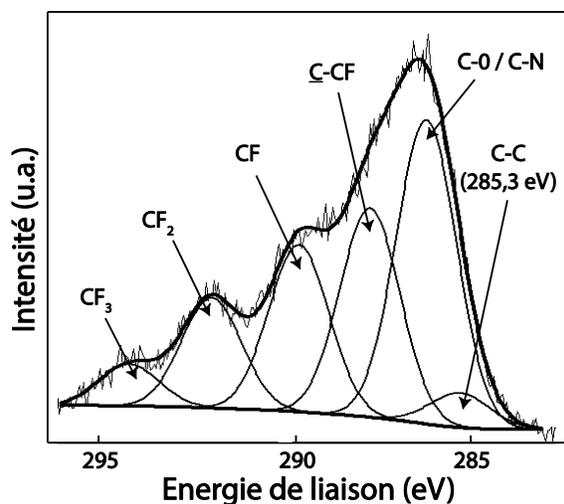
D'après la Figure 3.21, le traitement par plasma N_2/H_2 permet d'obtenir une large gamme de mouillabilité du polymère. L'angle de contact initial de 112° peut être modulé jusqu'à atteindre une valeur hydrophile de 40° . Nous pouvons remarquer que la décroissance de l'angle de contact avec l'augmentation du temps de traitement est en partie due à la diminution du rapport F/C traduisant la défluoration progressive du polymère.

Nous avons effectué des analyses XPS complémentaires sur certains échantillons traités suivant des temps de 120 s, 250 s et 900 s. La Figure 3.22 présente les spectres HR C1s correspondant.

(a) Temps de traitement 120s, WCA 86°



(b) Temps de traitement 250s, WCA 66°



(c) Temps de traitement 900s, WCA 40°

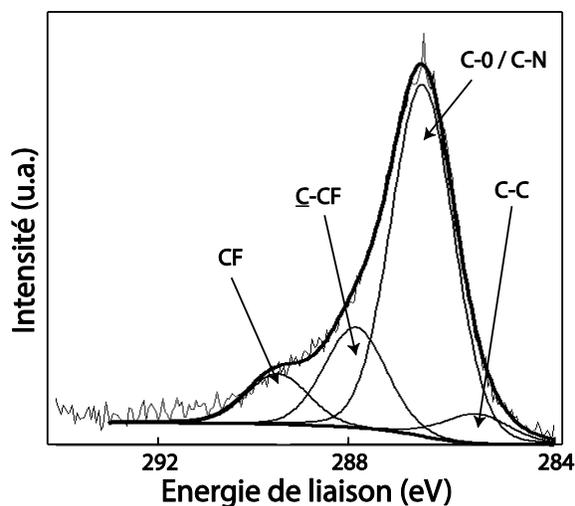


Figure 3.22 : Spectres HR C1s de la couche fluorocarbonée pour différents temps de traitement plasma N₂/H₂ (pression 500 mTorr, puissance 50 W, débit N₂ 25 sccm, débit H₂ 75 sccm)

Le Tableau 3.10 présente les caractéristiques de surface des différents échantillons traités.

Échantillon	WCA (°)	Ratio F/C	CF ₃ (%)	CF ₂ (%)	CF (%)	<u>C</u> -CF (%)	C-O, C-N (%)	C-C (%)	O (%)	N (%)
Sans traitement	112	1,73	22,7	40,3	24,5	12,5	-	-	-	-
(a) 120 s	80	1,13	12,2	26,4	18,4	23	20	-	3	1,7
(b) 250 s	66	0,76	9,4	15,1	18,2	23,3	29,2	4,8	9,8	3,4
(c) 900 s	40	0,3	-	-	9,4	18,7	65,6	6,3	14	4,5

Tableau 3.10 : Mesures d'angle de contact (EDI), rapport F/C et composantes chimiques extraits de la décomposition des spectres HR C1s de la surface de la couche fluorocarbonée pour différents temps de traitement plasma N₂/H₂ (pression 500 mTorr, puissance 50 W, débit N₂ 25 sccm, débit H₂ 75 sccm)

En plus des groupements CF₃, CF₂, CF et C-CF, deux autres groupements C-O / C-N (BE = 286,3eV) et C-C (BE = 285,3eV) peuvent être associés aux spectres [CHA 00]. L'évolution de la composition du polymère entre les échantillons (a) et (b) souligne la perte progressive des groupements hydrophobes CF₂ et CF₃ ce qui conduit à la diminution du rapport F/C observé. De plus, le phénomène de défluoration est accompagné de greffage de fonctions hydrophiles C-O et C-N sur la surface du polymère. Le greffage de fonction azoté provient des espèces azoté présentes dans la décharge et observées par spectrométrie d'émission. Le greffage d'espèces oxygénées provient de contaminations d'air présent à l'état de trace dans le réacteur mais aussi bien de réactions d'oxydation de surface lors de la remise à l'air de l'échantillon. Le spectre C1s de l'échantillon (c) montre qu'un temps de traitement élevé mène à la perte totale des groupements hydrophobes CF₃/CF₂ au bénéfice des groupements hydrophiles C-O/C-N.

Ces résultats démontrent clairement l'efficacité de ce traitement pour la modulation de la mouillabilité de la couche fluorocarbonée. L'augmentation de l'énergie de surface du polymère peut amener à une meilleure adhérence des métaux déposés sur celui-ci. Néanmoins, l'exposition de la couche polymère traitée à un environnement comme l'air, qui tend à être non-polaire, produit une réorganisation des chaînes superficielles à petite échelle. Par conséquent, il convient de métalliser le polymère juste après le traitement plasma.

Des mesures d'adhérence de la couche d'amorçage sur des échantillons fluorés traités par plasma, selon différents temps, seront réalisées dans la section 4 de ce chapitre dans l'optique de regarder l'influence de la physicochimie de surface sur l'adhérence des films. De plus, nous allons réaliser des dépôts de couche fluorocarbonées avec le bâti de dépôt plasma PECVD-ICP. Ceci afin de montrer que les dépôts de couches à adhésion contrôlée impliquées dans notre procédé de transfert de films ne se limitent pas au procédé DRIE mais que d'autres bâtis peuvent être employés.

2.3.3. Croissance de films fluorocarbonés par polymérisation plasma grâce à un bâti PECVD-ICP

Outre le traitement plasma des couches, le bâti nous a permis de réaliser des essais préliminaires de dépôt de films fluorés au LGPPTS-ENSCP. Pour cela, nous avons utilisé un mélange de précurseur gazeux composé de tétrafluorure de carbone³⁹ avec un ajout de 6 % d'hydrogène gazeux. L'ajout d'hydrogène permet ainsi de limiter le processus de décapage lié au rapport F/C élevé du CF₄ [GAB 07].

Les paramètres de dépôt utilisés sont exposés dans le Tableau 3.11. Ces paramètres ont été préalablement optimisés.

Pression (mTorr)	Puissance ICP 13,56MHz (W)	Température substrat (°C)	Débit CF ₄ (sccm)	Débit H ₂ (sccm)
200	35	25	42	2,5

Tableau 3.11 : Paramètres opératoires de la décharge de CF₄/H₂

La vitesse de croissance de 0,5 nm.min⁻¹ obtenue est nettement moins élevée que celle obtenue par le procédé DRIE. En effet, le substrat n'étant pas polarisé les espèces générées dans la chambre ICP ne sont pas attirées ce qui se traduit par une vitesse de dépôt plus faible. De plus, la puissance du générateur est nettement plus faible que celle employée pour la croissance du film par DRIE.

2.3.3.1. Analyse de la décharge CF₄/H₂ par spectroscopie d'émission optique

La décharge plasma CF₄/H₂ a été caractérisée par spectroscopie d'émission optique. Le spectre a été collecté dans le domaine spectral de 200 à 900 nm avec un spectromètre de Spectra Pro-500i (ARC Acton Research Corporation).

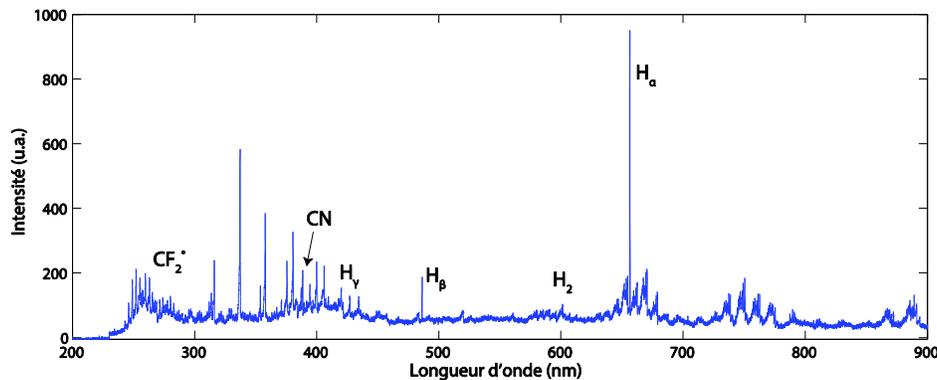


Figure 3.23 : Spectre d'émission du plasma CF₄/H₂ collecté dans le domaine spectral de 200 à 900 nm (pression 200 mTorr, puissance 35 W, débit CF₄ 42 sccm, débit H₂ 2,5 sccm)

³⁹ CF₄

Sur ce spectre, nous retrouvons les raies d'émission de la série de Balmer de l'hydrogène ($H_\gamma = 434,0$ nm, $H_\beta = 486,0$ nm, $H_\alpha = 656,3$ nm) avec une raie intense à 636,3 nm correspondant au H_α . De même, on retrouve celles relatives à la molécule d'hydrogène H_2 autour de 600 nm. Les raies du second système positif de l'azote apparaissent entre 330 et 400 nm. La présence d'azote provient des contaminations d'air résiduel dans le réacteur. Une autre bande apparaît à 388,3 nm et correspond à la molécule CN [COR 11]. Finalement, le continuum dans la gamme de 245 nm à 321 nm correspond à la transition $A^1B_1 \rightarrow X^1A_1$ de la molécule CF_2° [LIU 09].

2.3.3.2. Analyses de surface

Nous avons caractérisé la mouillabilité du film déposé par PECVD à l'aide de mesures d'angle de contact. Il en ressort une valeur moyenne de 106° . Cette valeur confirme que le film déposé est hydrophobe ce qui est encourageant pour son utilisation comme couche de faible adhésion dans notre procédé de transfert de films.

Nous avons aussi effectué des analyses XPS complémentaires sur des échantillons, avant et après un traitement thermique à 250°C sur plaque chauffante (30 min). La Figure 3.24 présente les spectres HR C(1s) des échantillons concernés

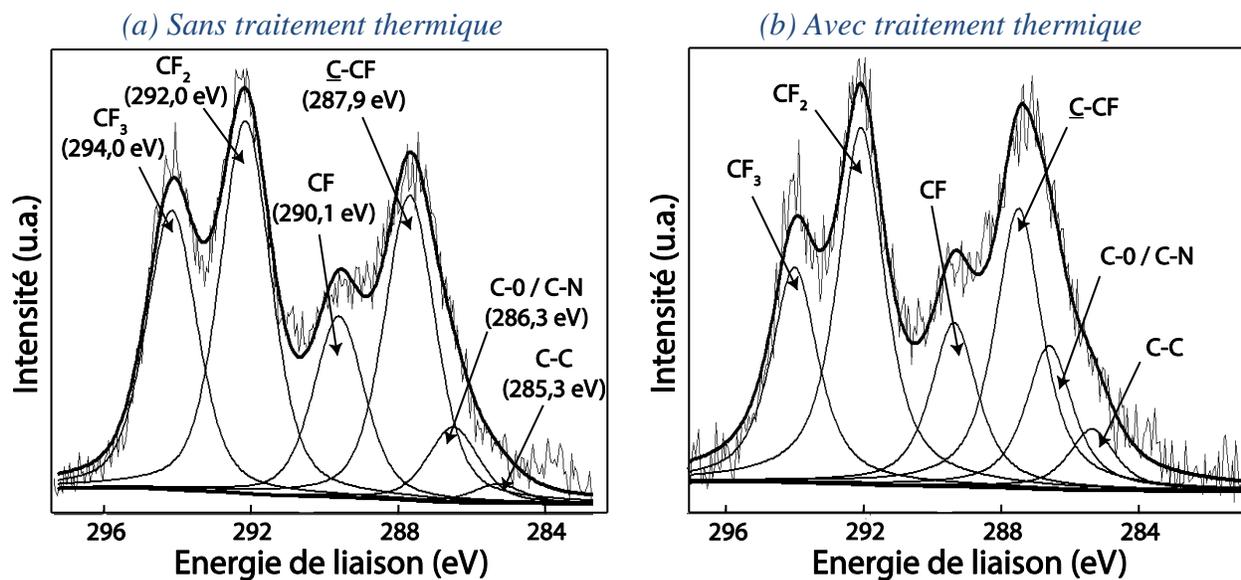


Figure 3.24 : Spectres HR C1s de la couche fluorocarbonée déposée par PECVD-ICP

Le Tableau 3.12 expose les caractéristiques des films, obtenues à partir des spectres de survol et des spectres HR.

	WCA (°)	Ratio F/C	CF ₃ (%)	CF ₂ (%)	CF (%)	C-CF (%)	C-N, C-O (%)	C-C (%)	O (%)	N (%)
Sans traitement	106	1,43	22,7	30,3	14,7	24,9	5,8	1,6	4,7	1,3
Traitement thermique (250°C, 30 min)	104	1,24	17,6	29,2	13,4	22,9	11,8	5,1	17,5	0,9

Tableau 3.12 : Mesures d'angle de contact (EDI), rapport F/C et composantes chimiques extraits à partir de la décomposition des spectres HR C1s de la surface de la couche fluorocarbonée déposée par PECVD-ICP, avant et après traitement thermique

Contrairement aux films déposés par DRIE, la composante relative à la présence de fonctions oxygénée et azotées (BE = 286,3 eV) apparaît sans aucun traitement spécifique du polymère. Cette incorporation de fonctions oxygénées et azotées peut provenir des résidus d'air et de vapeur d'eau présents au sein du réacteur. En effet, cette composante n'est pas observée pour les films C_xF_y déposés dans le bâti de DRIE qui possède un sas de chargement permettant d'isoler la chambre qui reste constamment sous vide. De plus, le système DRIE possède un système de pompage permettant d'atteindre un vide résiduel plus bas ($1,6 \cdot 10^{-7}$ Torr) comparé à celui obtenu dans le réacteur FLR-300H ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr).

3. Couches à adhésion contrôlée de nature carbonée

Dans l'optique d'élaborer des films à hautes températures en vue de leur transfert (p-Si, SiO, SiN, Films magnétiques,...), la mise en œuvre d'une couche intermédiaire à faible énergie de surface pouvant résister à des températures élevées (>300 °C), est nécessaire. L'enjeu est de maîtriser les différentes forces d'adhésion entre le film à transférer et la couche intermédiaire d'une part et d'autre part entre le substrat et la couche intermédiaire. De plus, l'effet des coefficients de dilatation thermique des différents matériaux de l'empilement engendrant des contraintes extrinsèques sera d'autant plus prononcé que la température de travail sera élevée.

3.1. Généralités sur les films de carbone

L'utilisation de couche DLC⁴⁰ comme couche de faible adhésion apparaît comme une alternative intéressante du fait de leur stabilité thermique à hautes températures et de leurs propriétés surfaciques [ROB 02]. L'emploi de ces films, en vue de leur application comme couches protectrices, est largement répandu notamment pour les revêtements de disques durs magnétiques, pour le biomédical ou encore pour la protection de MEMS [BHU 04]. De par leur faible énergie de surface [SAH 09], les films DLC sont aussi utilisés comme couche anti-adhésive pour les procédés de type NIL⁴¹ [RAM 06, TAO 08].

Les films DLC correspondent à une forme métastable du carbone amorphe qui présente un large éventail de propriétés physiques et chimiques intéressantes. Le diamant, est le matériau connu le

⁴⁰ Diamond Like Carbon

⁴¹ NanoImprint Lithography

	sp^3 (%)	H (%)	Densité ($g.cm^{-3}$)	Gap (eV)	Dureté (GPa)	Module de Young (GPa)	Coefficient de Poisson
Diamant	100	0	3,515	55	100	1 000	0,07
Graphite	0	0	2,267	0	-	9-15	0,2
Glassy carbone	0	0	1,3-1,55	0,01	3	-	-
C évaporé	0	0	1,9	0,4-0,7	3	-	-
C pulvérisé	5	0	2,2	0,5	-	-	-
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80	710-805	0,12
a-C:H hard	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20	140-170	0,4
a-C:H soft	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10	250-350	0,25
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50	300	0,21-0,39
polyéthylène	100	67	0,92	6	0,01	2-2,7	-

Tableau 3.13 : Comparaison de certaines propriétés des films de carbone amorphe avec celles de matériaux de référence (Diamant, graphite, C_{60} et polyéthylène)

Les propriétés des films DLC sont intimement liées à la proportion de carbone sous forme sp^3 et sp^2 . Une forte proportion d'hybridation sp^3 , confère aux revêtements carbonés, les propriétés bénéfiques du diamant comme une dureté mécanique élevée, une faible réactivité chimique et électrochimique, une grande largeur de bande, ... Les propriétés extrêmes du diamant dérivent donc des liaisons fortes entre les orbitales σ . De plus, les films DLC ne se limitent pas au carbone amorphe (a-C) mais aussi aux films présentant des incorporations d'hydrogène (a-C:H).

Sur la Figure 3.26, le diagramme ternaire utilisé pour la première fois par Jacob et Moller présente les compositions de différentes formes de film de carbone amorphe.

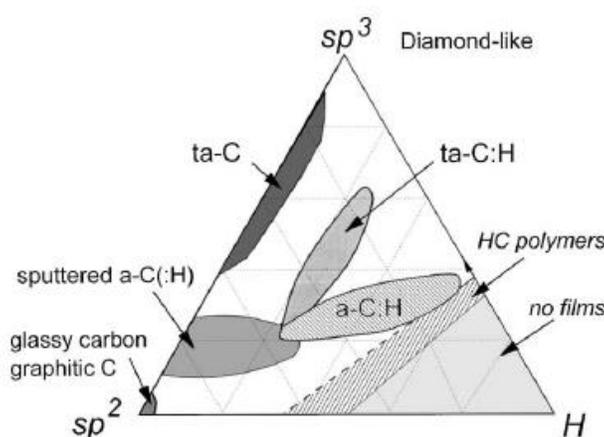


Figure 3.26 : Diagramme de phase ternaire de composition de différents films de carbone amorphe [ROB 02]

Entre les deux composés « pur » non hydrogénés (le diamant et le graphite) et les deux hydrocarbonés $(CH_2)_n$ et $(CH)_n$ définissant les limites des matériaux solides possibles, de

nombreuses phases existent, présentant des caractéristiques très variées. Les propriétés des matériaux carbonés (Tableau 3.13) dépendent du type de liaisons impliquées entre les atomes de carbone ainsi que du taux d'hydrogène lié à ceux-ci. Ainsi, des matériaux allant de structures très hydrogénées à des structures très proches du diamant sont possibles. Les premiers peuvent s'assimiler à des « polymères » (on parle souvent de « polymères-plasma » même si ces éléments se rapprochent souvent plus d'oligomères très désorganisés). Les seconds sont dits DLC et présentent une structure plus proche du diamant.

Les films DLC à fort taux d'hybridation sp^3 (>80%) sont distingués comme des films ta-C pour « *tetrahedral amorphous Carbon* ». Ils tendent à être plus durs avec un module d'Young plus élevé alors que les films à plus fort taux d'hybridation sp^2 tendent à être moins durs et plus lubrifiant. Ainsi grâce à cette modularité il est possible d'obtenir des films DLC avec des propriétés bien spécifiques selon l'application recherchée.

Des méthodes de dépôt ont été développées pour produire des films couvrant une grande zone du diagramme ci-dessus comme la PECVD, le dépôt par source d'ion, le dépôt par arc cathodique ou laser pulsé et la pulvérisation cathodique. Chaque procédé possède ses avantages, ses inconvénients et ses particularités. Le choix de la méthode de dépôt dépendra des propriétés physiques, des compositions et des géométries de film attendues. Les différentes méthodes peuvent être classées en deux catégories : la PVD (Physical Vapour Deposition) et la CVD (Chemical Vapour Deposition).

Les propriétés du carbone peuvent être étendue et modulées par l'inclusion d'autres éléments chimiques dans les films DLC comme l'hydrogène, le silicium, le fluor, l'azote et divers métaux.

L'inclusion de traces d'hydrogène dans les films DLC est souvent indésirable. Cependant elle peut devenir bénéfique lorsqu'elle devient intentionnelle et contrôlée. La présence d'hydrogène permet ainsi d'augmenter la proportion de liaisons sp^3 C-H au détriment des liaisons sp^3 C-C. Ce phénomène permet d'obtenir des dépôts moins denses, moins durs mais avec moins de contraintes résiduelles. Néanmoins le rôle principal de l'hydrogène est de stabiliser la réponse du matériau à la friction en fonctions des changements d'environnement qui lui sont imposés.

Les films a-C:H présentent des angles de contact compris entre 55 et 70° avec des énergies de surface comprises entre 40-44 mN.m⁻¹ [BUT 97]. L'inclusion de silicium et de fluor dans la structure du carbone permet de diminuer l'énergie de surface à des valeurs comprises entre 19 et 24 mN.m⁻¹ [GRI 98]. Elle permet aussi de limiter les contraintes intrinsèques qui peuvent s'avérer problématique pour l'adhésion des films sur différents substrats.

Les films DLC présentent généralement une forte adhérence sur des substrats possédant des paramètres de maille proches comme le silicium. Alors que leur adhérence est plus faible sur des substrats comme l'acier. De plus les contraintes résiduelles élevées généralement observées dans les films DLC peuvent engendrer leur décollement du substrat. Pour assurer une forte adhérence entre le substrat et le film de carbone, des couches pouvant former des carbures ou des silicates (chrome, titane, tungstène, molybdène, silicium,...) peuvent être employées [ROB 02].

3.2. Dépôt de film de carbone par pulvérisation cathodique magnétron

Nous avons choisi le dépôt de couches de carbone par pulvérisation cathodique⁴² pour sa polyvalence et sa facilité de mise en œuvre. Cette technique reste la plus utilisée à l'échelle industrielle pour les revêtements de carbone. Généralement, une cible de carbone de graphite est bombardé sous atmosphère d'argon en mode DC ou RF. Grâce à cette technique les propriétés des films sont contrôlables par ajustement de la puissance imposée à la cible et à la pression de travail lors du dépôt. De plus, les paramètres de dépôt sont indépendants de la géométrie du substrat. La nature du substrat jouera sur le coefficient de collage et donc sur les vitesses de croissance obtenues.

Sachant que le carbone est un élément possédant un taux de pulvérisation relativement faible (Tableau 3.14) et qu'en pulvérisation cathodique magnétron l'énergie des ions Ar⁺ est comprise entre 1 et 10 eV, les vitesses de dépôt attendues pour le dépôt de carbone sont donc relativement faibles.

Éléments	C	Ti	Cu	Pd	Al	Cr	Zr	Ag	Pt	Si	Au
Taux de Pulvérisation	0,12	0,51	2,3	2,08	1,05	1,18	0,65	3,12	1,4	0,5	2,4

Tableau 3.14 : Taux de pulvérisation de différents éléments par des ions Ar à 400 eV [BIL 05]

Pour obtenir des vitesses de dépôt plus élevées l'utilisation d'un autre gaz (plus lourd) comme le Xénon pourrait être envisagée. De manière générale, le taux de pulvérisation dépend de l'énergie, de la masse et de l'angle d'incidence des particules incidentes. Il croît de façon sensiblement linéaire avec l'énergie de l'ion incident bombardant la cible, est sensiblement inversement proportionnel à l'énergie de sublimation du matériau constituant la cible et dépend du rapport R de masses respectives M_i (masse de l'ion incident) et M_t (masse du matériau de la cible) suivant la **Équation 3.7**.

$$R = \frac{M_i \cdot M_t}{2 \cdot (M_i + M_t)}$$

Équation 3.7

Nous avons réalisé des essais préliminaires de dépôts de couche de carbone sur des substrats de silicium de 100 mm de diamètre préalablement nettoyés et désoxydés, selon les paramètres exposés dans le Tableau 3.15. Le système de pulvérisation employé est un bâti « *Denton Vacuum* » utilisé pour le dépôt de la couche d'amorçage. Les dépôts ont été réalisés à l'aide d'une cible 3'' de graphite pur à 99,99 % sous atmosphère d'argon.

⁴² Description de la méthode : Chapitre 2-section 2

Pression résiduelle (mbar)	Pression (mbar)	Puissance RF 13,56MHz (W)	Débit Ar (sccm)	Durée (s)
3.10^{-6}	1.10^{-3} - 1.10^{-2}	200	5-50	1500

Tableau 3.15 : Paramètres opératoires du dépôt de la couche carbonée

Comme le montre la Figure 3.27, les films carbonés que nous avons déposés sur des substrats de silicium, présentent des phénomènes de décollements localisés du film sous forme de cloques de quelques micromètres à la centaine de micromètre de diamètre.

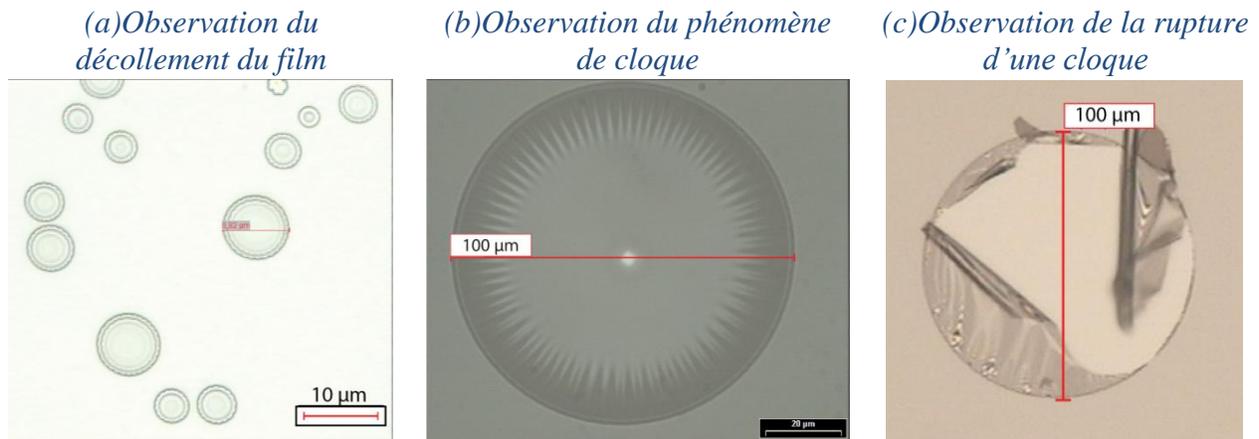


Figure 3.27 : Images acquises au microscope optique des décollements localisés de la couche de carbone

Dans la littérature, ces décollements ont déjà été observés pour les films DLC et seraient le résultat de fortes contraintes compressives qui s'établissent dans le film lors du dépôt. Les contraintes observées dans les films DLC peuvent atteindre plusieurs GPa [WAN 07].

Pour pallier ce phénomène, nous avons cherché d'une part à renforcer l'adhérence du film de carbone sur le substrat de silicium. D'autre part, nous avons optimisé les conditions de dépôt pour minimiser le taux de contraintes résiduelles dans le film.

Le dépôt d'une sous couche de Titane par pulvérisation cathodique magnétron nous a permis de renforcer l'adhésion de la couche DLC sur le substrat de silicium et ainsi d'éviter les décollements. Pour ce faire, préalablement à la croissance du film carboné, une couche de titane est déposée par pulvérisation cathodique magnétron suivant les paramètres affichés dans le Tableau 3.16.

Pression résiduelle (mbar)	Pression (mbar)	Puissance DC (A)	Débit Ar (sccm)	Durée (s)	Épaisseur obtenue (nm)
3.10^{-6}	8.10^{-3}	0,2	35	200	10

Tableau 3.16 : Paramètres opératoires du dépôt de la couche d'adhésion de titane

La mise en œuvre de cette sous-couche d'adhésion a permis de s'affranchir du phénomène de décollement.

3.2.1. Etudes des contraintes résiduelles

Les films élaborés ou déposés sur un substrat, indépendamment de la méthode de croissance ou de dépôt, présentent des contraintes dites résiduelles. Ces contraintes correspondent aux forces normales ou tangentielles, qui s'appliquent sur les faces d'un volume élémentaire du film, par unité de surface, et ce, en l'absence de toute sollicitation externe. Ainsi, le substrat aura tendance à se déformer sous l'effet de ces contraintes comme le montre la Figure 3.28.

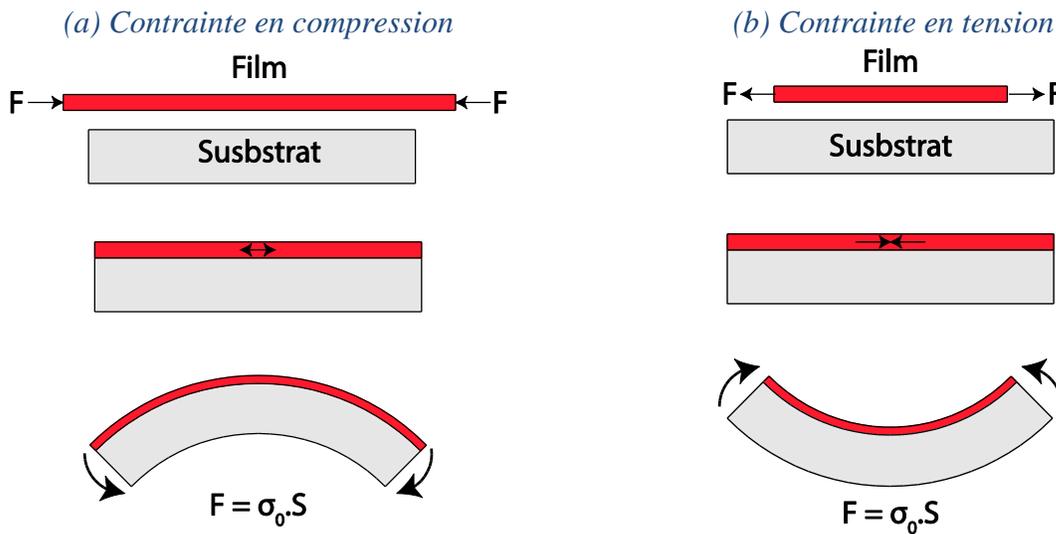


Figure 3.28 : Décomposition du procédé de formation d'un film sur un substrat [DAN 02]

Dans le cas de contraintes compressives le substrat se déformera comme sur la Figure 3.28.a. A contrario sous l'effet de contraintes en tension le substrat se déformera comme sur la Figure 3.28.b.

L'origine des contraintes résiduelles dans un film mince peut être regroupée en trois familles distinguées par leur origine physique : les contraintes extrinsèques dues à une sollicitation externe, les contraintes intrinsèques spécifiques au matériau ainsi qu'à sa méthode d'élaboration et finalement aux contraintes de surface. Les contraintes extrinsèques sont généralement d'origine thermique et liées à la différence des coefficients d'expansion thermique des matériaux constituant le film et le substrat. Quant aux contraintes intrinsèques, elles s'établissent lors de la croissance ou du dépôt du film mince sur le substrat. Elles sont donc intimement liées à la technique et aux conditions de dépôt.

Comme nous l'avons précisé, les films carbonés présentent généralement des contraintes compressives pouvant atteindre plusieurs GPa. Pour garantir une bonne cohésion du film sur le substrat et ce afin d'éviter toute délamination, nous avons cherché à diminuer le taux de contraintes résiduelles dans les films de carbone pulvérisés. Dans la littérature, la pression de

travail lors du dépôt apparaît comme être un paramètre influant sur les contraintes résiduelles [LIU 08].

3.2.1.1. Evaluation de l'épaisseur des films

Dans un premier temps, nous avons cherché à évaluer l'épaisseur de la couche de carbone déposée pour différentes pressions de travail. Comme le montre la Figure 3.29, l'épaisseur du film étant très faible, la technique de mesure de marche profilométrie mécanique ne peut pas être employée.

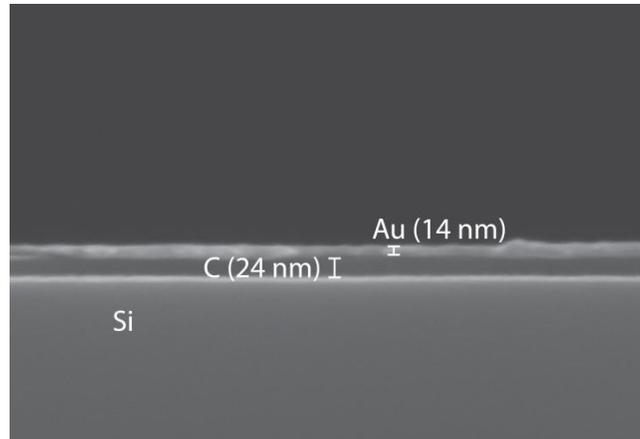


Figure 3.29 : Image MEB d'un film de carbone métallisé (Au) sur un substrat de silicium

Nous avons donc réalisé des mesures par profilométrie optique. Pour cela après son dépôt, la couche de carbone a été gravée localement par RIE à l'aide d'un plasma de dioxygène. Celle-ci a été ensuite métallisée pour rendre possible la mesure de marche réalisée par interférométrie optique en décalage de phase (lumière monochromatique) avec le profilomètre optique Zoomsurf 3D, technique optique nécessitant une couche non-transparente pour l'acquisition du profil 3D (Figure 3.30).

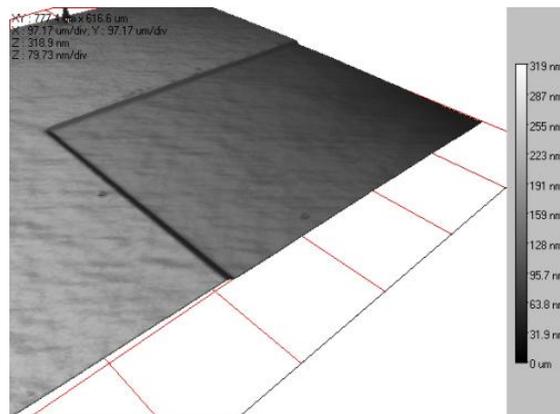


Figure 3.30 : Mesure de marche par interférométrie optique en lumière monochromatique

La Figure 3.31 présente la variation de la vitesse de dépôt obtenue en fonction de la pression de travail dans le bâti de pulvérisation cathodique magnétron.

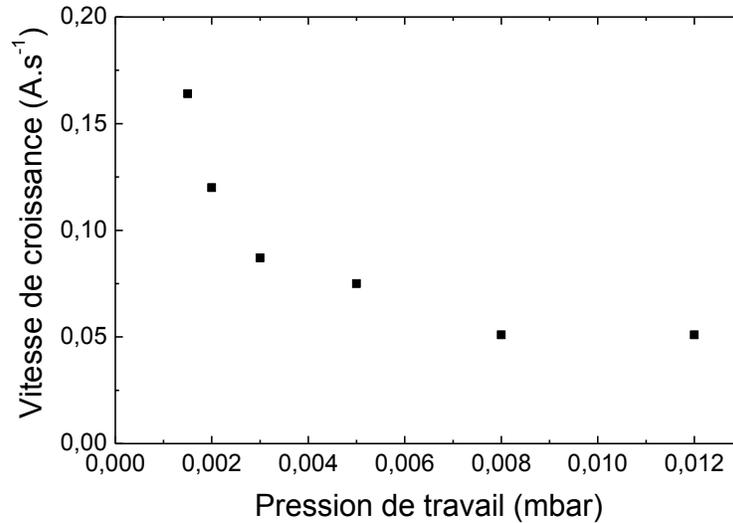


Figure 3.31 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression de travail pour le dépôt de carbone par pulvérisation cathodique magnétron

La vitesse de dépôt décroît avec l'augmentation de pression. Ce phénomène est lié à la décroissance de l'énergie cinétique des ions Ar^+ lorsque le libre parcours moyen d'une particule, relié directement à la pression, diminue.

3.2.1.2. Mesures par la méthode du rayon de courbure

L'équilibre d'un film contraint sur un substrat produit une courbure globale de l'échantillon caractéristique de la contrainte. Si les dimensions latérales de l'échantillon sont grandes devant l'épaisseur de l'échantillon (effets de bords négligeables) et si l'épaisseur du film est très faible devant celle du substrat, la contrainte moyenne résiduelle initiale peut être déterminée à partir de la mesure des rayons de courbure avant (R_0) et après dépôt (R) en utilisant la formule de Stoney (Équation 2.1) pour tenir compte de la nature biaxiale de la contrainte [STO 09].

Les conditions de validité de cette formule sont les suivantes [DAN 02] :

- Les dimensions latérales du substrat doivent être largement supérieures à l'épaisseur du film et du substrat ($\gg t_f + t_s$)
- L'épaisseur film doit être inférieure à celle du substrat ($t_f < t_s/20$)
- L'approximation de courbure sphérique reste vraie si la déflexion du substrat est faible ($\ll t_s$)
- La surface du substrat doit être entièrement recouverte et être libre de fléchir pendant le dépôt

L'utilisation de réseaux de poutre réalisés sur un substrat SOI permet de remplir les conditions de validité de la formule de Stoney. Dans ce cadre, nous avons utilisé des réseaux de poutre qui ont été usinés dans des substrats SOI. Les caractéristiques des substrats SOI utilisés n'étant pas connues précisément, nous avons dû confirmer l'épaisseur des poutres par spectroscopie infrarouge en transmission.

La Figure 3.32 présente un spectre en transmission d'une poutre en silicium acquis avec un spectrophotomètre FTIR (Agilent) couplé à un microscope permettant de cibler la zone d'analyse.

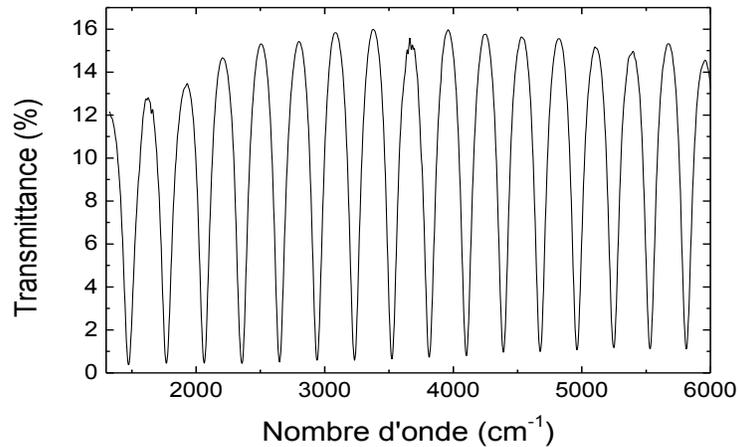


Figure 3.32 : Spectre FTIR en transmission d'une poutre de silicium sur substrat SOI

Le spectre présente 15 franges d'interférence entre les extremas à $1/\lambda_1$ (5813 cm^{-1}) et $1/\lambda_2$ (1474 cm^{-1}). En considérant un indice de 3,43 pour le silicium dans la gamme de longueur d'onde ci-dessus (celui variant très peu dans cette gamme), d'après l'Équation 3.8, l'épaisseur du silicium t peut être calculée [DAN 02].

$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2)\lambda_2 - 2n(\lambda_1)\lambda_1}$$

Équation 3.8

Où M correspond aux nombres de franges d'interférence entre λ_1 et λ_2 , $n(\lambda_1)$ et $n(\lambda_2)$ correspondent respectivement à l'indice de réfraction du silicium aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Dans notre cas, on peut considérer l'indice constant à 3,43 entre λ_1 et λ_2 . Le calcul donne une épaisseur de silicium de $5,04 \mu\text{m}$

Nous avons donc employé des réseaux de poutre, réalisés sur un substrat SOI avec une couche supérieure de silicium de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Nous avons acquis des profils 3D de réseaux de poutres libérées de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur en silicium par interférométrie optique en lumière blanche, avant (Figure 3.33.a.) et après (Figure 3.33.b.) dépôt de la couche de carbone, suivant différentes pressions de travail.

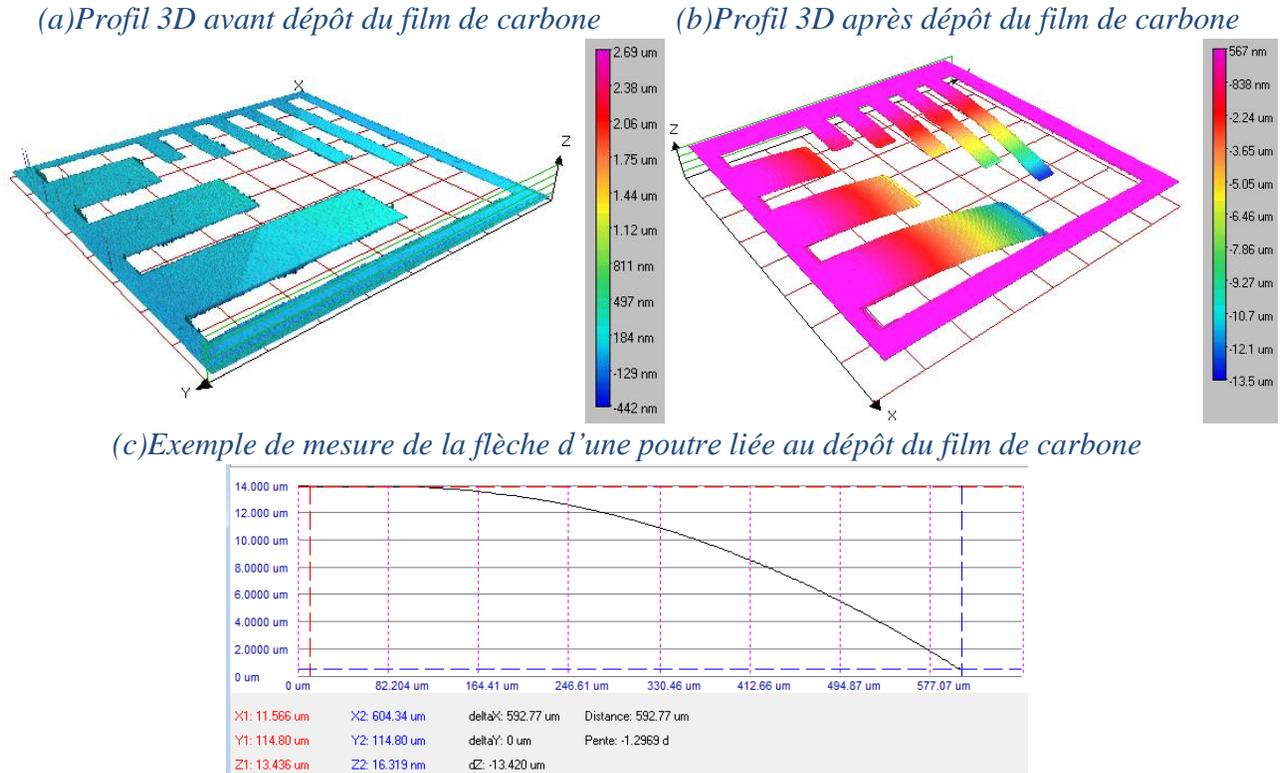


Figure 3.33 : Profils de réseaux de poutres avant et après dépôt du film de carbone

Les rayons de courbure, R_0 et R , ont ainsi pu être extraits par l'approximation géométrique présentée sur l'Équation 3.9 [OLB 10] et confirmés par ajustement de courbe réalisé sous Matlab.

$$R \approx \frac{L^2}{2 \cdot def}$$

Équation 3.9

Où L correspond à la longueur de la poutre et def à la flèche de la poutre.

La Figure 3.34 représente les contraintes résiduelles calculées, grâce à la formule de Stoney modifiée, pour la couche de carbone pour différentes pression de travail à partir des rayons de courbure extraits précédemment.

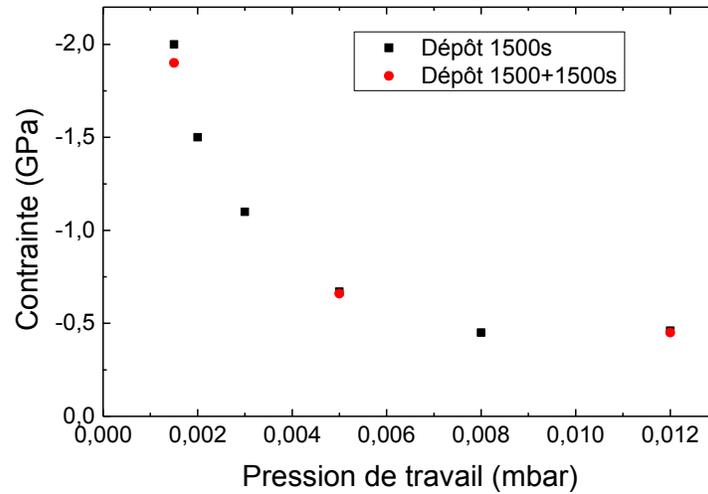


Figure 3.34 : Evolution de la contrainte résiduelle dans le film de carbone en fonction de la pression de travail

D'après la Figure 3.34, nous pourrions identifier la variation de la contrainte résiduelle à la variation d'épaisseur (Figure 3.31) en fonction de la pression pour un temps de dépôt constant. Pour s'assurer que la mesure de contrainte dépend bien de la pression, nous avons réalisé des mesures pour deux dépôts successifs de 1500 s. La valeur de la contrainte après le second dépôt correspond bien à la valeur initiale calculée pour le premier dépôt.

Le dépôt réalisé à une pression de travail de 5 μ bar apparaît comme le meilleur compromis entre vitesse de dépôt et taux de contraintes résiduelles. En effet, dans notre cas l'emploi de la couche comme couche à adhésion contrôlée nécessite l'obtention d'une couche continue, uniforme et la moins contrainte possible.

De plus, il est possible d'abaisser le taux de contraintes des films DLC par des traitements thermiques post-dépôt à hautes températures comme le montre la Figure 3.35.

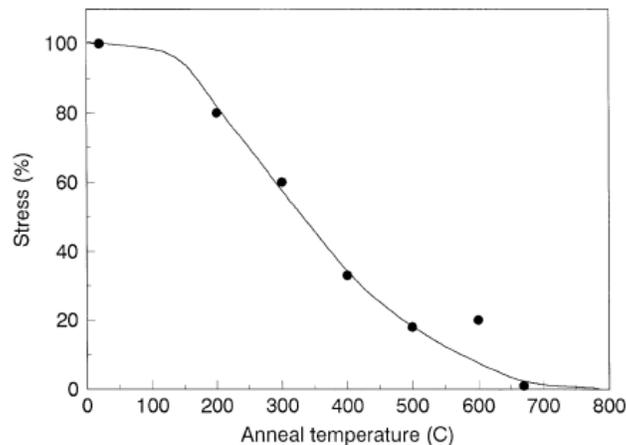


Figure 3.35 : Evolution du taux de contrainte d'un film de carbone avec la température du traitement thermique [ROB 02]

Dans cette optique, nous avons effectué des traitements thermiques à 250 °C sur les films carbonés. Ainsi le taux de contrainte des échantillons recuits a pu être abaissé entre 40 % et 50 % de la valeur initiale.

3.3. Analyses de surface

3.3.1. Caractérisation de la mouillabilité par mesure d'angle de contact

Les films DLC affichent des énergies de surface comprise entre 40 et 44 mN.m^{-1} avec des angles de contact entre 55 et 70° [ROB 02]. Cependant cette énergie de surface peut être augmentée jusqu'à 52 mN.m^{-1} par inclusion d'oxygène et abaissée à 19 mN.m^{-1} par inclusion de silicium ou de fluor [BUT 97].

La Figure 3.36 compare une goutte d'eau distillée déposée sur la couche fluorocarbonée C_xF_y et sur la couche carbonée.

(a) Couche fluorocarbonée déposée par DRIE (b) Couche carbonée déposée par pulvérisation cathodique magnétron



Figure 3.36 : Images de mesures d'angle de contact à l'aide d'une goutte d'eau distillée

L'angle de contact formé sur la couche de carbone de 70° est plus faible que sur le film fluorocarboné. Des mesures d'énergie de surface de la couche carbonée, réalisées à l'aide du modèle OWRK avec deux liquides différents (l'eau distillée et le diiodométhane), ont été réalisées. Le Tableau 3.17 présente les résultats obtenus pour des échantillons n'ayant subi aucun traitement spécifique et pour des échantillons traités thermiquement à 250 °C sur plaque chauffante.

	Composante Polaire (mN.m^{-1})	Composante Dispersive (mN.m^{-1})	Énergie de surface (mN.m^{-1})
Sans traitement spécifique	2,07	33,76	35,83
Traitement thermique à 250°C	23,41	33,8	56,49

Tableau 3.17 : Mesures d'énergie de surface de la couche carbonée, modèle OWRK

L'énergie de surface de la couche carbonée reste plus élevée que celle de la couche fluorocarbonée. Cependant ces valeurs correspondent aux valeurs rapportées dans la littérature pour les films DLC [ROB 02].

3.3.2. Spectrométrie photoélectronique X

La structure et la composition du film de carbone ont été étudiées par analyse XPS dans les mêmes conditions que celles présentées pour l'analyse des films fluorocarbonés. Le Tableau 3.18 expose la composition du film extraite des spectres de survol.

	C (%)	O (%)	Si (%)	Al (%)	N (%)	Cl (%)
Sans traitement spécifique	65,8	27,1	3,7	2,1	0,9	0,4
Traitement thermique à 250°C	75,6	20,4	3,5	-	-	0,5

Tableau 3.18 : Composition surfacique des films carbonés

La composition de surface de la couche présente un fort taux de carbone mais aussi d'oxygène. La forte présence d'oxygène dans le film peut être due à une incorporation d'oxygène lors du dépôt ou à des réactions d'oxydation et d'absorption de surface post-dépôt [CHO 98]. D'autres éléments chimiques apparaissent à plus faible concentration. La présence de silicium peut provenir de résidus liés au clivage des échantillons ou à la pénétration du rayonnement X à travers la faible épaisseur (~10nm) de la couche de carbone. Les autres impuretés proviennent sans doute du bâti de pulvérisation qui sert à déposer bien d'autres matériaux.

La Figure 3.37 présente les spectres HR correspondant aux échantillons étudiés dans le Tableau 3.18.

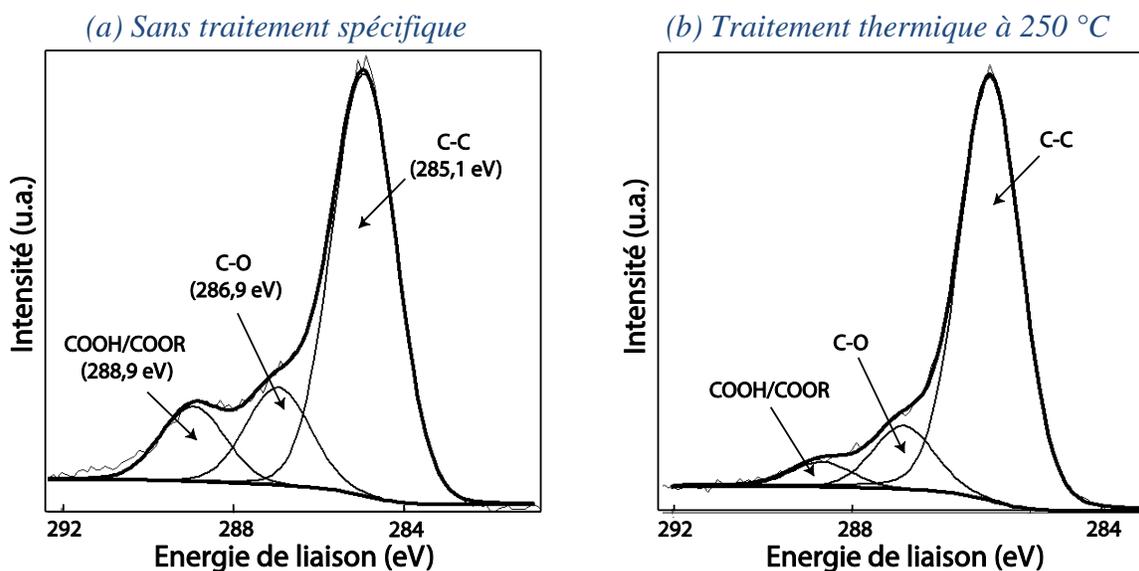


Figure 3.37 : Spectre HR C1s sur le film de carbone avant et après traitement thermique

Les spectres C1s de la couche carbonée peuvent être décomposés en une combinaison de 3 composantes correspondant aux liaisons -COO (COOR ou COOH) (BE = 288,9 eV), C-O (BE = 286,9 eV) et C-C (BE = 285,1 eV). Ces valeurs et leur assignement sont en accord avec les données publiées dans la littérature pour les films carbonés [CHO 98, YAN 04]. Suite au

traitement thermique, nous observons une diminution des espèces oxygénées. Ce phénomène pourrait être le résultat de la désorption d'espèces volatiles.

Des études rapportent qu'il est possible de déterminer le ratio sp^3/sp^2 des liaisons présentes dans le film en décomposant le pic, correspondant aux liaisons C-C, en deux composantes séparées de 0,5 eV [YAN 04]. En effet, le pic C1s du diamant possède une largeur à mi-hauteur de 1,7 eV alors que pour le pic C1s du graphite elle est de 1,35 eV. Cependant il serait préférable de compléter cette étude par spectroscopie RAMAN qui est la méthode la plus précise et la plus appropriée pour ce type de spéciation [FIL 03].

4. Evaluation de l'adhérence des différents films

Dans la section précédente, nous avons évalué les propriétés physico-chimiques des films employés comme couche de faible adhésion pour notre procédé de transfert de film. Dans cette section, il s'agira d'évaluer les forces d'adhérence entre les microstructures et le substrat cible d'une part, et d'autre part, entre les microstructures et les films de faible adhésion.

4.1. Généralités

Dans un premier temps, il apparaît nécessaire de distinguer les termes « adhésion » et « adhérence ».

Le terme adhésion correspond, à l'ensemble des phénomènes physico-chimiques intervenant, lors du contact intime de deux matériaux. Néanmoins les différentes interactions physico-chimiques présentes à l'interface n'expliquent pas à elles seules l'énergie de rupture d'un assemblage. En effet, les liaisons aux voisinages de l'interface sont généralement étirées lors de l'effort de séparation. Ainsi l'adhérence peut être définie, comme la force où l'énergie, nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune. En définitive, elle caractérise l'ensemble des phénomènes qui englobe les propriétés mécaniques, rhéologiques et physico-chimiques, tant au niveau de la surface qu'au niveau du volume des matériaux.

L'adhésion est une science pluridisciplinaire qui fait intervenir des termes, des nomenclatures spécifiques, et des théories différentes qui prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques entre un revêtement et un substrat (Voir [Annexe B](#))

Les méthodes de mesure d'adhérence sont multiples et différentes selon la nature de l'assemblage et la gamme de force mise en jeu. Il existe des méthodes directes, consistant à évaluer l'adhérence par des essais mécaniques. D'autres méthodes, dites indirectes, où les propriétés, reliées aux mécanismes d'adhérence, sont déterminées par des analyses de surface comme la spectrométrie de masse, de photoélectron X, infrarouge ou encore la microscopie à force atomique⁴³ et à balayage électronique⁴⁴. Dans cette partie nous nous intéresserons principalement aux méthodes d'évaluation de l'adhérence par des essais mécaniques.

⁴³ Atomic Force Microscopy : AFM

⁴⁴ Scanning Electron Microscopy : SEM

Le principe d'un essai mécanique consiste à appliquer une sollicitation mécanique à l'échantillon jusqu'à l'apparition d'une fracture. Il existe trois grands modes de sollicitation :

- La traction où les contraintes sont normales à l'interface (Figure 3.38.a)
- Le cisaillement où les contraintes sont parallèles à l'interface (Figure 3.38.b)
- Le clivage qui est le résultat d'une traction appliquée à l'extrémité d'un assemblage constitué de matériaux rigides, qui provoque une propagation d'un front de fracture (Figure 3.38.c)

Ces principales techniques directes pour mesurer la force (ou l'énergie) d'adhérence d'un film A sur un polymère B ou un substrat B sont schématisées sur la Figure 3.38.

Ces différents essais mécaniques ne seront pas détaillés ici. Toutefois, le test de traction se différencie des autres méthodes puisqu'il induit une contrainte normale à l'interface tandis que tous les autres essais, présentés sur la Figure 3.38, induisent principalement des contraintes en cisaillement.

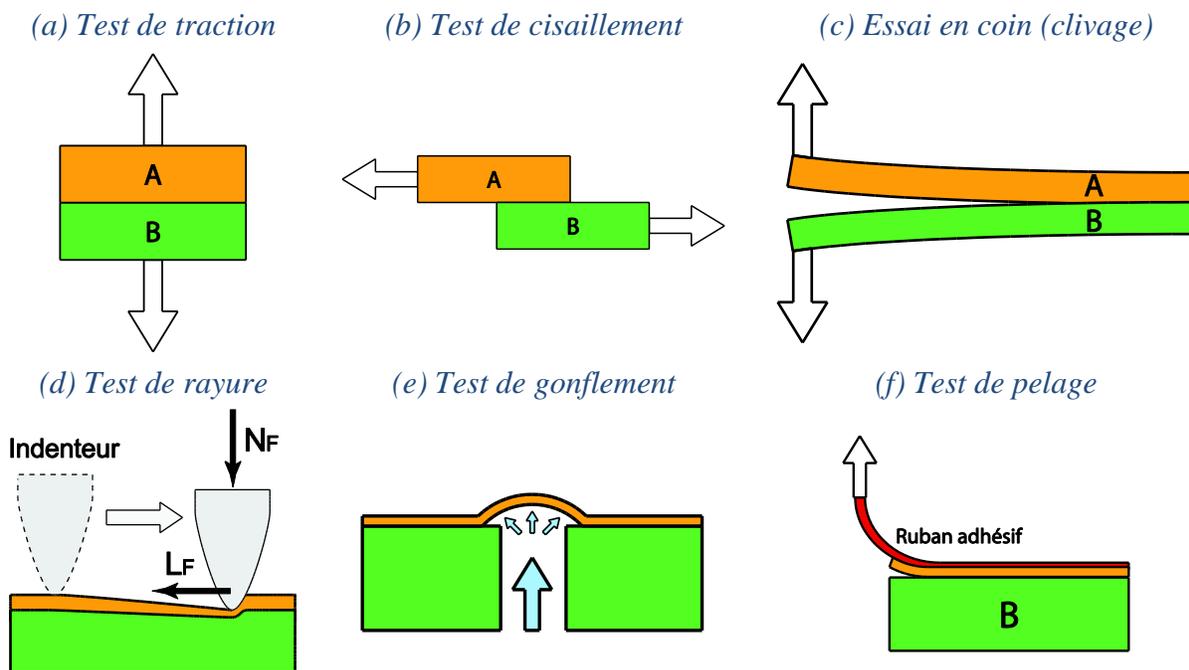


Figure 3.38 : Evaluation de l'adhérence par différents essais mécaniques

Ces différentes techniques (Figure 3.38.a, b, d, e et f) s'adaptent relativement bien pour la mesure d'adhérence d'un film sur un substrat ou sur un polymère [RIC 88, YAC 02]. Cependant des techniques spécifiques [VAL 05] ont aussi été développées pour l'assemblage de substrat comme l'essai en coin qui sera détaillé, comme toutes les méthodes employées, dans la suite de cette section.

Généralement, en complément des techniques destructives mécaniques, il existe des méthodes d'inspection de scellement non-destructives comme par thermographie, microscopie acoustique, par imagerie proche infrarouge ou par analyse X.

En conclusion, l'adhérence reste une grandeur liée à la technique utilisée. En effet, les différentes grandeurs obtenues quantifiant l'adhérence, sont difficilement comparables entre les différentes techniques [MIT 75]. A titre d'exemple, le test en traction permet de déterminer une force critique d'arrachement par unité de surface alors que pour le test de pelage une énergie (travail) par unité de surface est obtenue. De plus, les grandeurs extraites ne rendent pas compte de la valeur réelle de l'adhérence mais incluent en plus des énergies de dissipation.

4.2. Mesure d'adhérence entre la couche d'amorçage et les couches à adhésion contrôlée par des essais en traction

4.2.1. Principe

Le principe de base du test en traction consiste à appliquer une contrainte normale à l'échantillon pour séparer le film du substrat. L'adhérence est évaluée à partir de la contrainte critique nécessaire pour initier le décollement. La grandeur extraite correspond au rapport de la force de traction appliquée sur la surface de contact entre les deux matériaux. Cette technique est facile à mettre en œuvre cependant elle présente certaines limitations. En effet, l'alignement doit être parfait pour garantir une contrainte en traction et éviter l'apparition de force en cisaillement [VAL 05]. Généralement, la fixation d'une tige de traction nécessite l'emploi d'une colle qui doit fournir une adhérence plus élevée que celle du système étudié. La colle peut venir à contaminer l'interface par pénétration du solvant et induire des contraintes supplémentaires à l'échantillon [MIT 76].

4.2.2. Dispositif et échantillons

Un équipement de test a été développé au sein du département Micro Nano Bio et Microsystèmes et a été adapté à la géométrie de nos échantillons. La Figure 3.39 présente le dispositif expérimental.

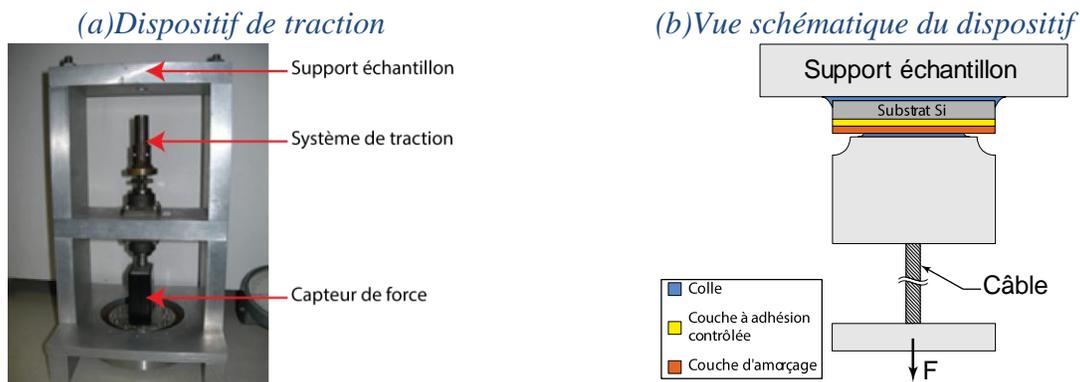


Figure 3.39 : Dispositif développé pour la réalisation d'essai de traction sur des puces

Nous avons réalisé des échantillons pour tester l'adhérence de la couche d'amorçage sur les couches à adhésion contrôlée. Dans ce cadre, des substrats de silicium ont été recouverts avec des couches fluorocarbonées ou carbonées qui ont été ensuite traités thermiquement ou par plasma en fonction des propriétés désirées. Nous avons métallisé par la suite ces différents échantillons suivant la même méthode et les mêmes conditions de dépôt impliqués dans le procédé de transfert de film décrit dans le Chapitre 2.

Les échantillons à tester étant réalisés, la seconde étape a consisté à coller une tige de traction (Figure 3.40) sur la couche d'amorçage avec une colle époxyde (Araldite). Pour que la force soit appliquée strictement suivant la normale à la surface, nous avons développé un support mécanique afin que le collage soit réalisé dans des conditions contrôlées (Figure 3.40).



Figure 3.40 : Vue de profil du système guidé employé pour le collage du câble de traction et de l'échantillon

4.2.3. Résultats obtenus

La Figure 3.41 présente la contrainte à l'arrachement de la couche Ti/Cu en fonction de l'angle de contact de la couche fluorocarbonée. Les valeurs d'angle de contact correspondent à des échantillons traités par plasma N_2/H_2 dans la partie 2.3.1 au LGPPTS qui ont été métallisés à l'IEF dans les 24 h.

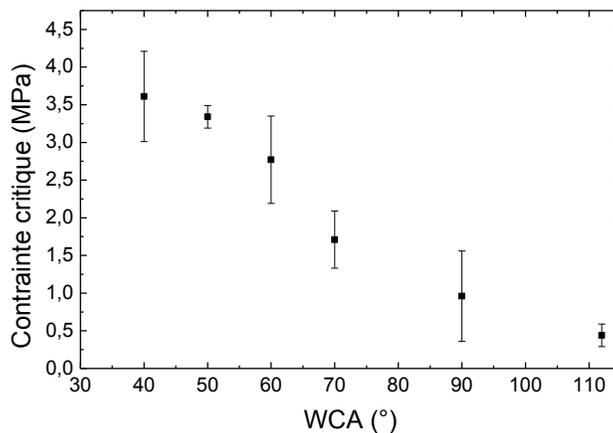


Figure 3.41 : Evolution de la contrainte critique à l'arrachement en fonction de la mouillabilité du film C_xF_y

D'après la Figure 3.41, la mouillabilité a une influence directe sur la contrainte critique nécessaire à l'arrachement du film métallique déposé sur la couche C_xF_y . L'adhérence est en effet renforcée par la diminution de la valeur de l'angle de contact (EDI) du polymère. L'augmentation de l'adhérence est due à l'augmentation de l'énergie de surface des échantillons traités. En effet, les phénomènes de défluoration et de fonctionnalisation de surface, induits par le traitement plasma, permettent de favoriser l'établissement de liaisons chimiques entre le film fluorocarboné et la couche d'amorçage.

Ces valeurs de contraintes critiques à l'arrachement restent toutefois faibles, comparées à celle exposée dans le Tableau 3.19 correspondant à des dépôts de cuivre impliquant différentes méthodes de dépôt sur différents supports. Ainsi l'adhésion de la couche fluorocarbonée peut être contrôlée, tout en restant dans une gamme de contraintes critiques à l'arrachement faible, ce qui est approprié pour notre procédé de transfert de films.

<i>Interface Substrat/Métal</i>	<i>Technique de dépôt du film métallique</i>	<i>Contrainte limite à l'arrachement</i>	<i>Références</i>
Carbone/Ti-Cu	Pulvérisation cathodique	3,4 MPa	[NEU 03]
PET/Cu	MOCVD	7,5 MPa	[JEO 08]
Céramique/Cu	Pulvérisation par arc électrique	20-39 MPa	[SCH 93]
PI/Cu	Pulvérisation cathodique	72,32 MPa (traitement plasma)	[YAN 05]

Tableau 3.19 : Caractérisation de l'adhérence de films métalliques sur différents supports

Pour un film de Ti/Cu déposé sur la couche de carbone la contrainte moyenne à l'arrachement est de 3,8 MPa avec un écart type de 1,2. Cette valeur est proche de celle observée pour une couche de Ti/Cu, déposée par pulvérisation cathodique, sur un substrat de carbone [NEU 03].

4.3. Mesures d'adhérence de la soudure BCB

Dans le cadre de notre procédé de transfert de film, l'adhérence des microstructures sur le substrat récepteur est assurée par des joints adhésifs en BCB. Il apparaît ainsi nécessaire d'évaluer l'adhérence du BCB sur des substrats de silicium ainsi que sur des films de nickel, matériaux constituant les microstructures. Dans cette optique, nous avons réalisé plusieurs essais visant à caractériser l'adhérence des interfaces BCB-Si et BCB-Ni.

4.3.1. Essai en traction

Dans le cadre d'une thèse réalisée au sein de notre département, des essais de traction ont été menés sur des puces Si-BCB-Si. Les échantillons ont été réalisés par soudure adhésive, à l'aide de cordons structurés de BCB, de substrats de silicium. Suite à cet assemblage, les substrats soudés ont été divisée en puces de 2 mm x 2mm pour ensuite être séparées avec le dispositif présenté sur la Figure 3.39.

Il en ressort une contrainte critique à l'arrachement comprise entre 30 et 60 MPa pour des cordons de soudure de 150 μm de large [BRA 10a]. Cette valeur traduit une adhérence élevée de la soudure BCB-silicium. La valeur maximale de la gamme mesurée se rapproche de la résistance mécanique en tension du BCB de 89 MPa [POL 05].

4.3.2. Essai en coin

Des tests d'adhérence ont été réalisés dans le cadre de l'ANR Transfilm au Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés⁴⁵ de l'université de Grenoble. La réalisation des échantillons s'est faite conjointement avec Coraly Cuminato qui a effectué les mesures par la suite [CUM 11].

4.3.2.1. Principe

L'essai en coin, présenté sur la Figure 3.42.a, consiste à insérer une lame à l'interface d'un assemblage de deux substrats pour observer la propagation de la fissure induite. La longueur de fissure résultante sera d'autant plus faible que l'adhérence sera élevée.

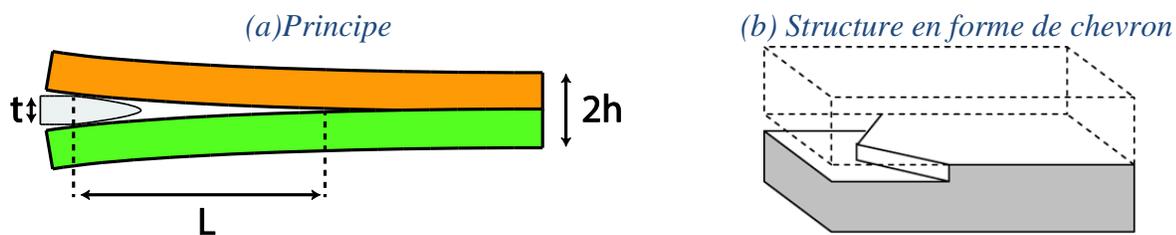


Figure 3.42 : Principe de l'essai en coin

Un inconvénient majeur de cette technique reste la gamme de mesure. En effet, la mesure est aisée pour de faibles valeurs d'énergie d'adhérence, mais devient plus difficile pour des assemblages de substrats présentant de fortes énergies d'adhérence. Néanmoins, l'utilisation de structures sous forme de chevron (Figure 3.42.b) peut permettre un meilleur contrôle de l'initiation de la fissure et une stabilisation de sa propagation [VAL 05] afin de mesurer de fortes valeurs d'énergie d'adhérence.

D'après le modèle de Maszara *et al.* [MAS 88] l'énergie de fracture G est directement reliée à la longueur de fissure par l'Équation 3.10 en considérant l'assemblage de deux substrats identiques de par leur nature et de par leurs dimensions (et notamment leurs épaisseurs).

$$G = \frac{3}{16} \cdot \frac{E^* \cdot t^2 \cdot h^3}{L^4}$$

Équation 3.10

Où L correspond à la longueur de la fissure, E^* au module de Young effectif des substrats, t à l'épaisseur du coin (lame) et h à l'épaisseur des substrats.

⁴⁵ SIMAP

Le module de Young effectif peut être considéré pour une déformation (contrainte) plane, suivant l'Équation 3.11.

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}$$

Équation 3.11

Où E correspond au module élastique et ν au coefficient de Poisson du matériau considéré.

Pour plus de précision, nous utiliserons la formule présentée sur l'Équation 3.12 qui inclut un facteur correctif [COG 00].

$$G = \frac{3}{16} \cdot \frac{E^* \cdot \delta^2 \cdot t^3}{L^4} \cdot \left(1 + \frac{t}{L}\right)^2$$

Équation 3.12

4.3.2.2. Réalisation des éprouvettes

Dans un premier temps, des éprouvettes spécifiques pour le test d'essai en coin ont été réalisées à l'IEF. Dans ce cadre, nous avons élaboré deux familles d'échantillons. La première correspond à un empilement Si-BCB-Si et la seconde implique un empilement plus complexe Si-BCB-Ni-Si.

Pour l'évaluation de l'interface BCB-Si, nous avons assemblé des substrats de silicium de 100 mm par l'intermédiaire de structures en BCB présentant des formes particulières comme le montre la Figure 3.43.a et b. Les motifs de BCB sont structurés sous forme de lignes pour éviter la formation de vide (bulle) lors de la polymérisation qui peuvent apparaître si la surface de collage est importante [BRA 10a]. Cela permet de garantir une surface de contact optimale entre le BCB et la surface à coller. Les paramètres d'enduction, de photolithographie et d'assemblage du BCB sont les mêmes que ceux présentés dans le Chapitre 2.

Pour l'empilement Si-BCB-Ni-Si, des substrats présentant des chevrons en nickel ont été assemblés avec des substrats de silicium. Les chevrons (Figure 3.43.c et d) ont été réalisés par dépôt électrolytique à travers un moule de résine épaisse, par l'intermédiaire d'une couche d'amorçage Ti/Cu. L'épaisseur de nickel impliquée est de 3 μm . Comme pour les échantillons Si-BCB-Si, les paramètres d'assemblage restent les mêmes que ceux impliqués dans le procédé de transfert de film présenté dans le Chapitre 2.

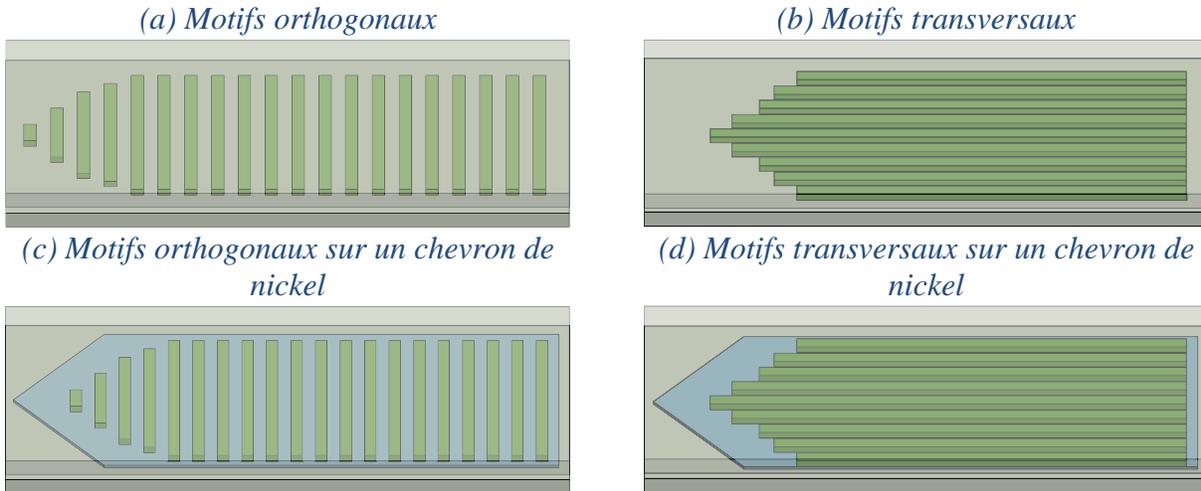
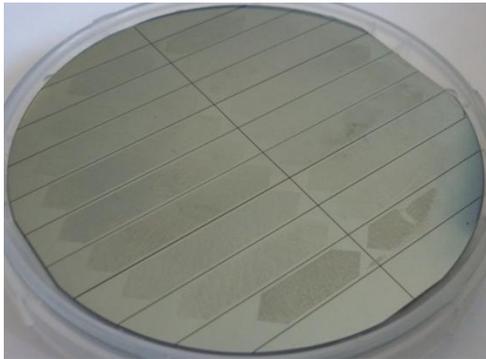


Figure 3.43 : Géométries des motifs de soudure en BCB pour la réalisation des éprouvettes

Pour les motifs orthogonaux, la propagation de fissure se fera perpendiculairement aux lignes de BCB (Figure 3.43.a), et dans le cas des motifs transversaux, elle se fera parallèlement (Figure 3.43.b). Comme le montre la Figure 3.44.b, chaque assemblage de substrats de silicium présente les deux types de structures avec des lignes de 100 et de 200 μm de largeur. Les différentes éprouvettes sont obtenues par découpe à la scie diamantée des différents assemblages de substrats (Figure 3.43.a).

(a) Image observée après découpe d'un assemblage de deux substrats 100 mm



(b) Vue schématique de la répartition des éprouvettes

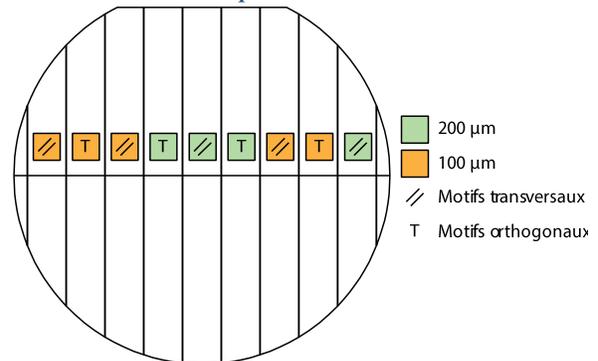


Figure 3.44 : Elaboration des éprouvettes par découpe d'un assemblage de substrats

4.3.2.3. Dispositif de mesure

Le dispositif de mesure réalisé au laboratoire SIMAP est présenté sur la Figure 3.45. La détection de la longueur de fissure est réalisée soit par inspection infrarouge (Figure 3.45.b), soit par profilométrie mécanique (Figure 3.45.c).

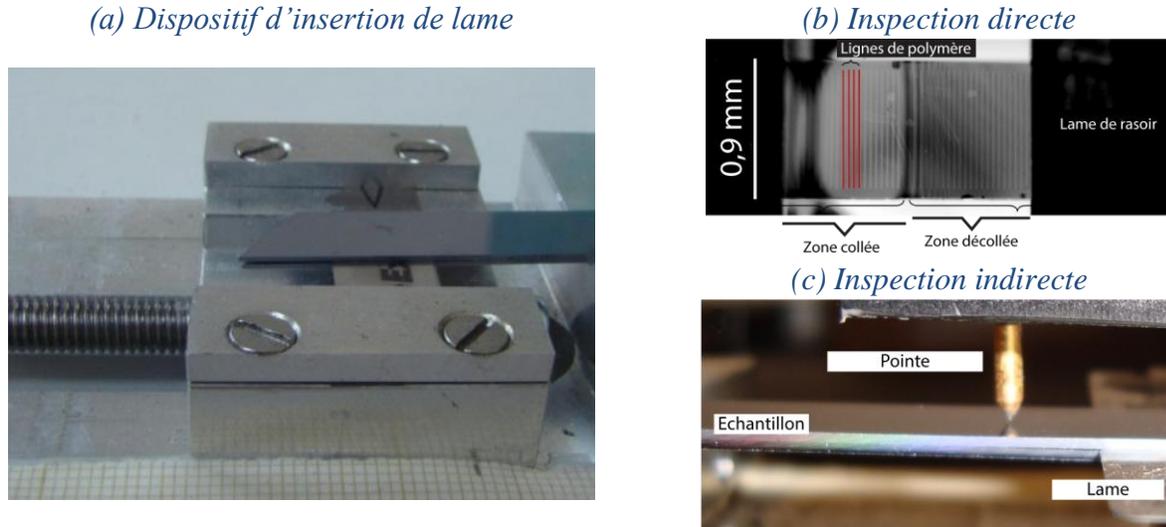


Figure 3.45 : Présentation du dispositif d'insertion de lame

Le silicium étant transparent vis-à-vis du rayonnement infrarouge, la longueur de fissure est directement mesurable par observation à l'aide d'une caméra infrarouge. La profilométrie mécanique permet, quant à elle, de remonter indirectement à la longueur de fissure. En effet, à partir du profil induit par l'insertion de la lame, il est possible de remonter à cette longueur de fissure par ajustement numérique de la déformée.

4.3.2.4. Résultats obtenus

La Figure 3.46 présente l'énergie de rupture interfaciale obtenue en fonction des différentes éprouvettes à partir de l'Équation 3.12 et en considérant une surface de collage correspondant à la surface des motifs en BCB.

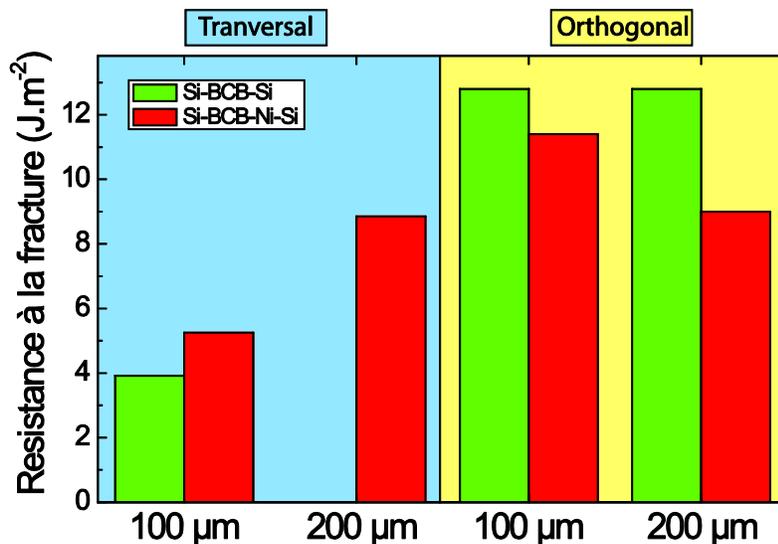


Figure 3.46 : Comparaison des énergies de fracture mesurées en fonction des caractéristiques des éprouvettes testées

Les énergies de rupture critique sont comprises dans la gamme des valeurs d'énergie d'adhérence du BCB sur silicium ou nitrure de silicium, retrouvées dans la littérature [GAR 08].

Ces résultats montrent que l'énergie d'interface est plus forte lorsque les cordons sont orientés orthogonalement à la propagation de fissure. A la vue des résultats, aucune tendance ne peut être dégagée quant à l'influence de la dimension des lignes de polymère adhésif.

Suite à l'essai en coin, une inspection par microscopie électronique a été effectuée sur les éprouvettes afin d'observer la qualité du dépôt de BCB et les faciès de rupture à l'interface. Les résultats sont présentés sous forme de tableau (Tableau 3.20) pour une meilleure visibilité. Le substrat nommé « substrat 1 » correspond au substrat sur lequel a été effectué le dépôt de BCB et le « substrat 2 » correspond au substrat sur lequel les cordons ont adhéré pendant l'étape de collage.

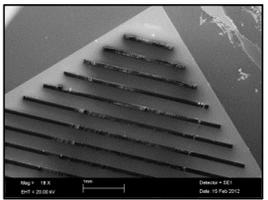
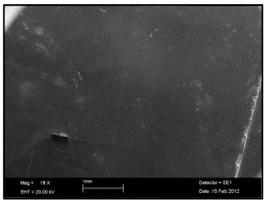
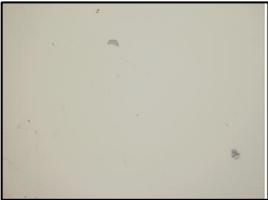
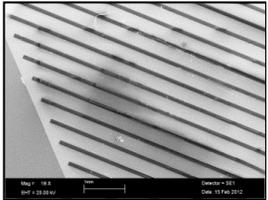
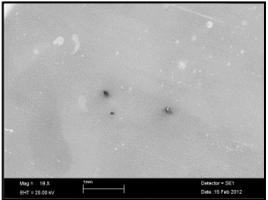
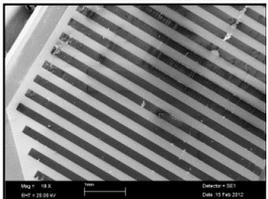
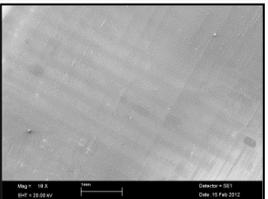
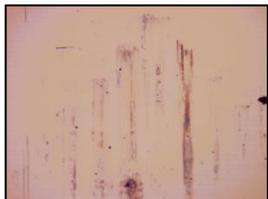
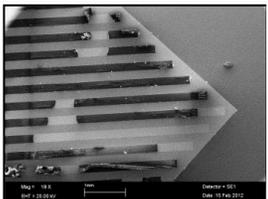
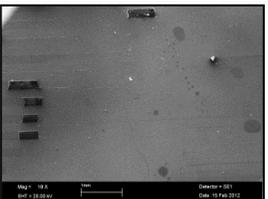
	<i>Empilement Si-BCB-Si</i>		<i>Empilement Si-BCB-Ni-Cu/Ti-Si</i>	
	<i>Substrat 1</i>	<i>Substrat 2</i>	<i>Substrat 1</i>	<i>Substrat 2</i>
				
				
				
				

Tableau 3.20 : Images MEB des substrats de type 1 et 2 des éprouvettes testées après séparation

Les images MEB confirment une bonne définition des chevrons de BCB facilitant ainsi la rupture à l'interface. Nous pouvons remarquer que la rupture interfaciale s'effectue majoritairement à l'interface du BCB avec le substrat 2. Ainsi, pour les deux types d'éprouvette (Si-BCB-Si et Si-BCB-Ni-Si), l'interface substrat 2/BCB semble la plus faible. Ce phénomène pourrait être justifié

par l'emploi du promoteur d'adhérence, l'AP3000, sur le substrat 1 avant enduction du BCB qui permettrait de renforcer l'adhésion du polymère sur le silicium ainsi que sur le nickel. De plus, les mesures d'énergie de fracture de la Figure 3.46 correspondent aux énergies de rupture de l'interface la plus faible, et donc de l'interface substrat 2 / BCB.

4.3.3. *Blister test (test de gonflement)*

Dans le cadre de l'application du procédé à l'encapsulation de microdispositifs par transfert de films [BRA 10b], nous avons testé la résistance mécanique de capot en nickel reporté sur des substrats de silicium.

4.3.3.1. *Principe*

Ce type d'essai (également appelé en anglais *blister test*) consiste classiquement à injecter sous pression un gaz ou un fluide sous le film à caractériser par le biais d'un orifice réalisé de part et d'autre du substrat [VAL 05]. En mesurant la propagation du front de décollement du film ainsi que son gonflement, il est possible de déterminer ses propriétés mécaniques (élasticité, ...) ainsi que son énergie d'adhérence par rapport au support. Ce type d'essai a été adapté pour la mesure d'adhérence de soudure de substrats [DOL 06]. Dans notre cas, un capot protecteur en nickel transféré sur un substrat de silicium perforé se substitue au film à caractériser et nous avons utilisé cette méthode afin de déterminer la pression limite avant rupture du cordon de soudure BCB (Figure 3.47).

Les fluides généralement utilisés peuvent être des liquides comme l'eau et l'huile, ou encore un gaz [MIT 76]. L'utilisation d'un liquide est préférable car, en effet; il est important d'utiliser des fluides quasi-incompressibles, puisqu'ils ne stockeront aucune énergie mécanique pendant la pressurisation. Dans ces conditions, le décollement se fera de manière contrôlée. De plus, aucune réaction chimique ne doit se produire entre le fluide utilisé et le système étudié. Il faut également veiller à ce qu'aucune bulle d'air ne soit piégée dans les différents connecteurs fluidiques. Si cela était le cas, la pressurisation du système engendrerait d'une part la déformation de la membrane mais également la compression des bulles, ce qui pourra limiter la pression maximale atteignable au niveau de la membrane et faussera la valeur de la pression indiquée.

Une mesure par blister test comporte généralement deux phases, une phase de gonflement et une phase de décollement. La première phase (« *bulge test* » ou test de gonflement) permet de remonter aux propriétés physiques du film par étude de la déflexion en fonction de la pression appliquée. La déflexion est généralement observée par interférométrie optique ou par projetée de franges. Quant à la phase décollement, elle est amorcée au moment où les dimensions latérales de la zone désolidarisée du substrat augmentent.

Dans cette étude, nous nous limiteront à l'évaluation de la contrainte critique nécessaire pour désolidariser le film en nickel du substrat de silicium.

4.3.3.2. Dispositif et échantillons

Les échantillons ont été réalisés via le transfert de capot en nickel sur un substrat de silicium préalablement transpercé de part en part par gravure profonde (DRIE). La soudure des capots avec des cordons de BCB de différentes largeurs (50, 100, 150 et 200 μm) a nécessité un alignement double face du substrat donneur et du substrat cible. La soudure a été effectuée dans selon les conditions décrites dans le Chapitre 2. Les différents échantillons ont ensuite été clivés un à un afin de faire une mesure individuelle.

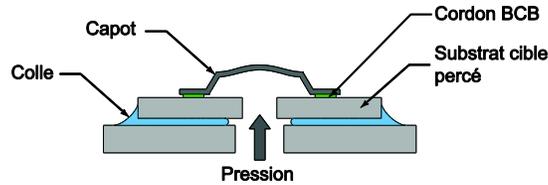


Figure 3.47 : Vue en coupe d'un capot transféré pour le test de gonflement

L'équipement de blister test (Figure 3.48) présent à l'IEF a été conçu et utilisé lors d'une précédente thèse [DAN 02]. Il est composé d'une pièce centrale sur laquelle l'échantillon est fixé et dans laquelle un ensemble de canaux relie l'échantillon à divers éléments tels que l'ensemble seringue/pousse-seringue, la jauge de pression et plusieurs purges permettant le remplissage d'eau et l'évacuation de bulles d'air (évents). Les tests présentés ici ont été réalisés avec l'aide de M. Hervé Bertin, doctorant au sein du département.

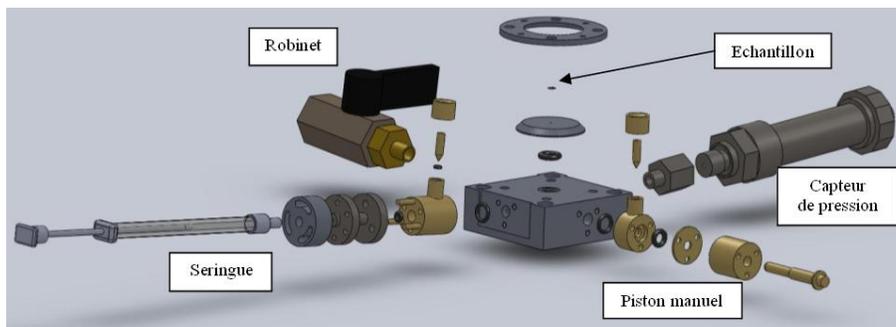


Figure 3.48 : Vue éclatée du test de gonflement

Le bâti de test de gonflement utilise comme fluide de l'eau déionisée qui présente l'avantage d'être quasiment incompressible et n'emmagasine donc pas d'énergie qui pourrait provoquer une détente destructive pour le matériel en cas de rupture du micro-capot testé. Ici la pression est mesurée via un capteur piezorésistif de précision et le fluide mis sous pression grâce à un pousse-seringue qui permet de contrôler finement le débit ainsi que le volume de liquide injecté. Le capteur utilisé a une gamme de mesure comprise entre 0 et 50 bars et donne une mesure en pression absolue.

L'étape de remplissage est effectuée par immersion totale du système dans un bain d'eau déionisée pour limiter la présence de bulles et ce afin de garantir une pressurisation optimale du système.

Dans ces conditions, il est possible d'obtenir de manière reproductible des pressions très supérieures à 50 bars en n'injectant qu'une centaine de microlitres d'eau.

4.3.3.3. Résultats obtenus

Au cours de cette étude, nous avons testé deux groupes de 89 capots présentant des largeurs de cordons de 150 μm ou de 200 μm .

Au cours des tests, nous avons observé que les capots peuvent être classés en trois catégories :

- Fuite dès la mise en eau (sans application de pression)
- Fuite à faible pression
- Déformation du capot et décollement à des pressions supérieures à 15 bars

La Figure 3.49 présente l'évolution de la pression au sein du capot dans le cas d'une déformation suivie par une rupture de l'assemblage à environ 35 bars.

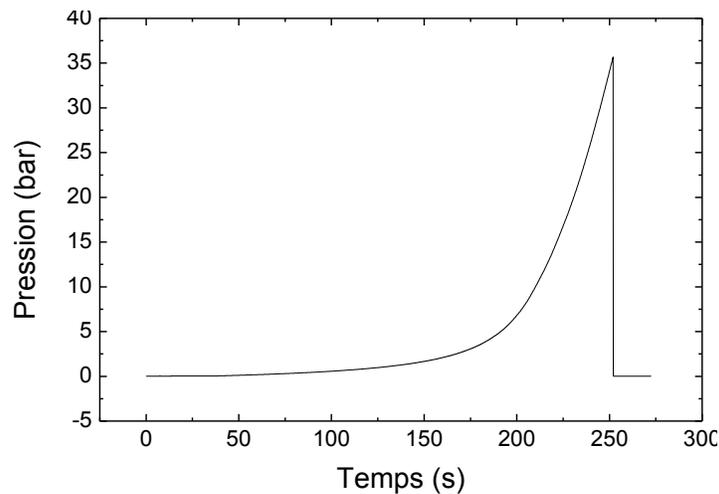


Figure 3.49 : Evolution de la pression en fonction du temps

Pour les cordons d'une largeur de 200 μm et 150 μm , les mesures sont présentées dans le Tableau 3.21.

Type d'échantillon testé	Répartition des mesures	Comportement	Pression moyenne (bars)	Écart type (bars)
Cordons de 150 μm (28 échantillons)	10%	Fuite au montage	-	-
	40%	Fuite pour moins de 3 bars	1,7	1
	50%	Fuite entre 20 et 46 bars	33	7,5
Cordons de 200 μm (24 échantillons)	17%	Fuite au montage	0	0
	33%	Fuite pour moins de 1 bar	0,5	0,3
	50%	Fuite entre 12,8 et 33,8 bars	24	7,2

Tableau 3.21 : Répartition des mesures selon le comportement des capots pour des cordons de 200 μm et 150 μm de largeur

Ces chiffres montrent que pour la moitié des capots, la soudure polymère peut être considérée comme défectueuse en mettant en évidence deux modes de défaillances bien distincts. En effet, une minorité d'entre eux (de 10 à 17%) fuient dès la mise sous pression montrant ainsi que le cordon de soudure BCB n'avait pas ou alors très peu adhéré sur le support. L'autre partie (de 33 à 40%) présente une pression limite avant fuite ou arrachement dans la gamme allant du bar à quelques bars. Ceci montre que la soudure BCB a bien eu lieu mais qu'elle est défectueuse. Pour l'autre moitié des capots testés, la pression limite est relativement importante et est bien supérieure à nos attentes.

Ces résultats sont très encourageants, puisque 50 % des capots testés ont résisté à une pression moyenne de 33 bars. Notons que les écarts types concernant les pressions de décollement sont importants, et sont probablement dus au non-contrôle exact de la pression exercée sur la membrane.

La Figure 3.50 présente l'observation des structures après arrachement des capots, suite au blister test. Nous pouvons remarquer que pour les capots ayant tenu à des pressions élevées, le joint reste quasi entièrement sur le substrat d'accueil (Figure 3.50.a). Pour les capots présentant une fuite à faible pression, le joint reste partiellement sur le substrat d'accueil (Figure 3.50.b). Et finalement pour les capots présentant une fuite au montage, le joint reste sur le capot de nickel (Figure 3.50.c).

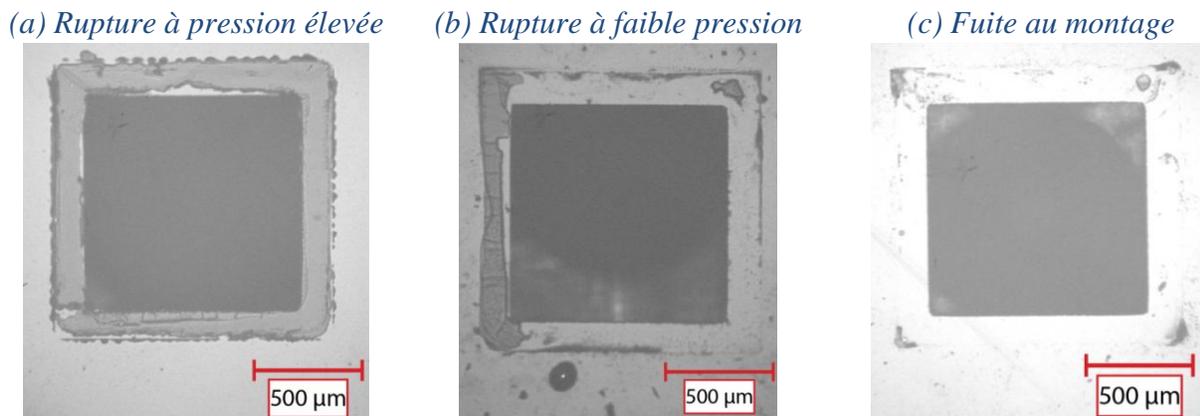


Figure 3.50 : Aspect des cordons de BCB après arrachement des capots lors du test de gonflement

Ainsi nous pouvons en conclure que l'adhérence BCB-Nickel reste plus faible que l'adhérence BCB-Si. Or ce phénomène est contradictoire à la conclusion tirée de l'essai en coin selon laquelle l'interface Si-BCB serait la plus faible de l'empilement. Ces phénomènes contradictoires sont difficilement explicables puisque la nature des échantillons testés et les techniques de mesure employées sont différentes.

Les différentes études (Essai de traction, essai en coin, blister test) ont permis de souligner une différence d'adhérence élevée entre le film de nickel et le substrat cible d'une part, et d'autre part, entre le film de nickel et les films de faible adhésion.

5. Etude du rendement du procédé de transfert de film développé

Dans le cadre du procédé, il nous est apparu essentiel d'évaluer le rendement du procédé de transfert de film en fonction de la nature et des propriétés physicochimiques de la couche à adhésion contrôlée.

Dans cette optique, nous avons réalisé un masque de lithographie comportant des matrices de ronds de 10, 20, 50, 100, 200 μm de diamètre. Celui-ci est présenté sur la Figure 3.51.

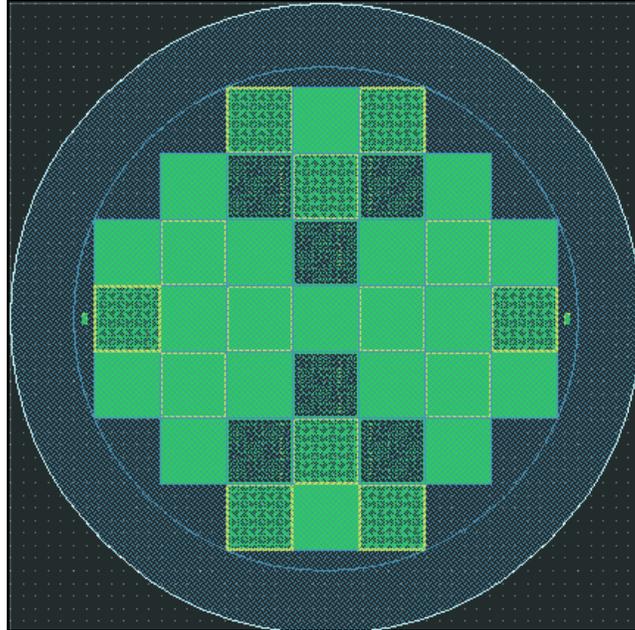


Figure 3.51 : Image du masque de lithographie (5 pouces)

5.1. Cas des films élaborés à basse température

Pour réaliser cette étude de rendement de transfert, nous avons utilisé des substrats donneurs en silicium (100 mm) sur lesquelles des couches fluorocarbonées et carbonées ont été déposées et traitées suivant les conditions exposées dans le Tableau 3.22.

Les films fluorocarbonés, impliqués dans cette étude, présentent des épaisseurs inférieures à 20 nm. Pour la croissance du film sans traitement thermique, le temps de dépôt par DRIE est de 3 s. Pour les autres films fluorocarbonés, le temps de dépôt est de 30 s suivis par un traitement thermique à 250°C pendant 30 min. Les différents échantillons ont été ensuite, traités ou non, avec les paramètres plasma exposés dans le Tableau 3.8.

Les différentes étapes technologiques du procédé de transfert de film ont été ensuite reprises selon les paramètres exposés dans le Chapitre 2. Le masque de lithographie de la Figure 3.51 a été utilisé pour l'étape de réalisation du moule de résine et pour la définition des motifs d'adhésion en BCB.

Les différents rendements de transfert ont été évalués grâce à une inspection par microscopies optique et électronique.

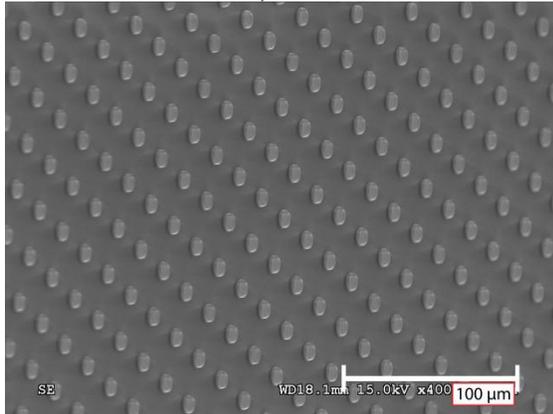
<i>Nature de la couche à adhésion contrôlée</i>	<i>Méthode de dépôt</i>	<i>Traitement thermique à 250 °C</i>	<i>Traitement plasma N₂/H₂</i>	<i>WCA (°)</i>	<i>Rendement global du procédé (%)</i>
C _x F _y	DRIE-ICP (3s)	NON	NON	112	~80
C _x F _y	DRIE-ICP (30s)	OUI	NON	107	> 90
C _x F _y	DRIE-ICP (30s)	OUI	OUI (120 s)	80	> 90
C _x F _y	DRIE-ICP (30s)	OUI	OUI (900 s)	40	> 90
C _x F _y (LGPPTS)	PECVD-ICP	NON	NON	106	> 90
C _x F _y (LGPPTS)	PECVD-ICP	OUI	NON	104	> 90
Carbone	Pulvérisation	OUI	-	55	> 90

Tableau 3.22 : Etude des rendements du procédé de transfert de film

Il s'avère que le rendement global (réalisation + transfert) du procédé observé pour les couches fluorocarbonées avec des angles de contact compris entre 40 et 107° est supérieur à 90% indépendamment du diamètre des ronds. Ce rendement est retrouvé dans le cas de l'utilisation de la couche de carbone. Ce fort rendement est le résultat de la différence d'adhérence élevée du film à transférer sur la couche à adhésion contrôlée et sur le substrat cible. La valeur de 80 % de rendement du procédé, pour la couche fluorocarbonée n'ayant pas subi de traitement thermique, est due à une perte de rendement lors de l'élaboration des ronds et non lors de l'étape de transfert. En effet, l'angle de contact (EDI) présentée par cette couche est légèrement supérieur à celui affiché par la couche traitée thermiquement. De plus, le taux de réticulation de la surface (observé lors des analyses XPS) de la couche non traitée est inférieur à celui de la couche traitée thermiquement ce qui peut induire une cohésion plus faible en surface.

La Figure 3.52 représente des matrices de ronds de différents diamètres transférées sur silicium.

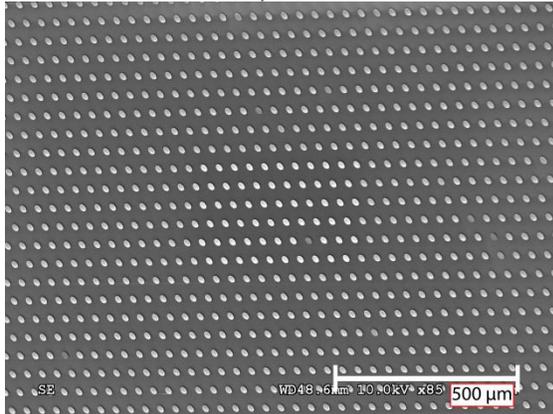
(a) Image acquise au MEB d'une matrice de ronds de 10 μm de diamètre



(b) Image acquise au microscope optique d'une matrice de ronds de 10 μm de diamètre



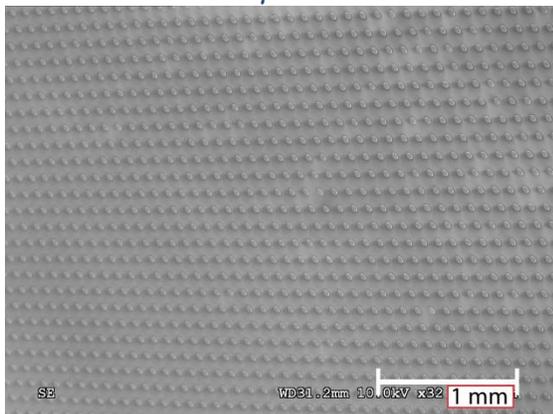
(c) Image acquise au MEB d'une matrice de ronds de 20 μm de diamètre



(d) Image acquise au microscope optique d'une matrice de ronds de 20 μm de diamètre



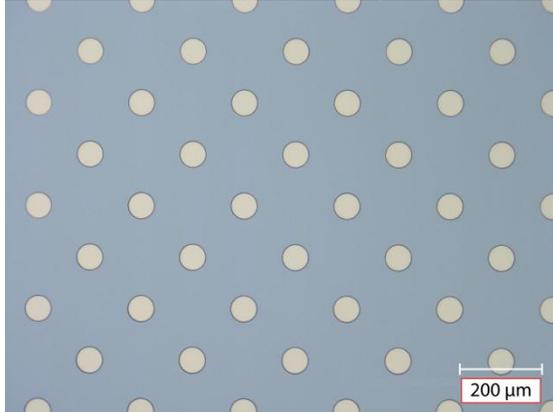
(e) Image acquise au MEB d'une matrice de ronds de 50 μm de diamètre



(f) Image acquise au microscope optique d'une matrice de ronds de 50 μm de diamètre



(g) Image acquise au microscope optique d'une matrice de ronds de 100 μm de diamètre



(h) Image acquise au microscope optique d'une matrice de ronds de 200 μm de diamètre

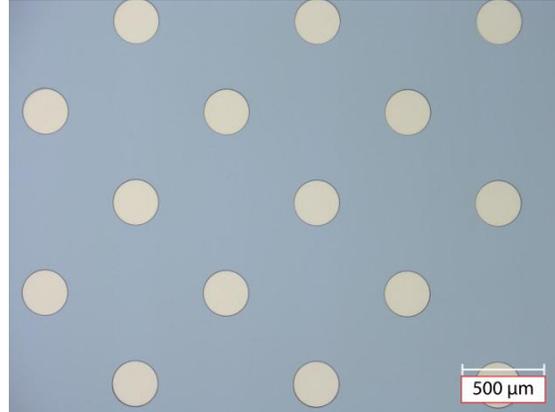


Figure 3.52 : Inspection aux microscopes optique et électronique des matrices de ronds en nickel transférées sur un substrat de 100 mm

Une grande partie de la perte du rendement apparaît lors de l'étape de transfert. En effet, lors de la soudure une pièce mécanique en carbone (Figure 3.53) est intercalée entre l'assemblage de substrat et le piston (fournissant la force de compression) dans l'équipement de soudure. Cette pièce possède une partie amovible au centre qui peut mener à une répartition inhomogène de la pression au centre de l'assemblage. Ce qui se traduit par une faible force de compression au centre du substrat.

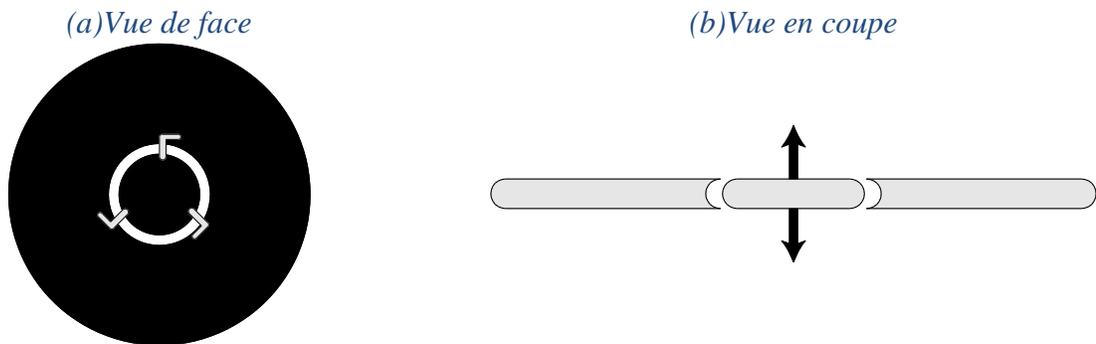


Figure 3.53 : Vues schématiques de la pièce mécanique en carbone

L'acquisition d'une pièce pleine pourrait augmenter le rendement de transfert. Une étude est en cours pour justifier ce phénomène.

Nous avons effectué des mesures XPS sur les couches fluorocarbonées et carbonées après l'étape de transfert aux endroits où il y avait des microstructures. De même, nous avons réalisé ces mêmes analyses sur les films de nickel transférés. Le Tableau 3.23 expose les compositions chimiques des échantillons analysés par XPS.

Nature de l'échantillon	O (%)	C (%)	F (%)	Si (%)	Ti (%)	N (%)	Cu (%)	Cl (%)
Film C _x F _y sur substrat donneur	7,3	34,5	49	9,2	-	-	-	-
Film Ni transféré via C _x F _y	6,6	41,8	48,8	2,8	-	-	-	-
Film carbone sur substrat donneur	30	60,1	-	3,2	5,3	1,3	-	-
Film Ni transféré via Carbone	45	32,2	-	1,7	10,2	0,5	8,2	2,3

Tableau 3.23 : Compositions atomiques extraites du spectre de survol des films analysés après l'étape de transfert

Dans le cas des films fluorocarbonés, nous retrouvons du fluor et du carbone sur le substrat donneur et sur le film de nickel. Ces constatations amènent à penser que la séparation semble se faire par rupture cohésive du film fluorocarboné plutôt que par décollement. Cependant au vu de l'épaisseur du film de Teflon® utilisée (inférieure à 20 nm) ces traces n'ont pas pu être observées par microscopie optique.

Dans le cas du carbone, des résidus carbonés et oxygénés sont présents sur le film de Ni ce qui implique aussi des ruptures cohésives dans le film de carbone.

La présence de silicium pourrait s'expliquer par des résidus de clivage des échantillons ou par la pénétration du faisceau X à travers les fines couches fluorocarbonées et carbonées.

Les résidus carbonés, oxygénés peuvent être aisément éliminés par plasma O₂. A titre d'exemple, la Figure 3.54 présente l'élimination (plasma O₂) de résidus de couche carbonée visibles sur très peu de structures (<5 %) après l'étape de transfert

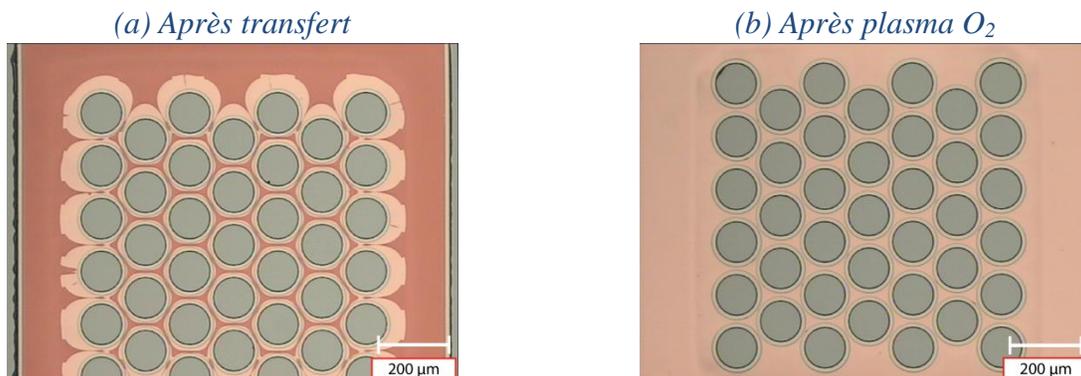


Figure 3.54 : Images acquises au microscope optique d'une microstructure transférée à l'aide d'un film de carbone avant et après nettoyage par plasma O₂

5.2. Cas des films traités à haute température

Dans le cas des films de carbone, nous avons investigué le transfert de film de cuivre et de nickel traité à haute température.

Dans un premier temps, des structures en cuivre de 300 nm d'épaisseur (matrices de ronds) ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats de silicium 100 mm recouvert par le film carboné. Ces substrats ont été ensuite traités thermiquement sous vide à 300, 400 et 500 °C. Le transfert a été effectué comme présentés dans le chapitre 2.

Le Tableau 3.24 affiche les rendements de transfert observés en considérant que le rendement du procédé avant l'étape d'assemblage est proche de 100 %.

Température de traitement (° C)	Rendement de l'étape de transfert (%)
300	70
400	30
500	25

Tableau 3.24 : Rendement de l'étape de transfert d'un film structuré de cuivre en fonction de la température de traitement thermique

Le rendement de transfert semble diminuer lorsque la température du traitement thermique augmente. En effet, la montée en température pourrait induire des interactions entre le film à transférer et la couche de carbone qui mèneraient à l'augmentation de la force d'adhérence. De plus, la perte de rendement est toujours maximale au centre du substrat.

Suite à cette étude, nous avons investigué le transfert de films de nickel élaborés, par voie électrolytique puis traité thermiquement sous vide à 300 °C. Le rendement observé est proche de celui pour films de cuivre à 300°C. La Figure 3.55 présente des images MEB des ronds de Ni traités à 300 °C puis transférés sur un substrat de silicium.

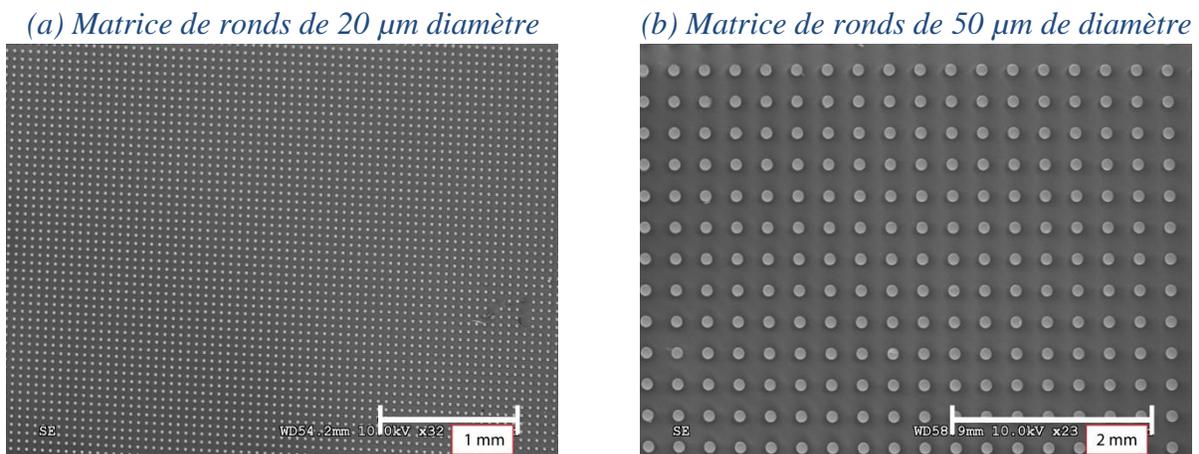


Figure 3.55 : Images MEB de matrices de ronds transférées sur un substrat de 100 mm

6. Conclusion

Le Chapitre 3 s'est attaché à la compréhension des phénomènes physicochimiques impliqués dans les processus d'adhésion/adhérence des différents films.

Dans une première partie, nous nous sommes consacrés à l'étude et à l'analyse des couches à adhésion contrôlée de nature fluorocarbonée. Nous avons choisi de déposer les couches par polymérisation plasma par l'intermédiaire d'un bâti de DRIE. Cette technique a permis d'obtenir des films hydrophobes ($WCA = 112^\circ$). Des analyses XPS ont permis de caractériser l'extrême surface des films qui présente une forte proportion de groupements fluorés avec à un ratio F/C élevé (1,76). De plus, nous avons montré que la dégradation thermique des couches fluorocarbonée intervient à partir de 100°C et se traduit par une réduction de leur épaisseur. Néanmoins les films présentent une conservation des propriétés hydrophobes jusqu'à 250°C .

La modulation de l'adhérence des couches fluorocarbonées a pu être investiguée, par des traitements plasmas spécifiques à base d'un mélange N_2/H_2 . La mouillabilité des couches C_xF_y a ainsi pu être ajustée dans une large gamme d'angle de contact comprise entre 112° et 40° . Nous avons aussi montré, par des analyses XPS, que ce changement de mouillabilité des couches fluorocarbonées est le résultat de la défluoruration progressive et de la fonctionnalisation de surface du film.

Dans l'optique de transférer des films, éventuellement élaborés à hautes températures, nous avons développé le dépôt de couche de carbone par pulvérisation cathodique magnétron. L'évaluation des contraintes résiduelles présentes dans les films, a permis de les minimiser et ce afin de garantir une bonne cohésion du film sur le substrat donneur. Les films de carbone obtenus présentent des degrés de mouillabilité comparables à ceux exposés dans la littérature.

Pour l'évaluation de l'adhérence des films, nous nous sommes intéressés aux phénomènes, dits d'adhésion et d'adhérence, ainsi qu'aux techniques permettant de les évaluer. Les méthodes de mesures d'adhérence d'un film mince sur un substrat (ou de deux substrats) sont diverses. Néanmoins, nous avons vu qu'il pouvait être difficile de relier entre elles les grandeurs extraites des différents essais mécaniques. Dans le cadre de notre procédé, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'adhérence du film à transférer sur les couches à adhésion contrôlée par des essais de traction. Les mesures obtenues confirment que la gamme d'énergie d'adhérence impliquée pour les couches à adhésion contrôlée est faible comparée à celle fournie par la soudure adhésive BCB qui a été caractérisée par des tests de traction, d'essai en coin et de gonflement.

Pour le transfert de films de nickel élaborés à basse température, nous avons observé des rendements du procédé supérieurs à 90 % dans le cas des couches fluorocarbonées comme carbonée. Ces forts rendements sont le résultat de la différence d'adhérence élevée du film à transférer sur la couche à adhérence contrôlée et sur le substrat cible.

Finalemment nous avons montré la possibilité de transférer des films de nickel traité thermiquement après leur élaboration. Néanmoins lorsque la température de traitement devient élevée, nous avons observé une diminution significative du rendement de transfert.

Références du Chapitre 3

- [AGO 86] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, E. Desimoni, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, G. Caporiccio, "Polymer film formation in $C_2F_6-H_2$ discharges", *Thin Solid Films*, vol. 143(2), pp. 163-175, 1986.
- [AGO 87] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Illuzzi, "Mechanisms of deposition and etching of thin films of plasma-polymerized fluorinated monomers in radio frequency discharges fed with $C_2F_6-H_2$ and $C_2F_6-O_2$ mixtures", *Journal of Applied Physics*, vol. 61(8), pp. 2754-2762, 1987.
- [AGO 88] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, F. Illuzzi, G. Caporiccio, "Films, layers, tapes, plates and similar structures of metal or plastic materials coated with thin polyfluorocarbon films", *EPO Patent EP0230993*, 1988.
- [AGO 97] R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, "Plasma peocessing polymers", *Kluwer Academic Publishers*, ISBN 0-7923-4859-1, 1997.
- [AWA 09] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, Georgina, B. Fox, Bronwyn, P.J. Pigram, "Adhesion of polymers", *Progress in Polymer Science*, vol. 34(9), pp. 948-968, 2009.
- [AYO 99] A.A. Ayónal, D.Z. Chena1, R. Khanna1, R. Braffa1, H.H. Sawina1, M.A. Schmidta1, "A novel integrated MEMS process using fluorocarbon films deposited with a deep reactive ion etching (DRIE) tool", in *MRS Proceedings*, vol. 605, pp. 141-147, 1999.
- [BAD 96] J.P. Badey, E. Espuche, D. Sage, B. Chabert, Y. Jugnet, C. Batier, T.M. Duc, "A comparative study of the effects of ammonia and hydrogen plasma downstream treatment on the surface modification of polytetrafluoroethylene", *Polymer*, vol. 37(8), pp. 1377-1386, 1996.
- [BEC 02] M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E.L. Sarwe, T. Ling, M. Keil, L. Montelius, "Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography", *Microelectronic Engineering*, vol. 61(2), pp. 441-448, 2002.
- [BHU 04] B. Bhushan, "Handbook of nanotechnology", *Springer*, ISBN 3-540-01218-4, 2004.
- [BIE 00] H. Biederman, D. Slavínská, "Plasma polymer films and their future prospects", *Surface and Coatings Technology*, vol. 125(1-3), pp. 371-376, 2000.
- [BIL 05] A. Billard, F. Perry, "Pulvérisation cathodique magneton", *Techniques de l'ingénieur*, M1654, 2005.
- [BOD 05] D.S. Bodas, S.A. Gangal, "PTFE as a masking material for MEMS fabrication", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15(4), pp. 802-806, 2005.
- [BRA 10a] S. Brault, "Etude du procédé de transfert de films. Applications : Encapsulation sur tranche et élaboration de micro-dispositifs", *Manuscrit de thèse*, Université Paris Sud, 2010.
- [BRA 10b] S. Brault, O. Garel, G. Schelcher, N. Isac, F. Parrain, A. Bosseboeuf, F. Verjus, M. Desgeorges, E. Dufour-Gergam, "MEMS packaging process by film transfer using an anti-adhesive layer", *Microsystem Technologies*, vol. 16(7), pp. 1277-1284, 2010.
- [BUT 97] R.S. Butter, D.R. Waterman, A.H. Lettington, R.T. Ramos, E.J. Fordham, "Production and wetting properties of fluorinated diamond-like carbon coatings", *Thin Solid Films*, vol. 311(1-2), pp. 107-113, 1997.
- [CHA 00] M. Charbonnier, M. Romand, M. Alami, T.M. Duc, "Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) in RF glow-discharge (H_2 , He, O_2 , N_2 , NH_3) plasmas. XPS characterization", *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, vol. 2, pp. 3-27, 2000.

- [CHE 10] P. Chevallier, S. Holvoet, S. Turgeon, P. Horny, J.J. Pireaux, D. Mantovani, "Annealing and ultraviolet treatment of plasma fluorocarbon films for enhanced cohesion and stability", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118(6), pp. 3176-3186, 2010.
- [CHO 03] W.M. Choi, O.O. Park, "A soft-imprint technique for direct fabrication of submicron scale patterns using a surface-modified PDMS mold", *Microelectronic Engineering*, vol. 70(1), pp. 131-136, 2003.
- [CHO 98] W.K. Choi, T.Y. Ong, L.S. Tan, F.C. Loh, K.L. Tan, "Infrared and x-ray photoelectron spectroscopy studies of as-prepared and furnace-annealed radio-frequency sputtered amorphous silicon carbide films", *Journal of Applied Physics*, vol. 83(9), pp. 4968-4973, 1998.
- [COG 00] J. Cognard, "Science et technologie du collage », *Presses polytechniques et universitaires romandes*, 2000.
- [COR 11] C. Corr, R. Boswell, R. Carman, "Gas phase optical emission spectroscopy during remote plasma chemical vapour deposition of GaN and relation to the growth dynamics", *Journal of Physics D*, vol. 44, pp. 045201, 2011.
- [CRU 99] B. Cruden, K. Chu, K. Gleason, H. Sawin, "Thermal decomposition of low dielectric constant pulsed plasma fluorocarbon films: I. Effect of precursors and substrate temperature", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146(12), pp. 4590-4596, 1999.
- [CUM 11] C. Cuminatto, G. Schelcher, G. Parry, F. Parrain, M. Braccini, "Crack propagation at BCB-Si patterned interface: mechanical characterization and modeling", *Euromat*, Montpellier, 2011.
- [DAN 02] K. Danaie, "Membranes micro-usinées par gravure chimique anisotrope : Application à la caractérisation des films minces", Manuscrit de thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2002.
- [DAO 06] W.A. Daoud, J.H. Xin, Y.H. Zhang, C.L. Mak, "Pulsed laser deposition of superhydrophobic thin Teflon films on cellulosic fibers", *Thin Solid Films*, vol. 515(2), pp. 835-837, 2006.
- [DEN 04] F.S. Denes, S. Manolache, "Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science", *Progress in Polymer Science*, vol. 29(8), pp. 815-885, 2004.
- [DOL 06] A. Doll, M. Rabold, F. Goldschmidtböing, P. Woias, "Versatile low temperature wafer bonding and bond strength measurement by a blister test method", *Microsystem Technologies*, vol. 12(5), pp. 418-429, 2006.
- [FIL 03] J. Filika, P.W. Maya, S.R.J. Pearce, R.K. Wildb, K.R. Hallamb, "XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films", *Diamond and Related Materials*, vol. 12(3-7), pp. 974-978, 2003.
- [GAB 07] O Gabriel, S Stepanov, J Meichsner, "Transient and stable species kinetics in pulsed cc-RF CF_4/H_2 plasmas and their relation to surface processes", *Journal of Physics D*, vol. 40(23), pp. 7383-7391, 2007.
- [GAR 08] P. Garrou, C. Bower, P. Ramm, "Handbook of 3D integration", *Wiley-VCH*, ISBN 978-3-527-32034-9, 2008.
- [GNA 08] A.K. Gnanappa, O. Slattery, F. Peters, C. O'Murchu, C. O'Mathuna, T. Fahey, J.A. Taylor, T.N. Krupenkin, "Factors influencing adhesion of fluorocarbon (FC) thin film on silicon substrate", *Thin Solid Films*, vol. 516(16), pp. 5673-5680, 2006.
- [GRI 98] M. Grischke, A. Hieke, F. Morgenweck, H. Dimigen, "Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen", *Diamond and Related Materials*, vol. 7(2-5), pp. 454-458, 1998.
- [HAI 05] M. Haïdopoulos, "Etude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires", *Manuscrit de thèse*, Université Laval, Québec, 2005.

- [HOO 10] M.K. Hooda, M. Wadhwa, S. Verma, M.M. Nayak, P.J. George, A.K. Paul, "A systematic study of DRIE process for high aspect ratio microstructuring", *Vacuum*, vol. 84(9), pp. 1142-1148, 2010.
- [JAS 99] R. W. Jaszewski, H. Schift, B. Schnyder, A. Schnewly, P. Groning, "The deposition of anti-adhesive ultra-thin teflon-like films and their interaction with polymers during hot embossing", *Applied Surface Science*, vol. 143(1), pp. 301-308, 1999.
- [JEO 08] B.J. Jeon, S. Lee, J.K. Lee, "Adhesion characteristics of copper thin film deposited on PET substrate by electron cyclotron resonance-metal organic chemical vapor deposition", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202(9), pp. 1839-1846, 2008.
- [KAN 07] S.J. Kang, V.M. Donnelly, "Optical absorption and emission spectroscopy studies of ammonia-containing plasmas", *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 16, pp. 265-272, 2007.
- [KEL 07] S. Keller, D. Haefliger, A. Boisen, "Optimized plasma-deposited fluorocarbon coating for dry release and passivation of thin SU-8 cantilevers", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 25, pp. 1903-1908, 2007.
- [KHA 94] Y. Khairallah, "Réactivité des mélanges diélectriques SF₆/CF₄/O₂ en réacteur plasma hors-équilibre. Caractérisation des transferts plasma-polymère", *Manuscrit de thèse*, Université Pierre et Marie Curie, 1994.
- [KON 02] U. König, M. Nitschke, M. Pilz, F. Simon, C. Arnhold, C. Werner, "Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces", *Colloids and Surfaces B*, vol. 25(4), pp. 313-324, 2002.
- [LAB 05] C.B. Labelle, R. Opila, A. Kornblit, "Plasma deposition of fluorocarbon thin films from c-C₄F₈ using pulsed and continuous RF excitation", *Journal of Vacuum Science Technology*, vol. 23(1), pp. 190-196, 2005.
- [LAE 00] F. Laermer, A. Schilp, "Method of Anisotropically Etching Silicon", Robert Bosch GmbH, *U.S. Patent 5-501-893*.
- [LAP 99] U. Lappan, H.M. Buchhammer, K. Lunkwitz, "Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) by plasma pretreatment and adsorption of polyelectrolytes", *Polymer*, vol. 40(14), pp. 4087-4091, 1999.
- [LAW 09] S.D.A.J. Lawes, "The application of surface coatings for low wear and low friction performance between valve-train components", *Manuscrit de thèse*, Université de Leicester, 2009.
- [LEW 08] F. Lewis, P. Horny, P. Hale, S. Turgeon, M. Tatoulian, D. Mantovani, "Study of the adhesion of thin plasma fluorocarbon coatings resisting plastic deformation for stent applications", *Journal of Physics D*, vol. 41, pp. 045310, 2008.
- [LEW 09] F. Lewis, "Etude et optimisation de l'adhérence d'un revêtement fluorocarboné déposé par plasma sur de l'acier inoxydable 316L pour les stents coronariens", *Manuscrit de thèse*, Université Laval, Québec, 2009.
- [LEW 10] F. Lewis, S. Turgeon, P. Chevallier, J.J. Pireaux, M. Tatoulian, D. Mantovani, "On the growth of fluorocarbon thin films deposited on plasma-etched 316L stainless steel", *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7(3-4), pp. 309-317, 2010.
- [LIS 91] E.M. Liston, "Plasma modification of polymer surfaces", in *Proc. Polymer-Solid Interfaces*, pp. 429-442, 1992.
- [LIU 08] D. Liu, J. Gu, b, Z. Fenga, D. Lib, J. Niua, "Plasma deposition of fluorocarbon thin films using pulsed /continuous and downstream radio frequency plasmas", *Thin Solid Films*, vol. 517(9), pp. 3011-3019, 2008.
- [LIU 08] L. Liu, Z. Wang, J. Zhu, Z. Zhang, M. Tan, Q. Huang, R. Chen, J. Xu, L. Chen, "Intrinsic stress analysis of sputtered carbon film", *Chinese Optics Letters*, vol. 6(5), pp. 384-385, 2008.

- [LIU 09] D. Liu, J. Gu, Z. Feng, D. Li, J. Niu, "Plasma deposition of fluorocarbon thin films using pulsed/continuous and downstream radio frequency plasmas", *Thin Solid Films*, vol. 517(9), pp. 3011-3019, 2009.
- [LIU 10] D. Liu, J. Gu, Z. Feng, D. Li, J. Niu, G. Benstetter, "Comparison of fluorocarbon film deposition by pulsed/continuous wave and downstream radio frequency plasmas", *Vacuum*, vol. 85(2), pp. 253-262, 2010.
- [LOP 92] G.P. López, B.D. Ratner, "Substrate temperature effects on film chemistry in plasma depositions of organics. II. Polymerizable precursors", *Journal of Polymer Science Part A*, vol. 30(11), pp. 2415-2425, 1992.
- [MAC 97] N.M. Mackie, N.F. Dalleska, D.G. Castner, E.R. Fisher, "Comparison of Pulsed and Continuous-Wave Deposition of Thin Films from Saturated Fluorocarbon/H₂ Inductively Coupled RF Plasmas", *Chemistry of Materials*, vol. 9(1), pp. 349-362, 1997.
- [MAI 04] M.E.H. Maia da Costa, I.J.R. Baumvol, C. Radke, L.G. Jacobsohn, R.R.M. Zamora, F.L. Freire, "Effects of thermal annealing on the structural, mechanical, and tribological properties of hard fluorinated carbon films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 22, pp. 2321-2328, 2010.
- [MAR 02] T.K. Markkula, J.A. Hunt, F.R. Pu, R.L. Williams, "Surface chemical derivatization of plasma-treated PET and PTFE", *Surface and Interface Analysis*, vol. 34(1), pp.583-587, 2002.
- [MAR 04] I.T. Martin, G.S. Malkov, C.I. Butoi, E.R. Fisher, "Comparison of pulsed and downstream deposition of fluorocarbon materials from C₃F₈ and c-C₄F₈ plasmas", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 22(2), pp. 227-225, 2004.
- [MAS 88] W.P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, "Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator", *Journal of Applied Physics*, vol.64(10), pp. 4943-4950, 1988.
- [MIL 04] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, R. d'Agostino, "Continuous and modulated deposition of fluorocarbon films from c-C₄F₈ plasmas", *Plasma Processes and Polymers*, vol. 1(2), pp. 164-170, 2004.
- [MIL 05] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, R. d'Agostino, "Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 77(2), pp. 399-414, 2005.
- [MIT 76] K.L. Mittal, "Adhesion measurement of thin films", *Electrocomponent Science and Technology*, vol. 3(1), pp. 21-42, 1976.
- [NAS 04] H. Nassar, S. Pellerin, K. Musiol, O. Martinie, N. Pellerin, J.M. Cormier, "N₂⁺/N₂ ratio and temperature measurements based on the first negative N₂⁺ and second positive N₂ overlapped molecular emission spectra", *Journal of Physics D*, vol. 37(14), pp. 1904-1916, 2004.
- [NEU 03] E. Neubauer, G. Korb, C. Eisenmenger-Sittner, H. Bangert, S. Chotikaprakhan, D. Dietzel, A.M. Mansanares, B.K. Bein, "The influence of mechanical adhesion of copper coatings on carbon surfaces on the interfacial thermal contact resistance", *Thin Solid Films*, vol. 433(1-2), pp. 160-165, 2003.
- [OLB 10] B. Olbrechts, J.P. Raskin, "PECVD oxide as intermediate film for wafer bonding: Impact of residual stress", *Microelectronic Engineering*, vol. 87(11), pp. 2178-2186, 2010.
- [POL 05] A. Polyakov, M. Bartek, J.N. Burghartz, "Area-selective adhesive bonding using photosensitive BCB for WL CSP applications", *Journal of Electronic Packaging*, vol. 127(1), pp. 7-11, 2005.
- [PRI 96] S.D. Pringle, V.S. Joss, C. Jones, "Ammonia plasma treatment of PTFE under known plasma conditions", *Surface and Interface Analysis*, vol. 24(12), pp. 821-829, 1996.
- [QUA 10] A. Quade, M. Polak, K. Schröder, A. Ohl, K.D. Weltmann, "Formation of PTFE-like films in CF₄ microwave plasmas", *Thin Solid Films*, vol. 518(17), pp. 4835-4839, 2010.

- [RAM 06] S. Ramachandran, L. Tao, T.H. Lee, S. Sant, L.J. Overzet, M. Goeckner, M.J. Lee, G.S. Lee, W. Hu, "Deposition and patterning of diamondlike carbon as antiwear nanoimprint templates", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 24(6), pp. 2993-2997, 2006.
- [RIC 88] D.S. Rickerby, "A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion", *Surface and Coatings Technology*, vol. 36(1-2), 1988.
- [ROB 02] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering*, vol. 37(4-6), pp. 129-281, 2002.
- [SAH 09] B. Saha, E. Liu, S.B. Tor, N.W. Khun, D.E. Hardt, J.H. Chun, "Anti-sticking behavior of DLC-coated silicon micro-molds", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, pp. 105025; 2009.
- [SAT 10] A. Satyaprasada, S.K. Nema, N.K. Sinhab, Baldev Raj, "Deposition of thick and adherent Teflon-like coating on industrial scale stainless steel shell using pulsed DC and RF PECVD", *Applied Surface Science*, vol. 256(13), pp. 4334-4338, 2010.
- [SCH 00] H. Schulz; F. Osenberg; J. Engemann; H.C. Scheer, "Mask fabrication by nanoimprint lithography using antisticking layers", in *Proc. SPIE*, vol. 3996, pp. 244-249, 2000.
- [SCH 03] M. J. Schabel, T. W. Peterson, A. J. Muscat, "Macromolecule formation in low density CF₄ plasmas: The influence of H₂", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 1389-1402, 2003.
- [SCH 1993] S. Schmidbauer, J. Hahn, F. Richter, "Adhesion of metal coatings on ceramics deposited by different techniques", *Surface and Coatings Technology*, vol. 59(1-3), pp. 325-329, 1993.
- [SHI 95] F.F. Shi, "Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications", *Surface and Coatings Technology*, vol. 82(1-2), pp. 1-15, 1995.
- [SMI 98] B.K. Smith, J.J. Sniegowski, G. LaVigne, C. Brown, "Thin Teflon-like films for eliminating adhesion in released polysilicon microstructures", *Sensors and Actuators A*, vol. 70(1-2), pp. 159-163, 1998.
- [STO 09] G.G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 82, pp. 172-175, 1909.
- [TAB 08] A. Taberham, M. Kraft, M. Mowlem, H. Morgan, "The fabrication of lab-on-chip devices from fluoropolymers", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, pp. 064011, 2008.
- [TAK 01] K. Takahashi, K. Tachibana, "Solid particle production in fluorocarbon plasmas. I. Correlation with polymer film deposition", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 19(5), pp. 2055-2060, 2001.
- [TAO 08] L. Tao, S. Ramachandran, C.T. Nelson, M. Lin, L.J. Overzet, M. Goeckner, G. Lee, C.G. Willson, W. Wu, W. Hu, "Durable diamond-like carbon templates for UV nanoimprint lithography", *Nanotechnology*, vol. 19(10), pp. 105302, 2008.
- [TAT 00] M. Tatoulian, F. Cavalli, G. Lorang, J. Amouroux, F. Arefi-Khonsari, "Copper metallization of plasma-treated fluorinated polymers. Study of the interface and adhesion measurements", *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, vol. 2, pp. 183-197, 2000.
- [TAT 95] M. Tatoulian, "Rôle des propriétés d'un plasma hors équilibre He et NH₃ dans l'amélioration de l'adhésion des films de polypropylène. Caractérisation physico-chimique des interfaces aluminium/polypropylène", *Manuscrit de thèse*, Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [USU 95] H. Usui, H. Koshikawa, K. Tanaka, "Effect of substrate temperature on the deposition of polytetrafluoroethylene by an ionization-assisted evaporation method", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 13(5), pp. 2318-2324, 1995.
- [VAL 05] O. Vallin, K. Jonsson, U. Lindberg, "Adhesion quantification methods for wafer bonding", *Materials Science and Engineering R*, vol. 50(4-5), pp. 109-165, 2005.

- [WAN 07] P. Wang, X. Wang, T. Xu, W. Liu, J. Zhang, “Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure”, *Thin Solid Films*, vol. 515(17), pp. 6899-6903, 2007.
- [WAN 08] C. Wang, J.R. Chen, R. Li, “Studies on surface modification of poly(tetrafluoroethylene) film by remote and direct Ar plasma”, *Applied Surface Science*, vol. 254(9), pp. 2882-2888, 2008.
- [WIL 01] D.J. Wilson, R. L. Williams, R.C. Pond, “Plasma modification of PTFE surfaces. Part I: Surfaces immediately following plasma treatment”, *Surface and Interface Analysis*, vol. 31(5), pp. 385-396, 2001.
- [YAC 02] B.G. Yacobi, S. Martin, K. Davis, A. Hudson, M. Hubert, “Adhesive bonding in microelectronics and photonics”, *Journal of Applied Physics*, vol. 91(10), pp. 6227-6262, 2002.
- [YAN 04] V. Yanev, S. Krischok, A. Opitz, H. Wurmus, J.A. Schaefer, N. Schwesinger, S.I.U. Ahmed, “Influence of the RF power on the deposition rate and the chemical surface composition of fluorocarbon films prepared in dry etching gas plasma”, *Surface Science*, vol. 566-568(2), pp. 1229-1233, 2004.
- [YAN 04] X.B. Yan, T. Xu, S.R. Yang, H.W. Liu, Q.J. Xue, “Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate”, *Journal of Physics D*, vol. 37(17), pp. 2416–2424, 2004.
- [YAN 05] C.H. Yang, S.C. Lee, J.M. Wu, T.C. Lin, “The properties of copper films deposited on polyimide by nitrogen and oxygen plasma pre-treatment”, *Applied Surface Science*, vol. 252(5), pp. 1818-1825, 2005.
- [ZHU 05] Y.X. Zhuang, A. Menon, “Wettability and thermal stability of fluorocarbon films deposited by deep reactive ion etching”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 23(3), pp. 434-439, 2005.

Chapitre 4 : Applications du procédé de transfert de films

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à exposer les diverses applications du procédé de transfert de films que nous avons développées. Il s'agira de démontrer l'aptitude du procédé à transférer de la plus simple structure à des systèmes plus complexes, dont certaines seront employées comme capteur physique.

Dans une première partie, nous investiguerons le transfert de microstructures en nickel sur des substrats standards de silicium. Dans une seconde partie, nous nous attacherons à démontrer la polyvalence du procédé à travers divers études, notamment sur le transfert de divers matériaux sur différents substrats. Ensuite, nous nous focaliserons sur la réalisation et la caractérisation d'un capteur de pression que nous avons élaboré grâce à notre procédé. Pour finir, nous décrirons succinctement diverses applications dans lesquelles notre procédé a été usité au sein de notre équipe de recherche.

2. Transfert de films microtexturés

2.1. Diverses géométries

Le procédé de transfert de film développé à l'IEF a permis de réaliser avec succès différentes structures de test, de la plus simple (Figure 4.1.b) à la plus compliquée (Figure 4.8.a). Les cordons de soudure BCB de par leur nature isolante, permettent d'obtenir des structures isolées électriquement les unes des autres et désolidarisées du substrat d'un point de vue thermique, électrique et mécanique.

Nos tests ont été effectués avec différentes épaisseurs de nickel. Nous n'observons pas de difficultés particulières pour des épaisseurs usitées comprises entre 700 nm et 7 μm avec des rendements proche de 90 % dans le cas de l'utilisation de couches fluorocarbonées comme carbonées. Une partie du transfert de microdispositifs avec des couches fluorocarbonées s'est fait conjointement avec M. Sébastien Brault. Des films plus épais (35 μm) ont pu être transférés pour l'encapsulation de microdispositifs par transfert de films minces [BRA 10b].

La Figure 4.1 présente différentes structures ajourées (Figure 4.1.a-g) qui ont été transférées sur des substrats de silicium. Celles-ci pourraient permettre la protection mécanique de structures sous-jacentes, tout en garantissant leur exposition éventuelle à des espèces biologiques, chimiques ou à différents types de gaz.

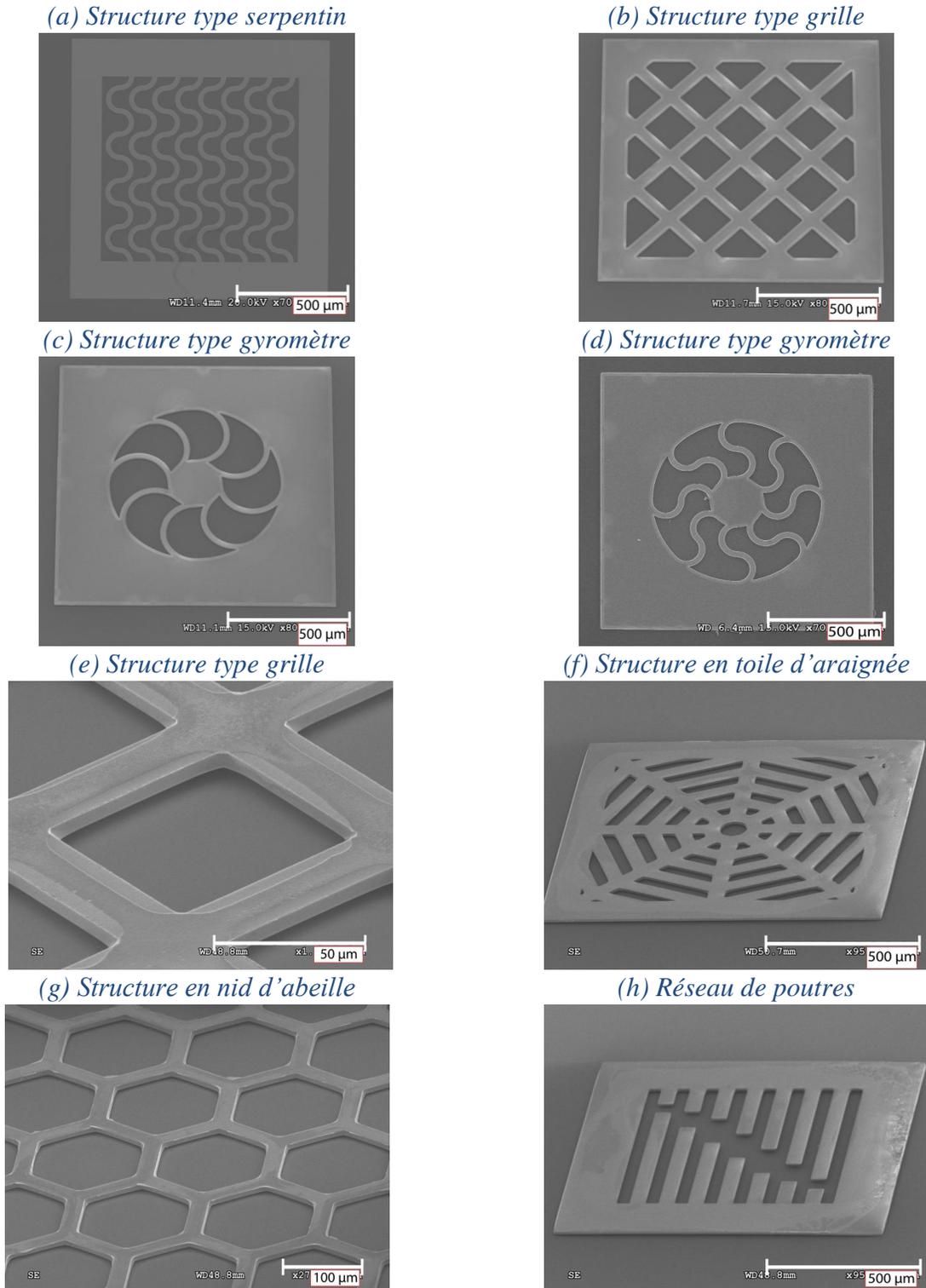


Figure 4.1 : Images MEB de diverses microstructures transférées

Nous avons aussi élaboré et transféré d'autres microstructures plus complexes comme des filaments métalliques (Figure 4.2). Ces structures permettent, par passage d'un courant électrique, d'échauffer les filaments pour fournir un chauffage localisé. Leur utilisation en tant que capteurs

de pression (Figure 4.2.a et b) et de température est envisageable comme nous le verrons dans la section 4 de ce chapitre.

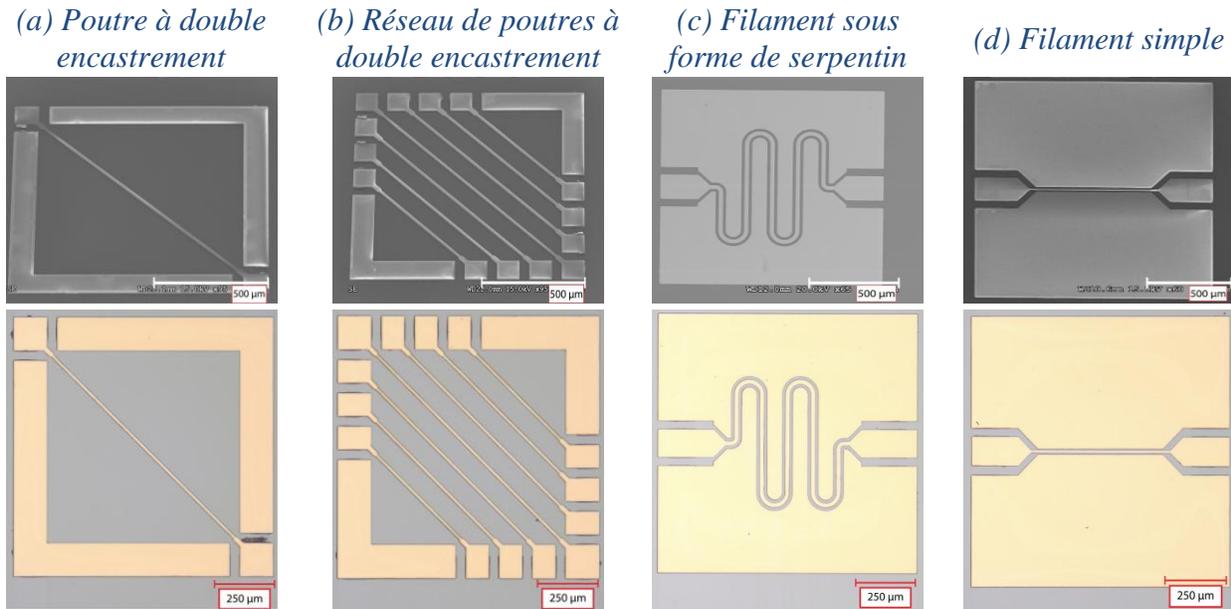


Figure 4.2 : Images MEB et acquises au microscope optique des microfilaments transférés

D'autres structures destinées à l'actionnement thermique ont été transférées (Figure 4.3.a). Notamment des microstructures sous forme de chevron permettant par actionnement thermique l'excitation de la poutre centrale (Figure 4.3.b)

(a) Vue globale de la microstructure



(b) Observation de la partie à actionnement thermique

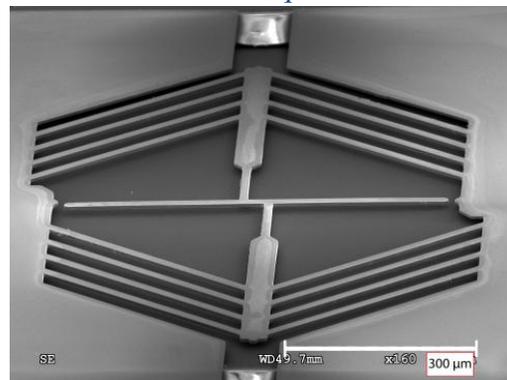
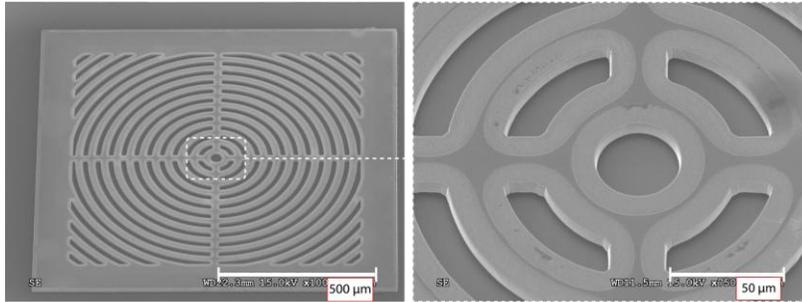


Figure 4.3 : Images MEB de microstructures à actionnement thermique

Nous avons aussi développé des microstructures avec des géométries ajustables. En effet, nous avons démontré la possibilité de transférer des microstructures s'apparentant à des lentilles de Fresnel avec des distances focales fixes (Figure 4.4.a) mais aussi des lentilles montées sur membrane afin d'obtenir une distance focale ajustable par voie électrostatique (Figure 4.4.b).

(a) Image MEB d'une lentille à distance focale fixe



(b) Image acquise au microscope optique d'une lentille à distance focale ajustable

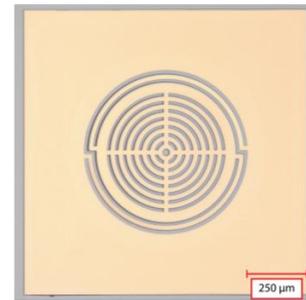


Figure 4.4 : Microstructures transférées sous forme de lentille de Fresnel

Pour les structures de géométrie moins favorables, notamment quand l'épaisseur de film de Ni devient faible, l'étape de séparation des substrats peut devenir critique et la qualité du transfert peut dépendre de l'orientation donnée à l'amorce lors de la séparation. La Figure 4.5 présente une microstructure dont la partie mobile a été détériorée durant l'étape de séparation des substrats.

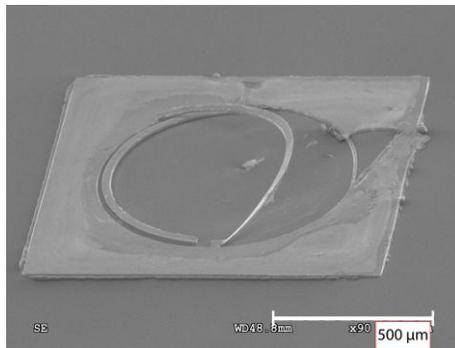


Figure 4.5 : Image MEB d'une microstructure détériorée lors de l'étape de séparation des substrats

2.2. Etude topographique des microstructures transférées

L'intérêt de notre procédé réside dans l'isolation thermique, électrique et mécanique des microstructures du substrat d'accueil sur lequel elles ont été transférées. Ceci est rendu possible par l'intermédiaire des cordons BCB qui induisent un gap entre le film métallique et le substrat cible.

Dans un premier temps, nous avons confirmé la suspension des structures par une inspection au microscope électronique comme le montre la Figure 4.6.

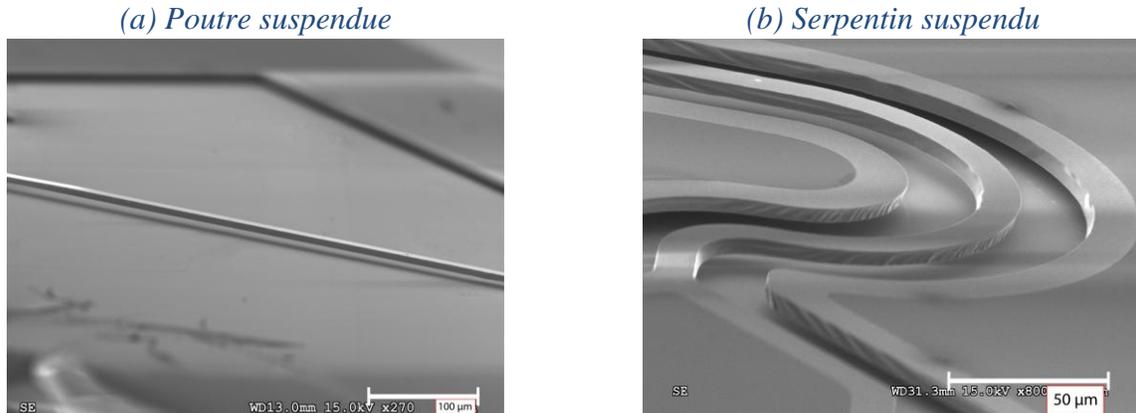
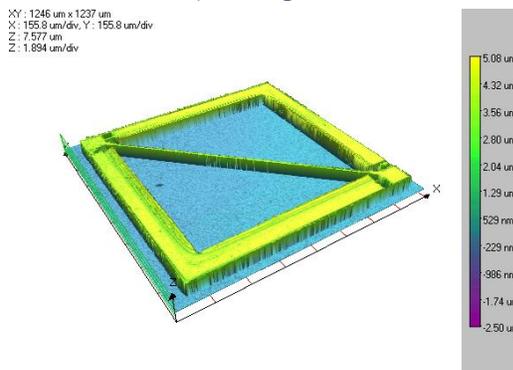


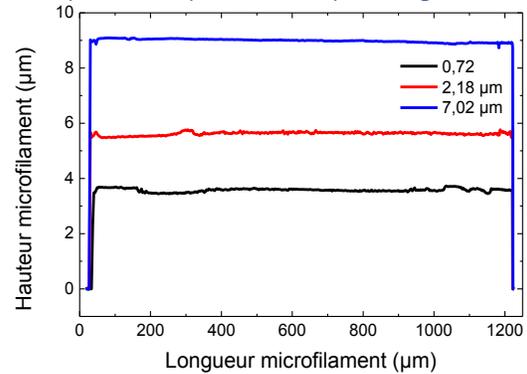
Figure 4.6 : Images MEB de parties suspendues des microstructures

Dans l'optique d'étudier la topographie et la déflexion des structures suspendues, nous avons acquis des profils 3D des microstructures transférées sur silicium (Figure 4.7) par interférométrie optique en lumière blanche.

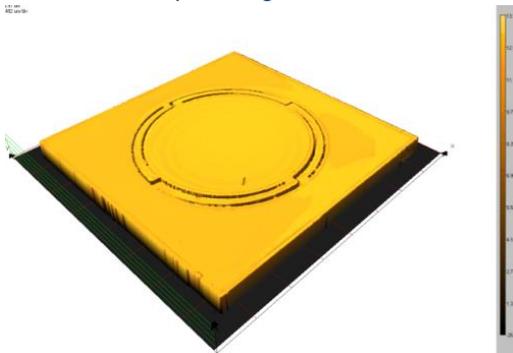
(a) Profil 3D d'une microstructure de 0,72 µm d'épaisseur



(b) Profils topographiques de microfilament de 0,72 µm, 2,18 µm et 7,02 µm d'épaisseur



(c) Profil 3D d'une microstructure de 6 µm d'épaisseur



(d) Profils topographiques d'une membrane de 6 µm d'épaisseur

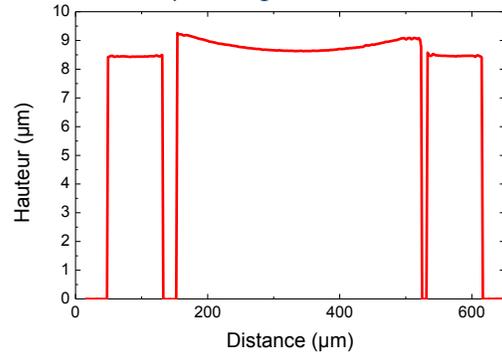


Figure 4.7 : Profils topographiques des microstructures transférées

La déflexion constatée de la partie libérée des microstructures est très faible. A titre d'exemple, le pont suspendu de 1,2 mm de long, 10 µm de large et de 0,7 µm d'épaisseur présente une déflexion inférieure à 300 nm (Figure 4.7.b) au centre. De même, la membrane (Figure 4.7.d) de

6 μm d'épaisseur est défléchi de moins de 0,5 μm . Ces faibles déflexions observées sont le résultat du faible taux de contraintes résiduelles des films de nickel obtenus par croissance électrolytique. De plus, la rugosité de surface de la partie supérieure des microstructures a été estimée, par mesure en décalage de phase par profilométrie optique, et est inférieure à 10 nm.

Le gap entre les structures suspendues et le substrat de silicium est directement lié à l'épaisseur des cordons de BCB après assemblage qui peut être inférieur à l'épaisseur de BCB avant assemblage. En effet, dû à l'état viscoélastique du polymère durant l'étape de soudure les cordons de BCB tendent à être aplatis sous l'effet de force de compression appliquée à l'empilement. Néanmoins ce gap peut être précisément déterminé par comparaison des profils 3D des microstructures acquis avant et après transfert. Une étude serait nécessaire pour évaluer l'influence des paramètres de soudure sur les hauteurs du gap obtenues.

2.3. Evaluation de la définition des microstructures

Nous nous sommes aperçu des limites de résolution du moule de résine épaisse sur la microstructure pouvant servir servant à la modulation d'émission thermo-ionique par effet de champ. En effet sur le masque (Figure 4.8.b) l'extrémité des bras est sous forme de pointe, or, lorsque l'on observe la structure transférée par microscopie électronique (Figure 4.8.a), l'extrémité est arrondie.

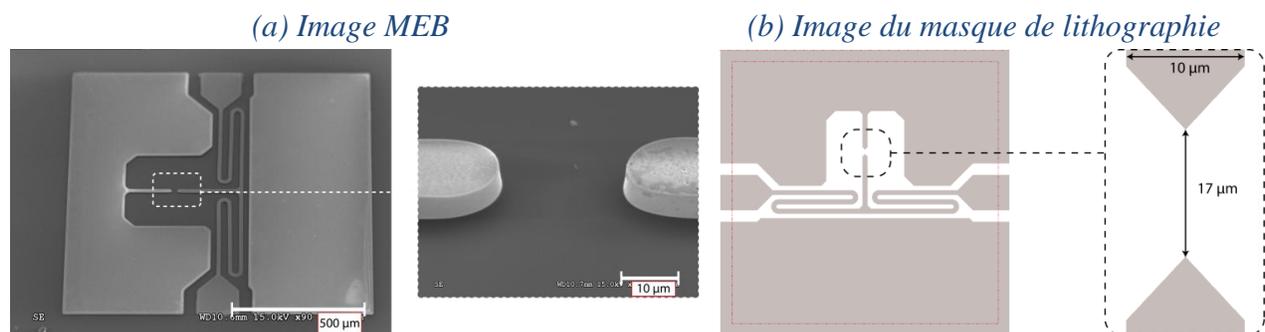


Figure 4.8 : Microstructure pour la modulation d'émission thermo-ionique par effet de champ

Cependant la réalisation de bras suspendus ou de ronds de 10 μm de diamètre ne pose pas problème particulier. Dans la section 3, nous verrons qu'en employant d'autres techniques de lithographie et de gravure, il est possible de réaliser et de transférer des motifs submicroniques.

2.4. Actionnement électrostatique de microstructures

Des membranes à actionnement électrostatique ont été transférées sur des substrats de silicium (Figure 4.9). Les parties mobiles sont maintenues par des bras qui permettent leur déplacement hors plan.

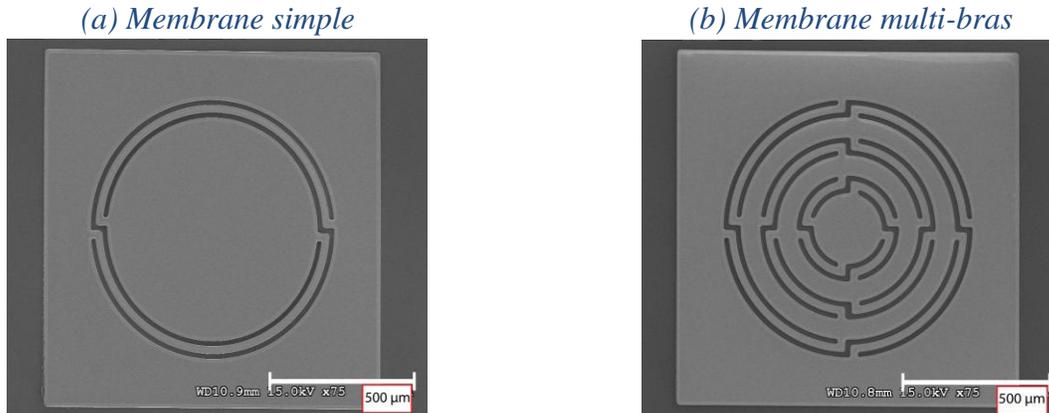


Figure 4.9 : Images MEB de microstructures transférées (type membrane)

La structure est actionnée de manière électrostatique en la polarisant par rapport au substrat qui est utilisé comme électrode. Il est ainsi possible d'actionner l'ensemble de ces structures de manière électrostatique hors-plan. Dans ce cadre, nous avons effectué des mesures de déplacement de la membrane (Figure 4.9.a) sous un interféromètre optique afin d'étudier le déplacement en z en fonction de la polarisation appliquée. La Figure 4.10 présente les résultats obtenus.

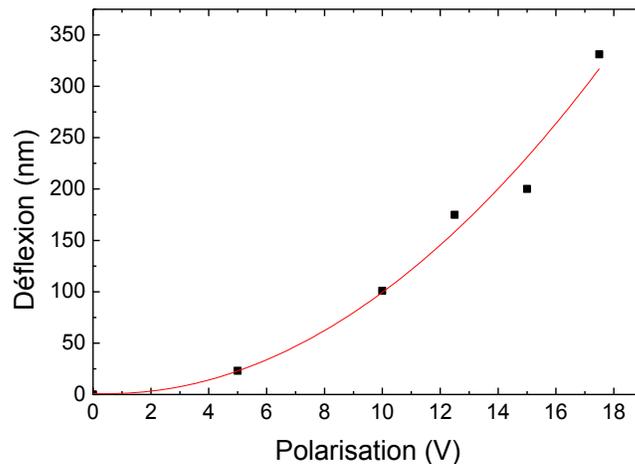


Figure 4.10 : Déflexion de la membrane en fonction de la polarisation appliquée

Le déplacement observé de la membrane est bien proportionnel au carré de la tension de polarisation. Nous avons bien démontré que la structure est bien isolée électriquement du substrat puisque son actionnement électrostatique est rendu possible.

3. Vers une intégration hétérogène

Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre 1 de ce manuscrit, un procédé de transfert de film idéal devrait montrer une certaine polyvalence. Dans l'optique de démontrer la possibilité de transférer différents matériaux, sur différents supports structurés ou non, nous avons réalisé divers études présentées dans la suite de cette section.

3.1. Transfert sur des substrats structurés

Le transfert de microdispositifs sur des substrats structurés a été validé comme le montre la Figure 4.11.

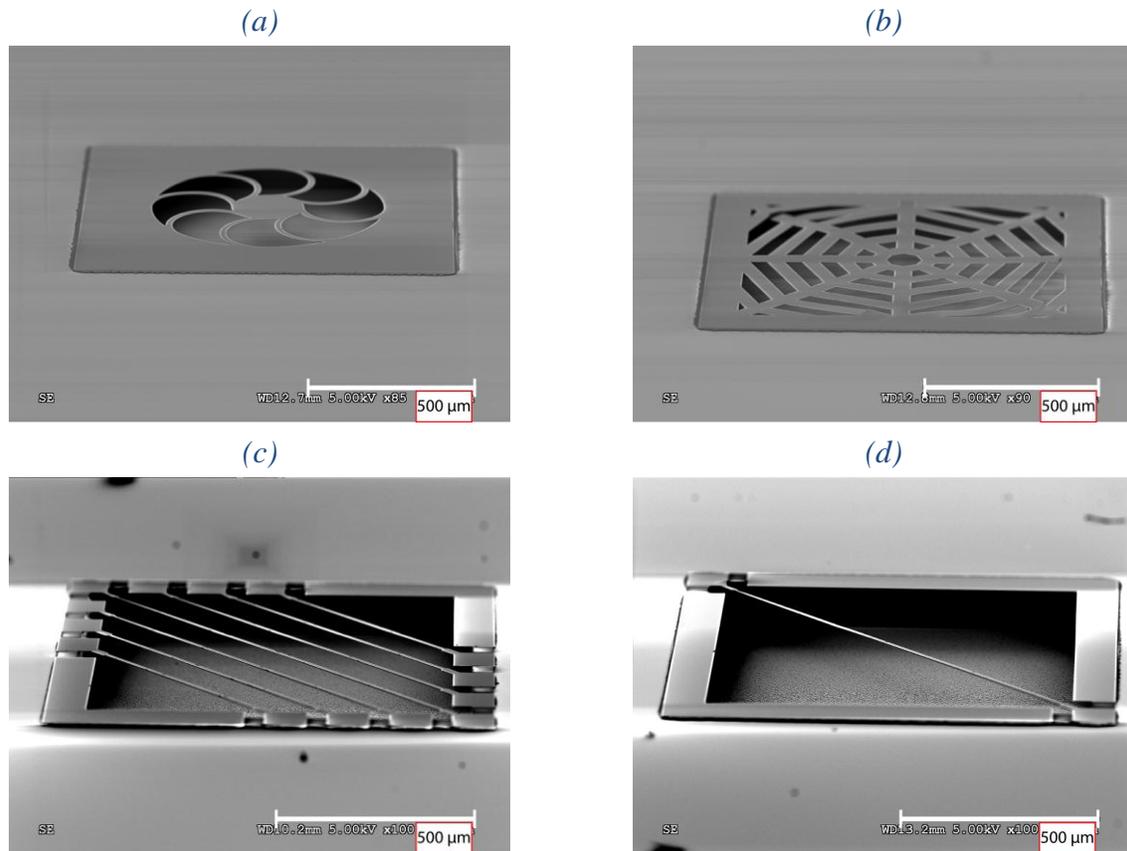


Figure 4.11 : Images MEB de microstructures transférées au-dessus de cavités formées dans un substrat de silicium

Ici des microstructures ont été placées localement (alignement double face) au-dessus de cavités en silicium de 100 µm de profondeur, réalisées par gravure profonde dans le substrat cible avant transfert. Ainsi les performances de certains capteurs peuvent être aisément modulées grâce à l'obtention de gaps plus élevés entre les microstructures et le substrat hôte, notamment pour les applications de mesures de pression ou de température.

3.2. Transfert sur divers supports

Toujours vers l'obtention de systèmes hétérogènes, nous avons également réalisé (conjointement avec M. Sébastien Brault) avec succès différents essais de transfert sur des substrats autres que ceux de silicium (substrats de Pyrex Figure 4.12.b) ainsi que sur des films souples (film de Kapton Figure 4.12.a.).

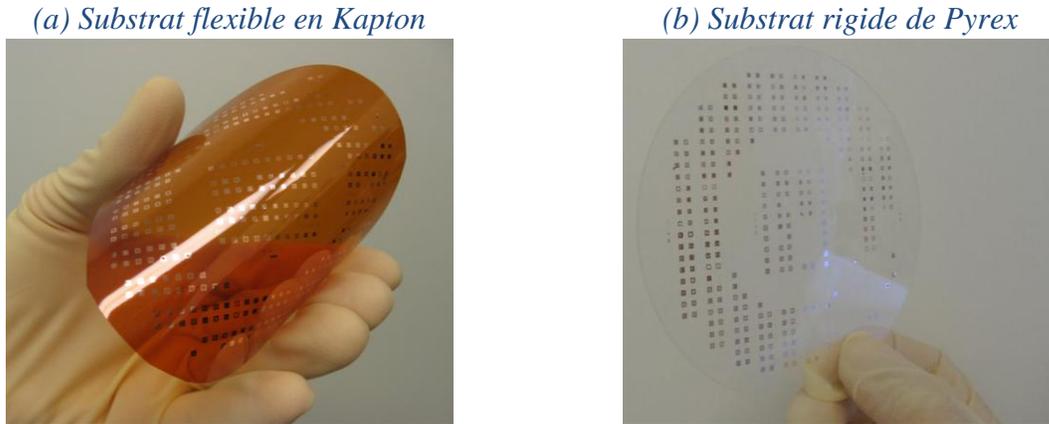


Figure 4.12 : Transfert de microstructures sur différents supports

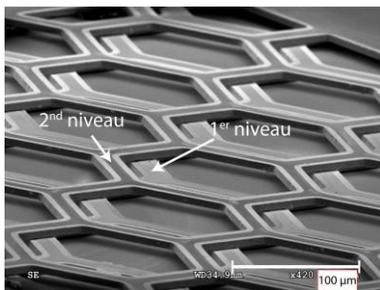
L'adhérence du BCB sur de nombreuses surfaces offre de multiples perspectives quant aux transferts de microstructures des supports de nature différente.

3.3. Empilements de plusieurs niveaux de films

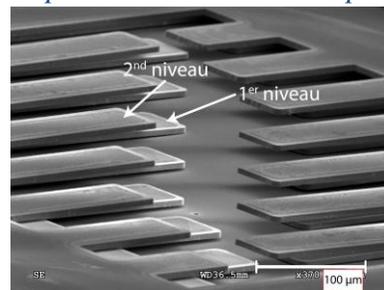
Nous avons effectué des essais préliminaires afin de d'empiler plusieurs niveaux successifs. Dans notre cas, tous les niveaux transférés sont réalisés en nickel mais bien évidemment la polyvalence du procédé est telle que des structures de propriétés, de nature et de géométrie différentes pourraient être empilées de la même manière. Il devient ainsi possible de réaliser des dispositifs en trois dimensions.

Dans le cadre de premiers essais, nous n'avons pas réussi à aligner les différents niveaux avec une précision meilleure que 10 μm (Figure 4.13.a). Néanmoins, dans le cas de la superposition de ronds nous avons réussi à obtenir un alignement à 2 μm près (Figure 4.13.b).

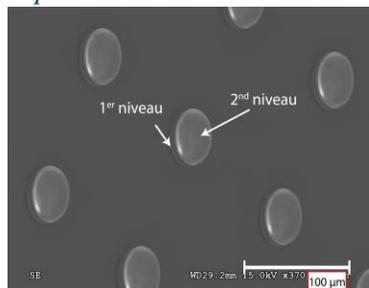
(a) Empilement de structures en nid d'abeille



(b) Empilement de réseaux de poutres



(c) Empilements de matrices de ronds



(d) Empilement de matrices de ronds

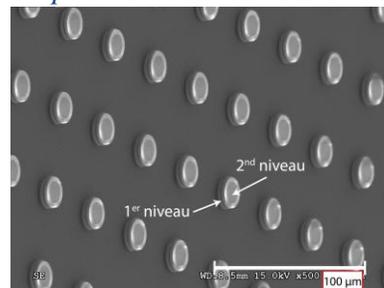


Figure 4.13 : Empilements de microstructures en nickel par transfert de films

L'alignement semble être le point bloquant de ce procédé qui pourrait être levé en mettant par exemple en œuvre des méthodes d'auto-alignement [LIU 07, MOR11].

3.4. Transfert de structures submicroniques

Dans l'optique de réaliser et transférer des structures submicroniques, nous avons dû adapter certaines étapes technologiques du procédé de transfert de film. En effet, pour la définition du moule de résine nous avons utilisé une résine fine de 500 nm d'épaisseur permettant de réaliser des motifs submicroniques. De même pour la gravure de la couche d'amorçage entre les différentes structures en nickel, la gravure humide ne peut plus être employée. Nous avons utilisé la gravure par effet physique par l'intermédiaire d'un bâti IBE⁴⁶ (Figure 4.14), où la gravure de la couche d'amorçage s'effectue par bombardement d'une source d'ion Argon. Du fait de la sélectivité de gravure du cuivre par rapport au nickel, nous n'avons pas eu à protéger les structures avant gravure.

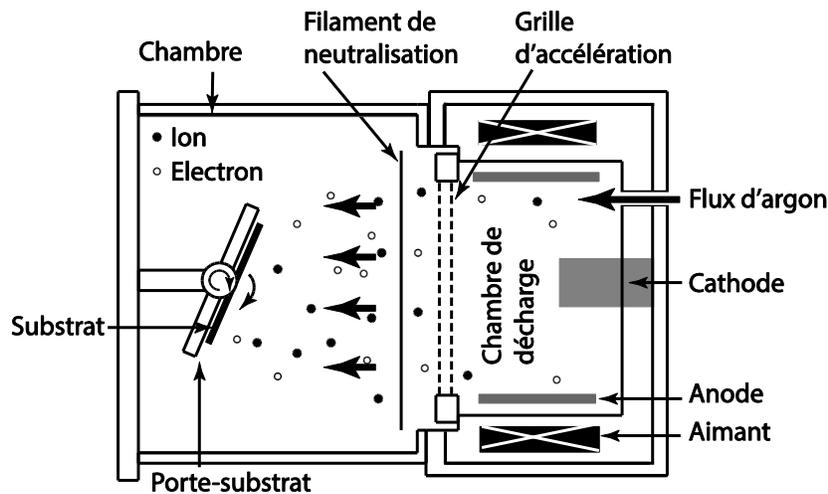


Figure 4.14 : Vue schématique du bâti de gravure IBE

Enfin, nous avons ensuite utilisé une couche de BCB pleine plaque pour transférer les différentes structures du substrat donneur vers un substrat cible en silicium.

Le transfert de motifs submicroniques a été ainsi validé par le report de réseaux de lignes de nickel de 600 nm de largeur (Figure 4.15.b).

⁴⁶ Ion Beam Etching

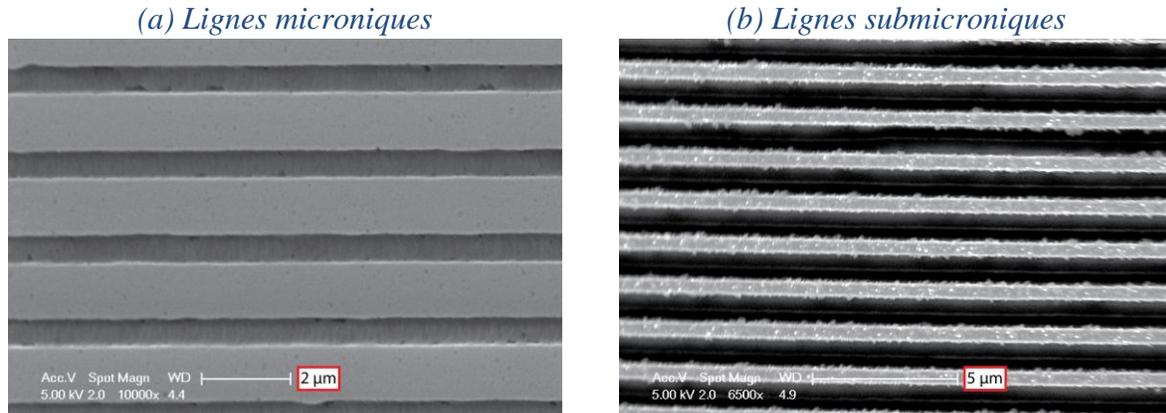


Figure 4.15 : Images MEB de réseaux de lignes en nickel transférés sur silicium

Cet essai préliminaire est encourageant et ouvre des perspectives quant à la réduction des dimensions des motifs transférables.

3.5. Transfert de divers matériaux

Toujours vers une intégration hétérogène, nous avons transféré des matériaux autres que du nickel. Des bobines, élaborées par micromoulage de cuivre [WOY 06a, Woy 06b], avec des spires de 5 µm de large pour les plus petites ont été transférées avec succès sur silicium (Figure 4.16). Notons que ces microbobines sont isolées thermiquement et électriquement du substrat récepteur grâce à l’emploi du BCB comme matériau de soudure.

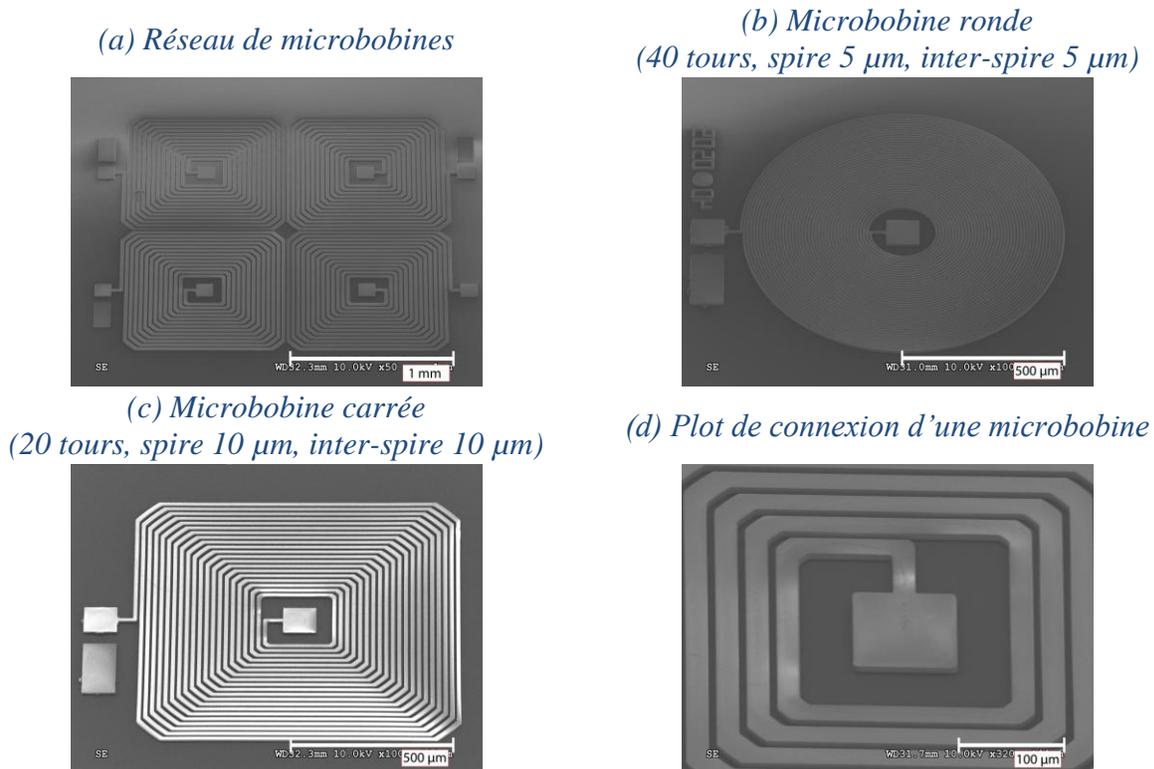


Figure 4.16 : Images MEB de microbobines en cuivre réalisées par transfert de film

D'autres structures constituées d'un alliage nanocristallin de Finemet ($\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$) déposé par pulvérisation cathodique [MOU 10] ont pu être transférés sur des substrats de silicium (Figure 4.17) grâce à notre procédé. Cet alliage est utilisé au sein de notre équipe pour la réalisation de capteur magnétique [MOU 11].

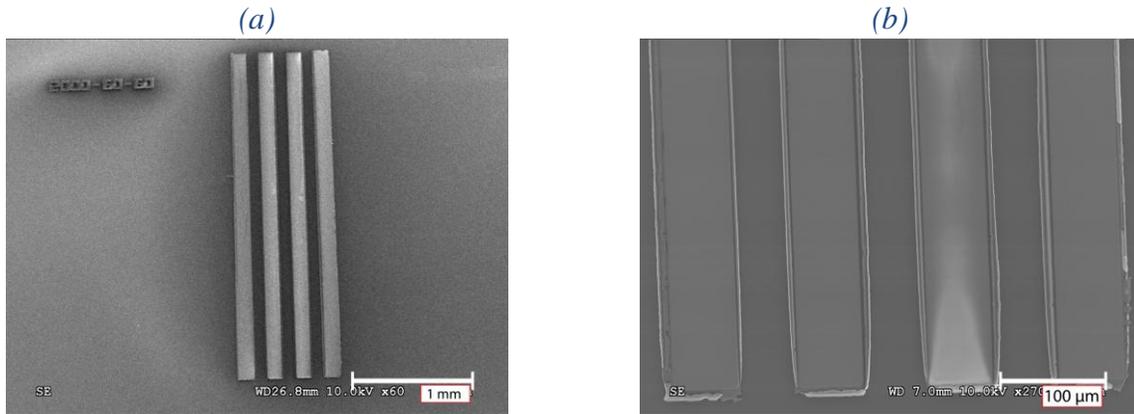


Figure 4.17 : Images MEB de lignes de Finemet transférées sur un substrat en silicium

Ce report de nouveaux matériaux, en association avec l'empilement de différents films, ouvrent des perspectives quant à l'élaboration de systèmes complexes notamment pour la réalisation de dispositifs magnétiques empilés (capteurs, transformateurs, dispositif à forte inductance.). Une étude sur la réalisation de transformateur par transfert de films sera présentée dans la section 5 de ce chapitre.

4. Réalisation d'un capteur de pression par transfert de films

Les microfilaments (Figure 4.2) transférés sur silicium peuvent être employés comme dispositifs de mesure de pression et de température par l'intermédiaire de l'effet Pirani [PIR 06].

4.1. Principe de la mesure de pression

Le principe général (Figure 4.18) consiste à chauffer électriquement une structure de type filament et de mesurer sa température d'équilibre liée à sa déperdition de chaleur qui varie en fonction de la conductivité thermique de l'environnement gazeux qui varie lui-même en fonction de la pression. La détermination de pression s'effectue par une mesure indirecte.

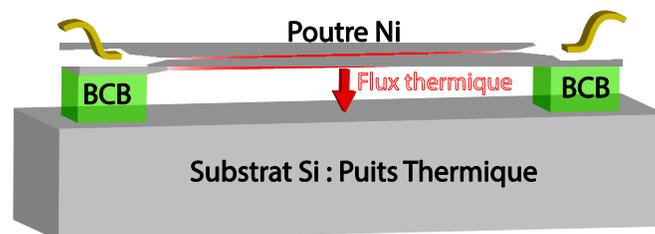


Figure 4.18 : Vue schématique d'un microfilament de type Pirani

La mesure de température est basée sur la variation de conductivité électrique d'un métal en fonction de sa température. La variation de résistance est reliée au coefficient de température linéaire appelé aussi TCR⁴⁷.

La mesure de pression est basée sur la variation de la conductivité thermique d'un gaz en fonction de la pression. En effet, la conduction thermique gazeuse est un mécanisme de transfert thermique utilisant les molécules d'un gaz comme support pour le transport de chaleur. A pression atmosphérique et lorsque la distance entre le filament et le substrat est grande, la conductivité du gaz est indépendante de la pression. Lorsque le libre parcours moyen des molécules du gaz est inférieur à la distance entre le filament et le substrat, la quantité de chaleur transférée est alors proportionnelle au nombre de molécules transportant cette chaleur et donc est proportionnelle à la pression du gaz. En effet, dans ces conditions le transfert thermique par convection et rayonnement peuvent être négligés par rapport au transfert par conduction thermique.

Il existe trois régimes de conduction thermique lié au nombre de Knudsen K_n qui exprime le rapport entre le libre parcours moyen λ et la distance d entre le filament et le substrat

Le régime de conduction proportionnelle au nombre de molécules, dit le régime moléculaire, affiche un nombre de Knudsen supérieur à 1. Le régime continu, pour lequel la conduction est indépendante de la pression, présente un nombre de Knudsen inférieur à 0.01. Entre les deux, le régime est dit de transition.

Des études [KHO 09, LEF 09, VOL 08, ZHA 06] montrent que la conductivité thermique λ_G ($W.m^{-1}.K^{-1}$) varie en fonction de la pression suivant la loi empirique exposée sur l'Équation 4.1.

$$\lambda_G = \lambda_{G0} \frac{P}{P + P_{tr}}$$

Équation 4.1

Où λ_{G0} est la conductivité du gaz à « haute pression », et P_{tr} représente la pression de transition.

Différentes études ont été proposées pour estimer la pression de transition P_{tr} dans le cas de géométrie simple [BRU 06, KIM 07, MIT 08, PUE 02]. Cette transition dépend essentiellement de paramètres géométriques, et en particulier du gap de gaz entre le filament et le substrat. La réduction du gap déplace P_{tr} vers des pressions plus élevées. En effet, un gap dans la gamme de 500 nm à 50 nm mène à des pressions de transitions situées entre 0,5 et 2 bars qui permettent une certaine sensibilité du capteur à pression atmosphérique. La surface du filament, en regard du substrat et en contact avec le gaz, influence la sensibilité du capteur à basse pression. En effet, le transfert de chaleur à travers le gaz à basse pression, lorsqu'il y a peu d'atome de gaz, est amélioré par l'emploi de plus grande surface. Ainsi des gammes de sensibilité large peuvent être obtenues avec des microstructures présentant de surface de contact large avec gaps faibles.

⁴⁷ TCR : Temperature Coefficient of Resistance

Dans notre cas le gap entre le microfilament et le substrat cible est compris entre 2 et 3 μm , la pression de transition attendue est donc proche de 100 mbar.

4.2. Elaboration des microfilaments

Nous avons dans ce cadre transféré des microfilaments de 10 μm de largeur sur des substrats de silicium suivant le procédé de transfert de film exposé dans le Chapitre 2 et schématisé sur la Figure 4.19.

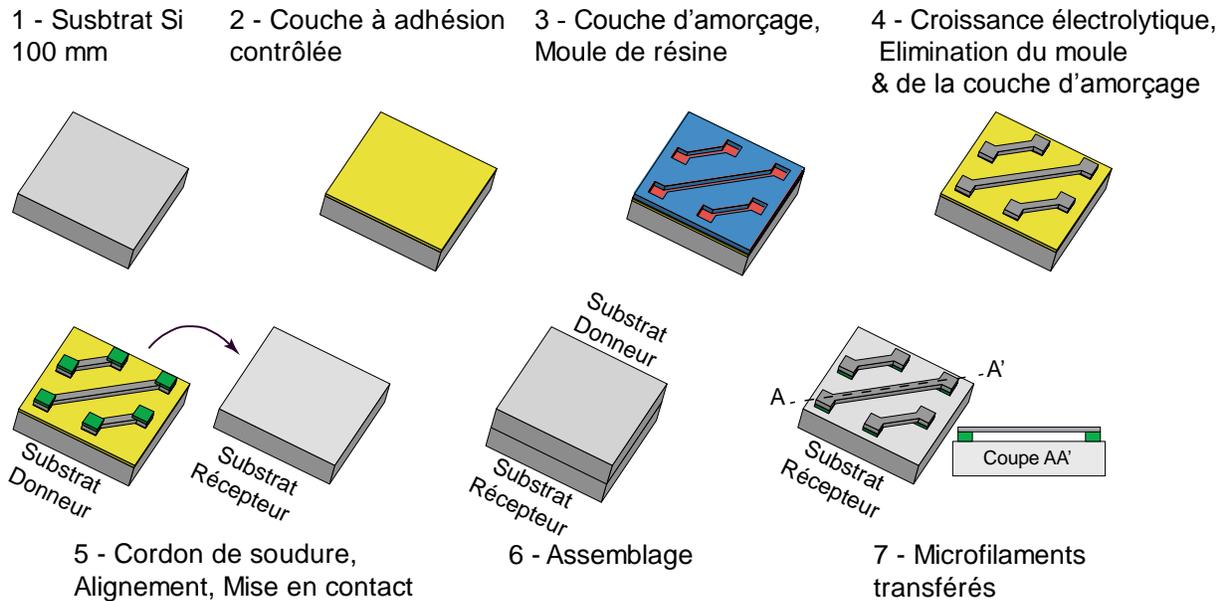


Figure 4.19 : Etapes technologiques du procédé de transfert de microfilaments

La Figure 4.20 présente des microfilaments transférés sur silicium.

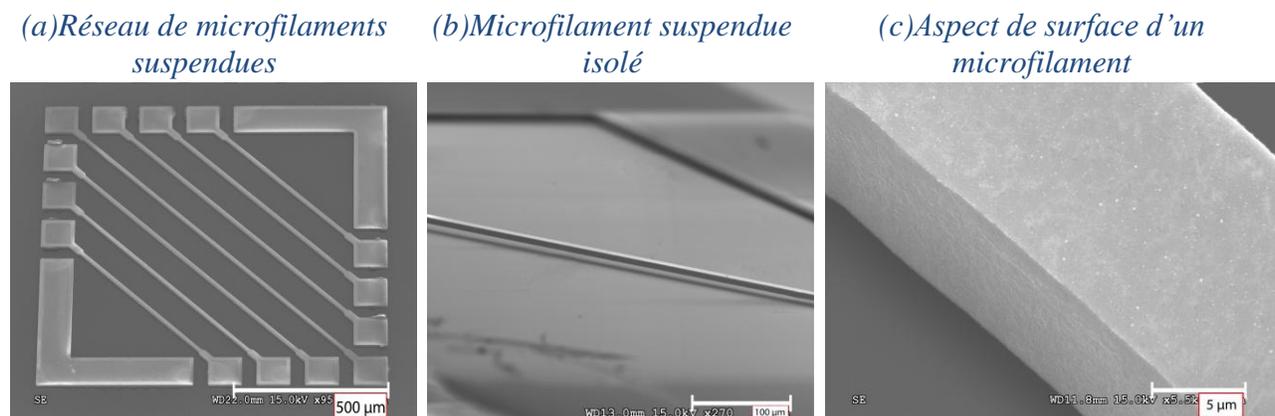


Figure 4.20 : Images MEB de microfilaments transférés

Ici, la gamme de mesure en pression de la jauge Pirani est directement liée à l'épaisseur du film d'air compris entre la structure et le substrat qui sera toujours considéré comme étant un puits thermique en vue de la forte conductivité thermique du silicium (140 mW.K^{-1}). L'épaisseur du film d'air en question n'est autre que l'épaisseur du cordon de soudure BCB après assemblage qui

peut être précisément déterminé par comparaison des profils topographiques des microstructure avant et après transfert.

La déflexion des microfilaments transférés a été étudiée par profilométrie optique en lumière blanche. Comme nous l'avons démontré sur la Figure 4.7.b, la déflexion d'un microfilament, avec des dimensions de 1.2mm de long, 10 μm de largeur and 0,72 μm d'épaisseur, est de moins de 300nm au centre et peut donc être négligée.

La Figure 4.21 présente un profil 3D d'une structure multi-filaments de 7 μm d'épaisseur avec des longueurs différentes (1220, 990, 750 et 550 μm).

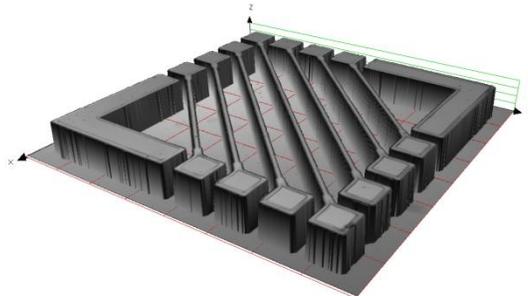


Figure 4.21 : 3D profile measurement of transferred Ni microbeams. 1 μm

La déflexion observée des microfilaments est ici toujours très faible comme le montre la Figure 4.22.

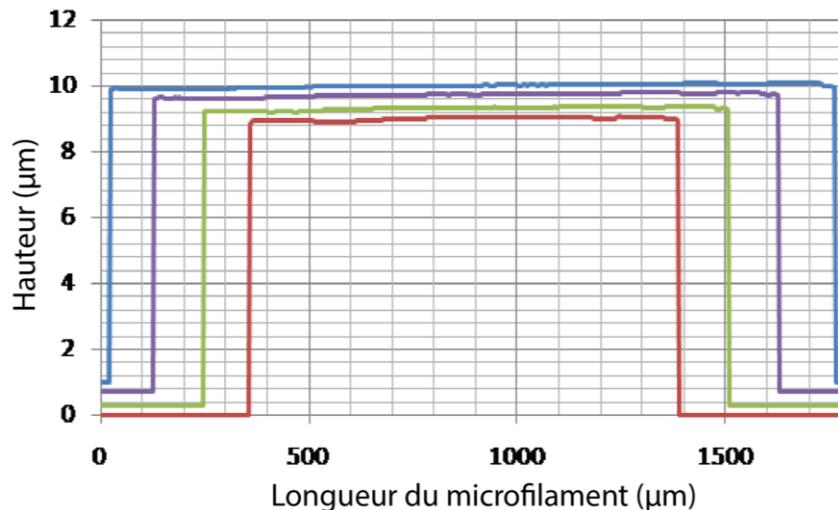


Figure 4.22 : Profils en coupe de microfilaments de 7 μm d'épaisseur et de différentes longueurs

4.3. Application à la mesure de pression

Dans un premier temps, des fils d'or ont été soudés sur les plots de connexion des microfilaments par « wire bonding » afin de réaliser les mesures électriques. Ces mesures ont été développées en collaboration avec M. Elie Lefevre.

Nous avons évalué la résistivité et le coefficient de température des films de nickel électrodéposé à partir des mesures électrique de la variation de résistance en fonction de la température du microfilament.

Pour la mesure du coefficient de température linéaire TCR, la température du substrat a été fixée entre 1 et 55°C en utilisant un contrôleur thermoélectrique basé sur l'effet Peltier. Le courant a été choisi pour qu'aucune variation de la résistance ne soit observée entre la pression atmosphérique et 0,03 mbar. Ainsi l'échauffement du filament, par effet joule, a pu être négligé. Le Tableau 4.1 présente les résultats obtenus.

<i>Épaisseur du film de nickel</i> (μm)	<i>Résistivité</i> ($\Omega\cdot\text{m}$)	<i>TCR</i> (K^{-1})
0,720	$221\cdot 10^{-9}$	$1,88\cdot 10^{-3}$
2,18	$145\cdot 10^{-9}$	$3,47\cdot 10^{-3}$
7,05	$143\cdot 10^{-9}$	$4,66\cdot 10^{-3}$

Tableau 4.1 : Caractéristiques électriques des films de nickel électrodéposé

Nous pouvons remarquer une influence de l'épaisseur sur les caractéristiques électriques des filaments. En effet, la résistivité du nickel est plus élevée pour une épaisseur de 0,72 μm alors que le coefficient de température est significativement inférieur à ceux des deux autres films.

Cette dépendance des propriétés électriques avec l'épaisseur du film de nickel est hypothétiquement due à l'inclusion d'impuretés lors du procédé de dépôt par voie électrolytique ou à la couche d'amorçage de cuivre de 100 nm situé en surface des microstructures. En effet, pour une épaisseur de 7 μm l'épaisseur de cuivre ne représente que 1,4 % de l'épaisseur du filament. Alors que pour un filament de 0,72 μm l'épaisseur de cuivre correspond à plus de 10 % de l'épaisseur du filament. Une analyse est en cours pour déterminer la véracité de ces hypothèses.

Le matériau dont est composé le filament (du nickel) permet d'obtenir de très bonnes sensibilités dans la mesure où son coefficient de température (TCR) est relativement élevé. Cette valeur est à comparer avec le TCR des autres matériaux normalement utilisés en technologie MEMS pour réaliser ce genre de capteur. Citons par exemple le polysilicium dont le TCR est quatre fois plus faible [CHAP 96] comparé à celui du film de nickel de 7,02 μm d'épaisseur.

Nous avons, par la suite, caractérisé les microfilaments dans une chambre à atmosphère contrôlée dans une gamme de $3\cdot 10^{-2}$ mbar à la pression atmosphérique. Les variations de la résistance relative G_f (Équation 4.2) obtenues sont présentées sur la Figure 4.23 pour les différentes épaisseurs de nickel.

$$G_f = \frac{R(T_{avg}) - R(T_S)}{R(T_S)}$$

Équation 4.2

Où $R(T_{avg})$ est la mesure de la résistance du filament à la température d'équilibre T_{avg} pour une pression donnée et $R(T_s)$ est la résistance du filament à la température du substrat.

Pour chaque microfilament le courant a été ajusté pour que la valeur maximale du changement de la variation de résistance relative soit de 15%. Ensuite, le courant a été gardé constant durant tout le procédé de caractérisation.

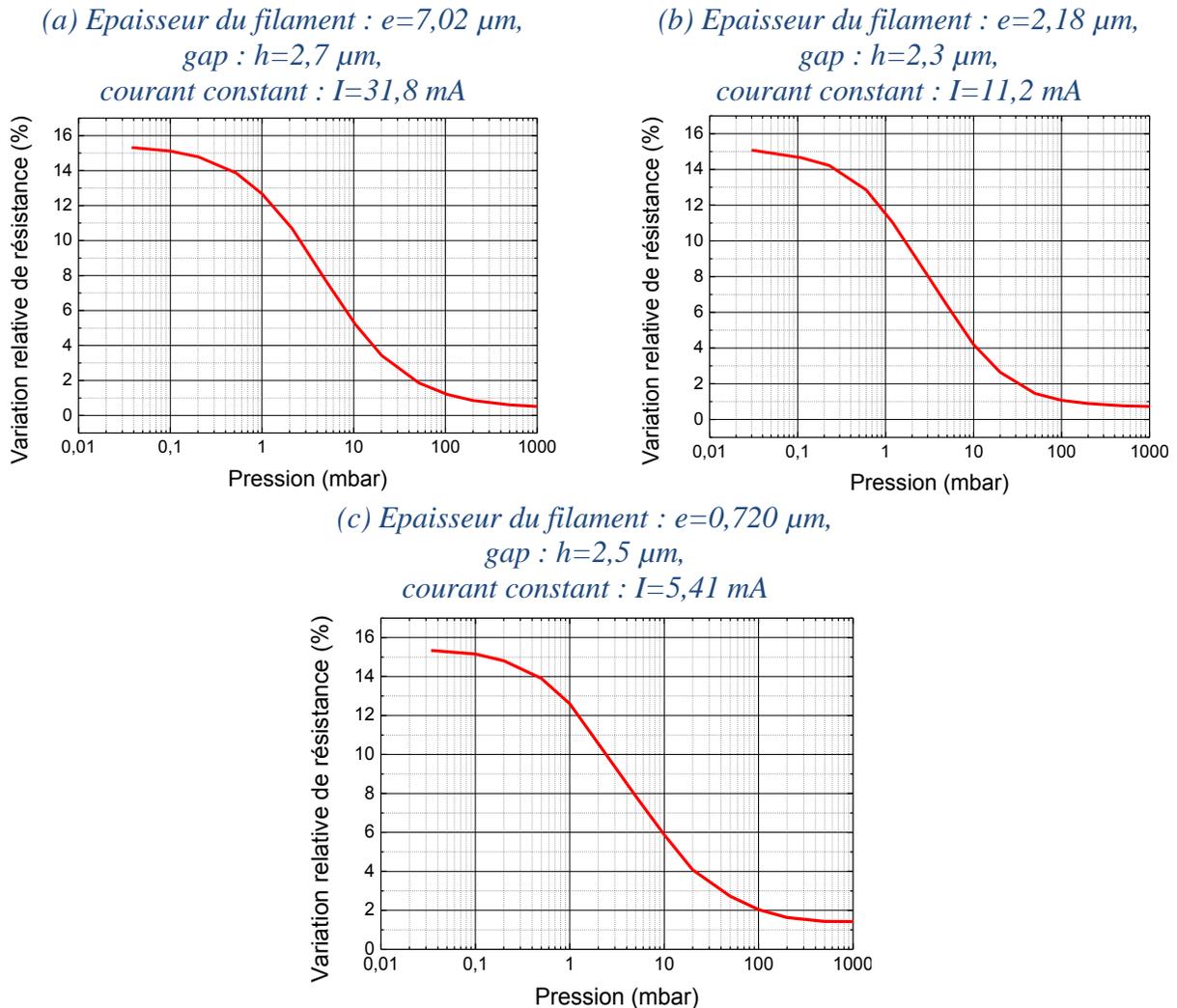


Figure 4.23 : Variation de la résistance relative en fonction de la pression pour des filaments de $1220 \mu\text{m}$ de long, $10 \mu\text{m}$ de largeur pour différentes épaisseurs

Ces différentes courbes ont fait l'objet d'un ajustement de courbe avec un modèle thermoélectrique que nous avons développé [SCH 11]. Cet aspect ne sera pas traité ici.

Nous observons une bonne sensibilité des différents filaments dans une gamme de 0,1 à 100 mbar. Comme nous l'attendions la pression de transition, où le régime continu s'est installé, se situe bien aux alentours de 100 mbar.

La Figure 4.24 présente une image thermique d'une microstructure dont l'un des filaments a été chauffé à un courant constant de 30 mA. Cette image a été acquise par l'intermédiaire d'un microscope équipé d'une caméra infrarouge FLIR SC7600M. A cause de la faible émissivité thermique du nickel, il n'a pas été possible de calibrer proprement le logiciel utilisé pour l'attribution de l'échelle des températures.

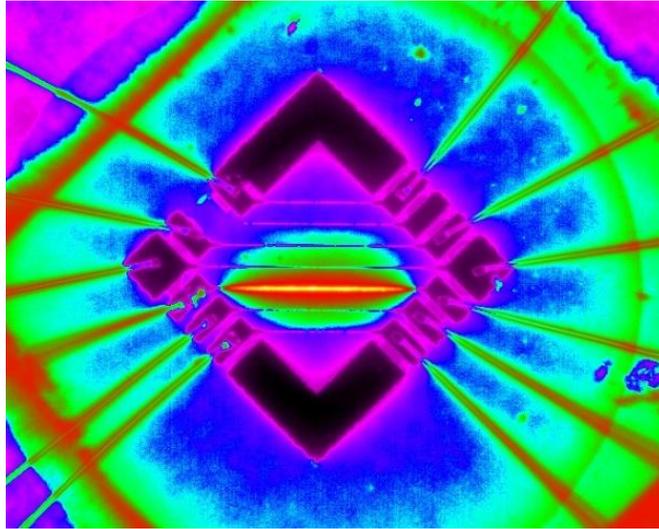


Figure 4.24 : Imagerie IR de l'échauffement d'un microfilament en nickel de $990 \mu\text{m}$ de longueur, de $2,18 \mu\text{m}$ d'épaisseur à une pression de 1000 mbar ($I = 30 \text{ mA}$, $e = 2,18 \mu\text{m}$, $W = 10 \mu\text{m}$, $h = 2,26 \mu\text{m}$)

Les résultats obtenus pour cette première étude sont extrêmement encourageants. Ainsi, nous pouvons voir que la gamme de mesure de nos capteurs de pression s'étend sur trois décades (0,1 mbar à 100 mbars). Cette gamme de mesure en pression pourrait être déplacée tout en gardant la même amplitude en faisant varier l'épaisseur du BCB ou en transférant des microfilaments au-dessus de cavité en silicium (Figure 4.11). De plus, notre procédé de transfert de film offre une grande modularité quant à la géométrie des microcapteurs.

5. Implication du procédé de transfert de film au sein de notre équipe de recherche

Dans cette section, nous exposerons brièvement l'implication de notre procédé à travers divers études réalisées au sein de notre équipe de recherche.

5.1. Encapsulation de microdispositifs en films minces

Le procédé décrit dans ce manuscrit a été employé pour l'encapsulation collective de microdispositifs en film mince par transfert de films [BRA 10a, BRA 10b]. La Figure 4.25 présente l'encapsulation d'un capteur d'humidité en silicium poreux [GAR 07]. Comme le montre la Figure 4.25 une étape supplémentaire de structuration du substrat donneur a été nécessaire à la formation des capots en nickel.

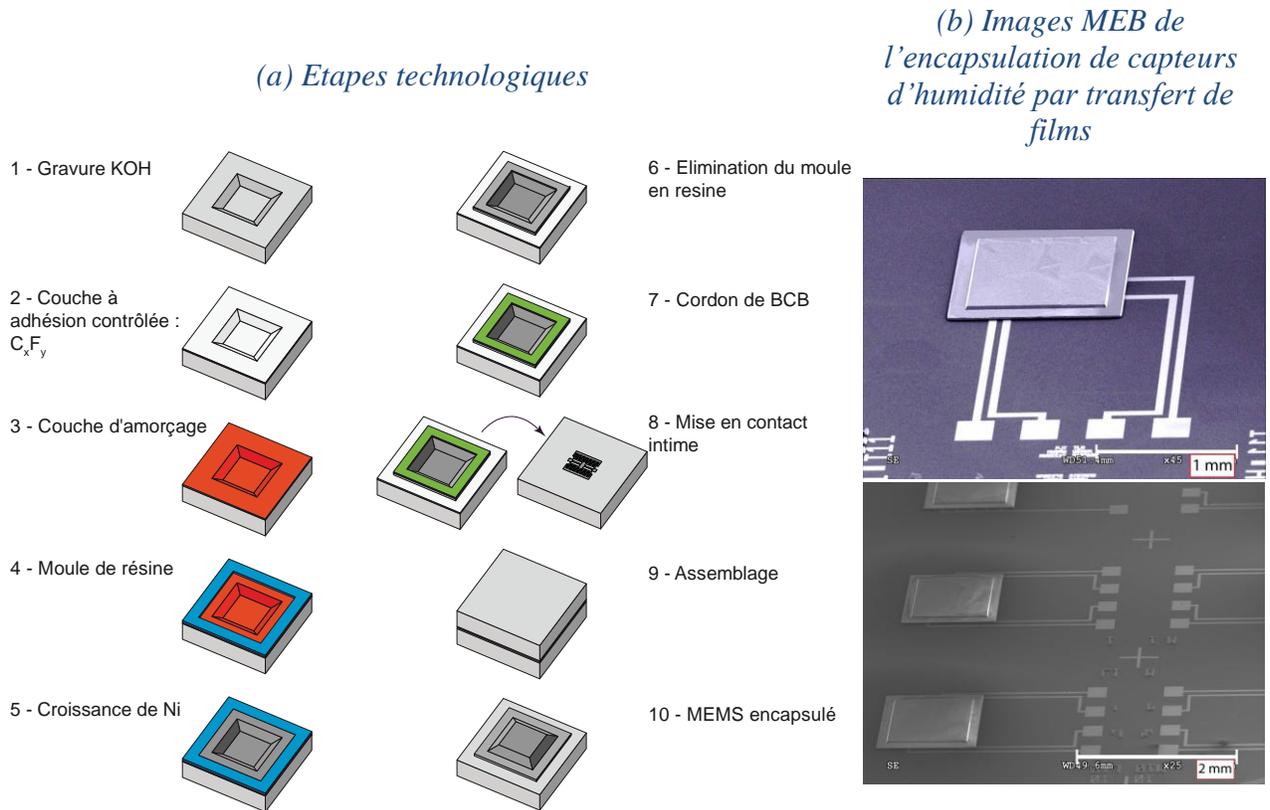


Figure 4.25 : Procédé d'encapsulation collective en film mince par transfert de films

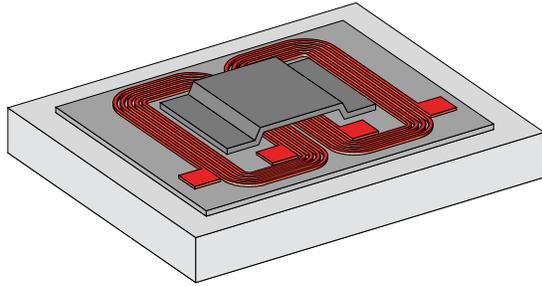
La fiabilité de l'encapsulation a été démontrée par divers études mécaniques [BRA 10a].

Une étude est en cours afin de réaliser une encapsulation hermétique de microdispositifs par l'intermédiaire du transfert de capots isolants (électriquement) avec des passages de connexion intégrés.

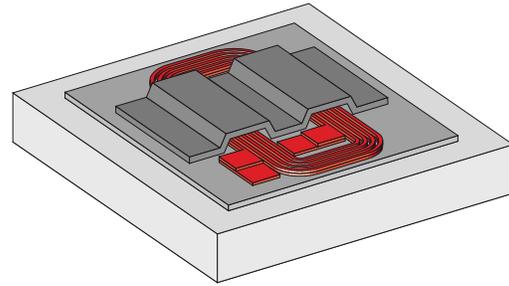
5.2. Elaboration de systèmes magnétiques complexes

Une étude est en cours afin de réaliser, par transfert de films, des circuits magnétiques pour des composants électromagnétiques comme des transformateurs de courant. La Figure 4.26 représente un circuit magnétique comprenant trois parties distinctes : une couche magnétique inférieure, une couche de bobine en cuivre et finalement un capot magnétique supérieur. Cette configuration permet d'augmenter, de plusieurs ordres de grandeur, l'inductance à basse fréquence des microbobines afin de réaliser des actionneurs électromagnétiques à hautes performances.

(a) Vue schématique d'un circuit magnétique réalisé par juxtaposition de bobines



(b) Vue schématique d'un circuit magnétique réalisé par empilement de bobines



(c) Vue en coupe d'un circuit magnétique réalisé par juxtaposition de bobines



(d) Vue en coupe d'un circuit magnétique réalisé par empilement de bobines

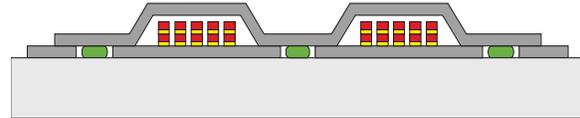


Figure 4.26 : Réalisation de microtransformateurs par transfert de films

Ici les différents niveaux sont réalisés par l'empilement successif des différentes couches par l'intermédiaire de notre procédé de transfert de film.

5.3. Elaboration de capteurs sur support souple

Notre procédé de transfert de films peut être adapté [COU 12, NAZ 12] selon la suite d'étapes technologiques présentées sur la Figure 4.27, afin de réaliser des structures métalliques de part et d'autre d'un film de polymère souple en PDMS.

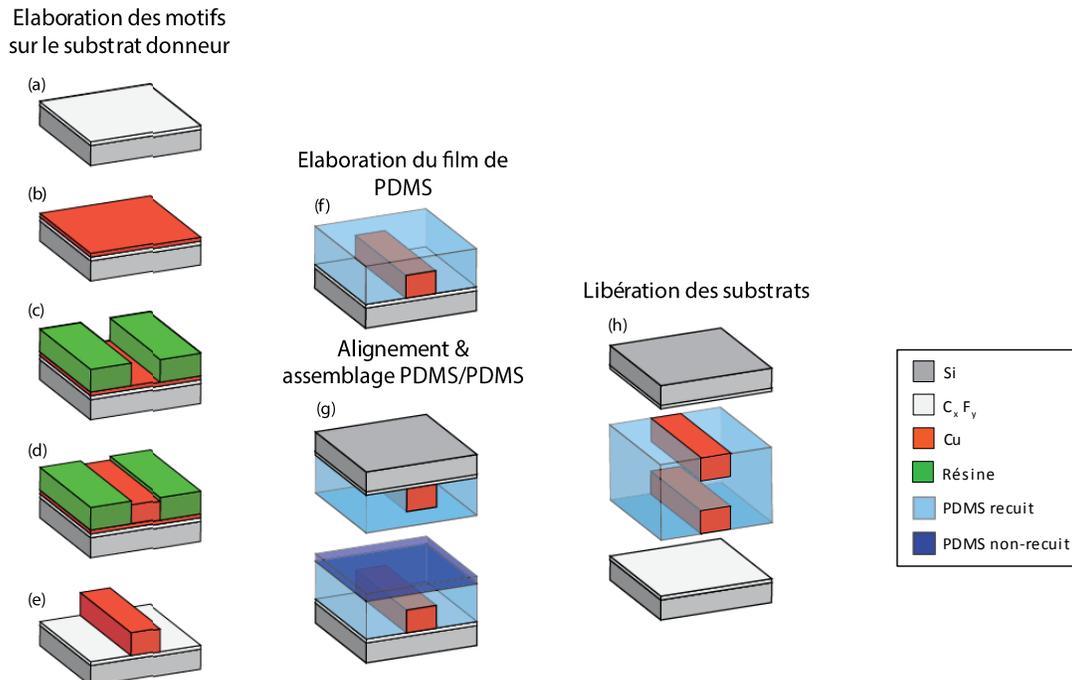
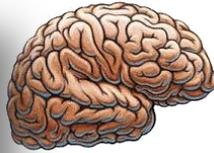
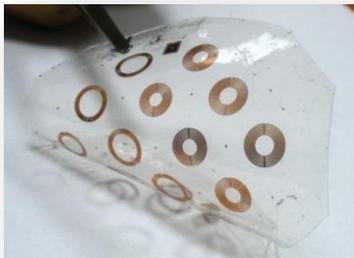


Figure 4.27 : Procédé de réalisation de structures métalliques sur support souple par transfert de films

Ce procédé a notamment permis de réaliser des micro-antennes ultra-flexibles (Figure 4.28.a) pour l'imagerie par résonance magnétique [COU 12]. Il a aussi permis de réaliser des capteurs tactiles sur des supports flexibles [NAZ 12].

(a) Application à l'Imagerie à Résonance Magnétique [COU 12]



(b) Elaboration de capteurs tactiles [NAZ 12]

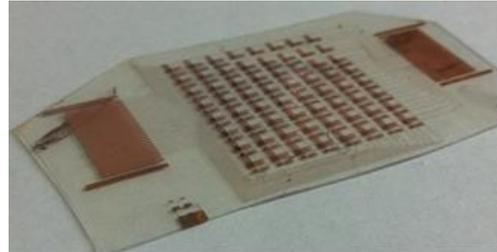


Figure 4.28 : Intégration de capteurs sur support souple par transfert de films

6. Conclusion

Le Chapitre 4 s'est attaché à démontrer l'intérêt du procédé de transfert de films développé dans le Chapitre 2 à travers diverses applications.

Nous avons ainsi démontré l'aptitude du procédé à transférer de la plus simple structure à des structures présentant des géométries plus complexes, dans une gamme d'épaisseur allant de 0,7 μm à plus de 30 μm et avec des dimensions millimétriques jusqu'à submicroniques pour les films de nickel. Les microstructures transférées sont isolées thermiquement et électriquement du substrat cible grâce à l'emploi du BCB comme matériau de soudure et leur parties suspendues présentent de faibles déflexions. Nous avons ainsi pu montrer que leur actionnement électrostatique est envisageable.

Tous les dispositifs transférés ont été choisis uniquement dans le rôle de démonstrateurs. Bien évidemment leur géométrie et leur utilisation sont modulables. De même, d'autres matériaux peuvent être employés pour l'élaboration des microstructures.

Dans l'optique de démontrer la polyvalence de notre procédé, le transfert de microstructures sur divers supports rigides (Silicium, pyrex), flexibles (Kapton) ou structurés (Silicium) a été validé. Nous avons juxtaposé avec succès plusieurs niveaux d'empilements successifs ce qui est prometteur pour la réalisation de structures tridimensionnelles.

Finale­ment, nous avons montré que certaines microstructures transférées peuvent assurer des fonctions de capteur. Nous avons notamment employé des microfilaments transférés sur silicium afin de réaliser des dispositifs de mesure de pression et de température par l'intermédiaire de l'effet Pirani. Le matériau dont est composé le filament (du nickel) permet d'obtenir de très bonnes sensibilités dans la mesure où son coefficient de température (TCR) est élevé. Ainsi une gamme de sensibilité en pression s'étendant sur trois décades (de 0,1 à 100 mbars) a été obtenue.

Références du Chapitre 4

- [BRA 10a] S. Brault, “Etude du procédé de transfert de films. Applications : Encapsulation sur tranche et élaboration de micro-dispositifs”, *Manuscrit de thèse*, Université Paris Sud, 2010.
- [BRA 10b] S. Brault, O. Garel, G. Schelcher, N. Isac, F. Parrain, A. Bosseboeuf, F. Verjus, M. Desgeorges, E. Dufour-Gergam, “MEMS packaging process by film transfer using an anti-adhesive layer”, *Microsystem Technologies*, vol. 16(7), pp. 1277-1284, 2010.
- [BRU 06] P. Bruschi, M. Piotto, G. Barillaro, “Effects of gas type on the sensitivity and transition pressure of integrated thermal flowsensors”, *Sensors and Actuators A*, vol. 132(1), pp. 182-187, 2006.
- [CHAP 96] G.H. Chapman, N. Sawadsky, P.P.S. Juneja, “Phase sensitive techniques applied to a micromachined vacuum sensor”, in *Proc. SPIE*, vol. 2882, pp. 266-277, 1996.
- [COU 12] M. Couty, S. Nazeer, C. Jelita, E. Martincic, M. Woytasik, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Fabrication of metallic patterns on polydimethylsiloxane using transfer technology: application to MRI microcoils”, *Micro & Nano Letters*, vol. 7(6), pp. 519-522, 2012.
- [GAR 07] O Garel, C Breluzeau, E Dufour-Gergam, A Bosseboeuf, B Belier, V Mathet, F Verjus, “Fabrication of free-standing porous silicon microstructures”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, pp. S164–S167, 2007.
- [KHO 09] K. Khosraviani, A.M. Leung, “The nanogap Pirani - a pressure sensor with superior linearity in an atmospheric pressure range,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, pp. 045007, 2009.
- [KIM 07] M. Kimura, F. Sakuraib, H. Ohtab, T. Terada, “Proposal of a new structural thermal vacuum sensor with diode-thermistors combined with a micro-air-bridge heater”, *Microelectronics Journal*, vol. 38(2), pp.171-176, 2007.
- [LEF 09] E. Lefeuvre, E. Martincic, M. Woytasik, X. Leroux, S. Edmond, C. Pellet, P. Nouet, E. Dufour-Gergam, “Silicon on insulator temperature and pressure sensor for MEMS smart packaging”, in *Proc. Chemistry*, vol. 1(1), pp. 782-785, 2009.
- [LIU 07] M. Liu, W.M. Lau, J. Yang, “On-demand multi-batch self-assembly of hybrid MEMS by patterning solders of different melting points”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, pp. 2163-2168, 2007.s
- [MIT 08] J. Mitchell, G.R. Lahiji, K. Najafi, “An Improved Performance Poly-Si Pirani Vacuum Gauge Using Heat-Distributing Structural Supports”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 17(1), pp. 93-10., 2008.
- [MOR 11] C.J. Morris, B. Isaacson, M.D. Grapes, M. Dubey, “Self-Assembly of Microscale Parts through Magnetic and Capillary Interactions”, *Micromachines*, vol. 2(1), pp. 69-81, 2011.
- [MOU 10] J. Moulin, F. Mazaleyrat, A. Mendez, E. Dufour-Gergam, “Internal stress influence on the coercivity of FeCuNbSiB thin films”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322(9-12), pp. 1275-1278, 2010.
- [MOU 11] J. Moulin, I. Shahosseini, F. Alves, F. Mazaleyrat, “Ultrasoft Finemet thin films for magneto-impedance microsensors”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 21, pp. 074010, 2011.
- [NAZ 12] S. Nazeer, “Conception et réalisation de micro-capteurs de pression pour l’instrumentation d’interface à retour d’effort”, *Manuscrit de thèse*, Université Paris Sud, 2012.
- [PIR 06] M. Pirani, “Selbstzeigendes Vakuum-Messinstrument, Verhandlungen”, *der Deutschen Physikalischen*, vol. 8(24), pp. 686-694, 1906.

- [PUE 02] R. Puers, S. Reyntjens, D. De Bruyker, “The NanoPirani – an extremely miniaturised pressure sensor fabricated by focused ion beam rapid prototyping”, *Sensors and Actuators A*, vol. 97-98, pp. 208-214, 2002.
- [SCH 11] G. Schelcher, F. Fabbri, E. Lefeuvre, S. Brault, P. Coste, E. Dufour-Gergam, F. Parrain., “Modeling and characterization of micro Pirani vacuum gauges manufactured by a low temperature film transfer process”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 20(5), pp. 1184-1191, 2011.
- [VOL 08] F. Volklein, A. Meier, “Microstructured vacuum gauges and their future perspectives,” *Vacuum*, vol. 82(4), pp. 420-430, 2008.
- [WOY 06a] M. Woytasik, J.P. Grandchamp, E. Dufour-Gergam, E. Martincic, J.P. Gilles, S. Megherbi, V. Lavalley, V. Mathet, “Fabrication of planar and three-dimensional microcoils on flexible substrates”, *Microsystem Technologies*, vol. 12(10-11), pp. 973-978, 2006.
- [WOY 06b] M. Woytasik, J.P. Grandchamp, E. Dufour-Gergam, J.P. Gilles, S. Megherbi, E. Martincic, H. Mathias, P. Crozat, “Two- and three-dimensional microcoil fabrication process for three-axis magnetic sensors on flexible substrates”, *Sensors and Actuators A*, vol. 132(1), pp. 2-7, 2006
- [ZHA 06] F.T. Zhang, Z. Tang, J. Yu, R.C. Jin, “A micro-Pirani vacuum gauge based on microhotplate technology,” *Sensors and Actuators A*, vol. 126(2), pp. 300-305. 2006.

Conclusion générale

Le travail entrepris dans cette thèse consistait à amener des solutions quant à l'intégration hétérogène de micro et nanosystèmes. En effet, l'élaboration de systèmes multifonctionnels complexes nécessite l'intégration de différents matériaux et structures de nature fortement hétérogène. Malheureusement, les technologies disponibles à l'heure actuelle sont élaborées via des procédés qui peuvent présenter certaines incompatibilités. Nous avons vu qu'un moyen de contourner ces différents problèmes est de séparer la fabrication du composant de son support finale. Dans cette optique le transfert de films consiste à transférer les différents films de matériaux ou composants, d'un substrat dit donneur sur lequel ils ont été préalablement élaborés, vers un substrat cible comportant le système visé. Idéalement les interactions avec le substrat cible sont à minimiser notamment durant l'étape d'assemblage. Il convient donc de travailler à des températures de soudure relativement basses, sans exposer le substrat cible à des réactifs chimiques ou à des plasmas.

Le Chapitre 1 a fait l'objet d'une étude bibliographique des procédés de transfert de films. Dans ce cadre, nous avons présenté les différentes techniques permettant de transférer un film d'un substrat donneur vers un substrat cible. Le transfert peut ainsi s'effectuer par l'emploi d'un substrat ou d'une couche sacrificielle, par rupture mécanique localisée ou par ingénierie de l'adhérence. L'emploi de ces diverses méthodes a permis de diversifier les techniques de fabrication et d'intégration de composants dans l'optique de résoudre les incompatibilités liées aux mélanges des technologies. L'intérêt du transfert de films pour la réalisation et l'intégration hétérogène de nombreux matériaux (Si, III-V, ...), structures ou composants (CMOS, RF, ...) sur des supports conventionnels comme sur des supports plus hétérogènes (non-planaires, flexible, polymères, ...) a été démontré à travers de nombreuses études. En outre, les procédés de transferts multiples apportent de nouvelles possibilités quant à l'empilement et à la distribution sélective de composants dans une optique de réduction de coût, de gain d'espace et d'intégration.

Pour notre étude, nous avons choisi de développer un procédé basé sur l'ingénierie de l'adhérence qui nécessite d'obtenir une énergie d'interface des composants plus faible sur le substrat donneur que sur le substrat cible. Cette technique est polyvalente et offre une modularité quant à la géométrie, à la nature, et aux dimensions des composants à transférer. De plus, cette approche permet de s'affranchir de toute étape de libération chimique ou plasma lors du transfert sur le substrat cible. En effet, par gestion de la force d'adhérence des composants sur le substrat donneur et sur le substrat récepteur, la séparation s'effectue par l'application d'une contrainte mécanique faible.

Le Chapitre 2 a ainsi été consacré au développement d'un procédé de transfert de films basé sur l'utilisation de couches à adhésion contrôlée. Il implique le transfert à basse température, d'un film structuré de nickel électrodéposé, à partir d'un substrat donneur en silicium vers un substrat cible. Nous avons choisi d'employer des films de polymère fluorocarboné comme couche à

adhésion contrôlée pour de l'élaboration de microstructures à basse température en vue de leur transfert. En effet, ces couches présentaient des propriétés de surface intéressantes, notamment une faible énergie de surface, qui restent toutefois modulable par l'intermédiaire de traitements spécifiques. Dans l'optique de transférer des films élaborés à haute température, nous avons dû trouver une couche à la fois stable thermiquement et affichant des propriétés anti-adhésive. Nous nous sommes donc intéressés aux couches de carbone afin d'envisager le transfert de films élaborés à hautes température. Les différents films de composants ont été réalisés, par l'intermédiaire du micro moulage et de la croissance électrolytique de nickel. Une faible densité de courant a été employée pour la croissance électrolytique, et ce, afin de limiter l'effet de bords sur les microdispositifs et d'obtenir des états de surface présentant de faibles rugosités. Les différentes structures ont pu être transférées du substrat donneur vers le substrat cible grâce à l'emploi d'une soudure adhésive forte réalisée à basse température grâce à un polymère adhésif : le BCB. En plus d'assurer une bonne adhérence des structures sur le substrat cible, le BCB permet de par ses propriétés d'isoler électriquement, thermiquement et mécaniquement les microstructures du substrat cible. L'étape de séparation du substrat donneur et du substrat récepteur est réalisée manuellement mais un dispositif permettant de contrôler les paramètres de la séparation est en cours de réalisation.

Le Chapitre 3 a été dédié à la compréhension des phénomènes physicochimiques impliqués dans les processus d'adhésion/adhérence des différents films. Dans une première partie, nous nous sommes consacrés à l'étude et à l'analyse des couches à adhésion contrôlée de nature fluorocarbonée. Nous avons choisi de déposer les couches par polymérisation plasma par l'intermédiaire d'un bâti de DRIE. L'hydrophobie des couches a été confirmée par des mesures d'angle de contact. Une forte proportion de groupements fluorés menant à un ratio F/C élevé a été évaluée par spectrométrie XPS. Nous avons observé que la dégradation thermique des couches intervenait à partir de 100 °C, se traduisant par une réduction de leur épaisseur, mais avec une conservation des propriétés hydrophobes jusqu'à 250 °C. Nous avons aussi démontré qu'il était possible de moduler efficacement l'adhérence des couches fluorocarbonées par un traitement plasma spécifique à base d'un mélange N_2/H_2 . Ainsi, la mouillabilité des couches C_xF_y a pu être ainsi modifiée dans une large gamme d'angle de contact comprise entre 112° et 40°. Nous avons aussi montré, par des analyses XPS, que ce changement de mouillabilité des couches fluorocarbonées est le résultat de la défluoration progressive et de la fonctionnalisation de surface du polymère. Finalement, nous avons démontré qu'il était possible de transférer des microstructures grâce à l'emploi d'une couche fluorocarbonée déposée avec un autre bâti (PECVD-ICP).

Dans l'optique de transférer des films éventuellement élaborés à haute température, nous avons développé le dépôt de couche de carbone par pulvérisation cathodique magnétron. Les fort taux de contraintes résiduelles présentés par ces films ont dû être évalués afin de les minimiser pour garantir une bonne cohésion entre le film de carbone et le substrat donneur. Des analyses de surface ont montré que les propriétés de surfaces des films déposés étaient en accord avec celles affichées dans la littérature.

Nous nous sommes finalement intéressés à l'évaluation de l'adhérence de la couche d'amorçage sur les couches à adhésion contrôlée par des essais de traction. Ainsi, les mesures obtenues confirment que la gamme d'énergie adhérence impliquée pour les couches à adhésion contrôlée est faible comparée à celle fournie par la soudure adhésive BCB qui a été caractérisée par des essais en traction, des tests de gonflement et des essais en coin. Ainsi les forts rendements de transfert observés via notre procédé sont le résultat de la différence des forces d'adhérence des différents films de l'empilement.

Le Chapitre 4 s'est attaché à démontrer l'intérêt du procédé de transfert de films développé pour diverses applications. Nous avons ainsi montré l'aptitude du procédé à transférer de la plus simple structure à des géométries plus complexes, dans une gamme d'épaisseur de films allant de 0,7 μm à plus de 30 μm et avec des dimensions millimétriques jusqu'à submicroniques. Nous avons montré que les films transférés étaient isolés thermiquement et électriquement du substrat cible et que leur actionnement électrostatique est envisageable. Il est important de noter que tous les dispositifs transférés ont été choisis uniquement dans le rôle de démonstrateurs, et bien évidemment, leur géométrie, leur utilisation ou encore le matériau utilisé peuvent être totalement variables. Ainsi, différents matériaux avec des géométries différents ont pu être transférés comme des microbobines en cuivre, des lignes de Finemet ou encore des films de permalloy.

Dans le but de démontrer la versatilité de notre procédé, le transfert de microstructures sur divers supports rigides (Silicium, pyrex), flexibles (Kapton) ou structurés (Silicium) a été validé. Nous avons aussi empilé avec succès plusieurs niveaux successifs de films ce qui est prometteur pour la réalisation de structures tridimensionnelles. Finalement, nous avons montré la possibilité d'employer des microfilaments transférés sur des substrats de silicium afin de réaliser des dispositifs de mesure de pression par l'intermédiaire de l'effet Pirani. Ces capteurs ont montré une gamme de sensibilité s'étendant sur trois décades (de 0,1 à 100 mbars).

De par sa faible température de soudure et sa simplicité, ce procédé est éventuellement compatible avec une large gamme de procédé de fabrication de micro et nanostructures incluant les technologies MEMS, CMOS et NEMS. Il ouvre ainsi de nouvelles perspectives quant à l'intégration hétérogène de micro et nanosystèmes notamment au sein de notre équipe de recherche.

La faisabilité de ce procédé pour le transfert de composants de substrat à substrat a été démontrée mais il est éventuellement envisageable de l'adapter pour transférer des composants d'une puce vers des supports plus larges. De même, le transfert sélectif de composant par soudure localisée pourrait permettre une distribution sélective de composant à partir du même substrat donneur vers plusieurs substrats cibles. Il serait intéressant d'intégrer le passage de connections électriques lors du transfert de microstructures afin d'interfacer celles-ci avec une électronique.

Pour finir, Il serait intéressant de développer le transfert d'autres matériaux élaborés à haute température comme du m-Si pour la fabrication de MEMS ou d'alliages magnétiques pour la réalisation de système à forte induction magnétique.

Annexe A - Mesure d'énergie de surface avec le modèle de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble

La théorie de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble prévoit la séparation des énergies de surface du liquides et du solide en deux composantes, l'une dite dispersive γ^d et l'autre polaire γ^p . Les tensions interfaciales solide/air, et liquide/air peuvent s'exprimer respectivement selon l'Équation 0.1 et l'Équation 0.2.

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p$$

Équation 0.1

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

Équation 0.2

La combinaison géométrique des composantes polaire et dispersive mène à l'Équation 0.3.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$$

Équation 0.3

La combinaison de l'Équation 0.3 avec l'Équation 3.4 permet de relier la mesure d'angle de contact à l'énergie de surface du solide selon l'Équation 0.4.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$$

Équation 0.4

Les composantes polaire et dispersive de la phase solide sont ainsi calculées à partir de mesures d'angle de contact θ , réalisées à l'aide deux liquides dont les composantes polaires et dispersives sont connues. Les composantes γ_S^p et γ_S^d sont ensuite obtenue par régression linéaire.

Annexe B - Les différentes théories de l'adhésion

L'adhérence mécanique

La théorie de l'adhérence mécanique reste la plus ancienne [BAI 26]. Selon ce modèle l'adhérence résulte de l'ancrage physique d'un revêtement dans les aspérités d'un substrat. Cet ancrage mécanique est favorisé par la rugosité et la topographie des surfaces en contact, toutefois il n'est pas le seul phénomène responsable de l'amélioration de l'adhérence. En effet, l'augmentation de la surface de contact entre les deux matériaux à l'interface contribue aussi à favoriser le nombre d'interactions.

La théorie électrique

La théorie électrique a été initialement développée par Deryagin [DER 57]. Elle prévoit la formation de charges électrostatiques à la surface de couches d'oxydes à caractère ionique. La formation de ces charges provient des hétérogénéités chimiques et des défauts de surface des matériaux. Cette théorie propose un système revêtement/substrat, selon le modèle de la double couche électrique, qui se forme lorsque deux matériaux sont en contact. Le système peut ainsi être assimilé à un condensateur plan.

La théorie de la diffusion

Selon ce modèle, établi par Voyustkii [VOY 60], l'adhérence résulte de l'interdiffusion de molécules des plans superficiels des matériaux en contact. Cette interdiffusion mène à la création d'une zone de transition appelée « interphase ». Dans ce cas, l'adhérence est contrôlée par les phénomènes de diffusion, eux-mêmes régies par les lois de Fick. L'interphase de diffusion dépend des propriétés des espèces migrantes, de leur poids moléculaire et des caractéristiques des matériaux. Cette théorie implique toutefois une certaine compatibilité de solubilité entre les deux matériaux.

La théorie de l'adhésion thermodynamique-Théorie du mouillage

D'après les travaux de Sharpe et Schonorn [SHA 63], l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires de Van der Waals. Ces forces, comparativement aux liaisons chimiques (Tableau 2.7), sont faibles et non dirigées. Etant donné que les forces intermoléculaires ont un champ d'action du même ordre de grandeur que les distances moléculaires; la condition de bonne adhésion est un contact intime entre les matériaux. Dans le cas de la formation d'un assemblage, avec un contact liquide/solide; la mouillabilité devient un critère de bonne adhésion. La mouillabilité caractérise ainsi l'aptitude avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. Celle-ci peut être caractérisée par la méthode d'angle de contact qui permet de déterminer l'équilibre énergétique à l'interface d'un matériau, d'un liquide et de l'air.

La théorie des couches de faible cohésion

Selon cette théorie, proposée par Bikerman [BIK 68], la résistance d'un assemblage n'est pas seulement fonction de l'attraction interfaciale et de sa structure, mais également des propriétés

mécaniques des matériaux. L'existence possible de ces zones interfaciales et la présence de couche de faible cohésion peut résulter de différents phénomènes comme la présence d'air à l'interface, la diffusion d'espèces à faible poids moléculaire vers l'interface, la présence de contaminants ou encore de défauts dans les substrats. En conclusion, l'obtention de liaisons fortes à l'interface ne garantit pas un bon assemblage, si celui-ci contient des couches de faible résistance mécanique.

La théorie de liaison chimique

Selon ce modèle l'adhésion est basée sur l'existence de lien covalent à l'interface. Contrairement aux interactions de type Van der Waals, les liaisons covalentes possèdent des énergies fortes jusqu'à 1000 kJ.mol^{-1} . Néanmoins, les distances d'interaction sont comprises entre 0,1 et 0,2 nm ce qui nécessite un contact intime entre les deux matériaux.

Références

[BAI 26] J.W. McBain, D.G. Hopkins, "Films of adhesives", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 30(1), pp 114-125, 1926.

[BIK 68] J.J. Bikerman, "The science of adhesive joints", 2nd Edition, *Academic Press*, 1968.

[DER 57] B.V. Deryagin, S.K. Zherebkov, A.M. Medvedeva, "The role of diffusion of polymer chains in the mechanism of adhesion and autohesion of rubbers", *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 30(3), pp. 837-846, 1957.

[SHA 63] L.H. Sharpe, H. Schonhorn, "Theory gives direction to adhesion work", *Chemical and Engineering News*, vol. 41(15), pp. 67-68, 1963.

[VOY 60] S.S. Voyutskiï, "The diffusion theory of adhesion", *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 33(3), pp. 748-756, 1960.

Annexe C - Communications scientifiques

Articles de revue internationales

G. Schelcher, F. Fabbri, E. Lefeuvre, S. Brault, P. Coste, E. Dufour-Gergam, F. Parrain, "Modeling and characterization of micro Pirani vacuum gauges manufactured by a low temperature film transfer process", *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 20(5), pp. 1184-1191, 2011.

G. Schelcher, S. Brault, F. Parrain, E. Lefeuvre, E. Dufour-Gergam, M. Tatoulian, D. Bouville, M. Desgeorges, F. Verjus, A. Bosseboeuf, "MEMS process by film transfer using a fluorocarbon anti-adhesive layer", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158(5), pp. H545-H550, 2011.

S. Brault, O. Garel, G. Schelcher, N. Isac, F. Parrain, A. Bosseboeuf, F. Verjus, M. Desgeorges, E. Dufour-Gergam, "MEMS packaging process by film transfer using an anti-adhesive layer", *Journal of Microsystem Technologies*, vol. 16(7), pp. 1277-1284, 2010.

M.K. Kulsreshath, L. Schwaederle, L.J. Overzet, P. Lefauchaux, J. Ladroue, T. Tillocher, O. Aubry, M. Woytasik, G. Schelcher, R. Dussart, "Study of dc micro-discharge arrays made in silicon using CMOS compatible technology", *Journal of Physics D*, vol. 45(28), pp. 285202, 2012.

Conférences internationales

Présentation orale, *ECS 218th meeting*, Las Vegas, USA.

G. Schelcher, S. Brault, F. Parrain, E. Lefeuvre, E. Dufour-Gergam, M. Tatoulian, D. Bouville, M. Desgeorges, F. Verjus, A. Bosseboeuf, "MEMS process by film transfer using fluorocarbon anti-adhesive layer", *ECS Transactions*, vol. 33(4), pp. 287-296, 2010.

Présentation orale, *Euroensors XXIV*, Linz, Autriche.

G. Schelcher, E. Lefeuvre, S. Brault, E. Dufour-Gergam, F. Parrain, "Micro Pirani vacuum gauges manufactured by a film transfer process", in *Proc. Engineering - Elsevier*, vol. 5, pp. 1136-1139, 2010.

Conférences nationales

Poster, *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-électronique*, Montpellier.

G. Schelcher, S. Brault. "Transfert de films minces fondé sur l'ingénierie de l'adhérence pour l'intégration 3D hétérogène ». in *Proc. JNRDM*, 2010.

Poster, *Journées Nationales du GDR MNS*, Besançon, 2009.

G. Schelcher, S. Brault, F. Parrain, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, A. Bosseboeuf, "Transfert de films minces fondé sur l'ingénierie de l'adhérence pour l'intégration hétérogène".

Autres

Poster, *Technological Meeting of French National Nanofabrication Network*, MEMS 2012, Paris, 2012. "Pattern transfer processes & applications".

Euromat, Montpellier, 2011.

C. Cuminatto, G. Schelcher, G. Parry, F. Parrain, M. Braccini, “Crack propagation at BCB-Si patterned interface: mechanical characterization and modeling”.

Poster, *9th NAMIS Workshop*, Paris, 2011. “Film, pattern or device transfer process for 3d heterogeneous integration”.

Matériaux, Nantes, 2010

C. Cuminatto, G. Schelcher, G. Parry, F. Parrain, M. Braccini, “Propagation d'une fissure dans une interface entre des lignes de polymère et un substrat rigide”.

Poster, *NAMIS International School*, Toulouse, 2009.

G. Schelcher, F. Parrain, M. Tatoulian, S. Brault, E. Dufour-Gergam, A. Bosseboeuf, “MEMS packaging process by film transfer using an anti-adhesive layer”.

« Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes »

Résumé - Une technologie d'élaboration de micro et nanosystèmes idéale devrait permettre l'intégration de différents matériaux (magnétiques, piézoélectriques, polymères, etc.) ou structures (composants optiques, mécaniques, optoélectroniques, etc.) de nature fortement hétérogène dans le but d'obtenir des systèmes multifonctionnels complexes éventuellement encapsulés. Un moyen de contourner les différents problèmes d'incompatibilité, liés aux mélanges des technologies de fabrication, est de transférer les différents films de matériaux ou composants d'un substrat donneur, sur lequel ils ont été préalablement élaborés, vers le substrat comportant le système visé. Dans cette optique, un procédé de transfert de film à basse température a été développé. Ce procédé repose sur le contrôle de l'adhésion d'un film mince de nickel préformé, à partir d'un substrat dit « donneur », sur une couche à adhésion contrôlée de nature carbonée ou fluorocarbonée. La libération mécanique du film, sur un substrat dit « cible », est assurée par une soudure adhésive via des cordons de scellement en BCB. Grâce à sa facilité de mise en œuvre et aux faibles températures requises pour le scellement des substrats, ce procédé a permis de transférer des microstructures en nickel sur des substrats de silicium, de verre ainsi que sur des substrats Kapton souples. L'emploi d'une soudure BCB assure l'isolation thermique et électrique des microstructures sur le substrat cible. La versatilité du procédé a été prouvée par l'empilement de microstructures suspendues et par le transfert de divers matériaux. Ce procédé est très prometteur pour de nombreuses applications et apporte de nouvelles perspectives quant à l'intégration hétérogène 3D de micro et nanosystèmes.

Mots-clés : Intégration hétérogène, Adhésion/Adhérence, Traitement plasma, Assemblage, Microsystème

« Film transfer technology: towards the heterogeneous integration of micro/ nanosystems »

Abstract - Nowadays, micro and nano systems fabrication technologies should allow the integration of any passive or active materials (magnetic, piezoelectric, polymers, etc.) in various forms (films, micro/nanostructures, etc.) to build and/or package highly integrated multi-functional systems. A generic technology able to solve incompatibility issues related to the mixing of different technologies is pattern or device transfer by wafer bonding from a donor wafer to the target substrate. Ideally, such a process should be versatile, low cost, selective and over all should involve minimum interaction and processing steps on the target wafer. From this perspective, a low cost and low temperature MEMS transfer process has been developed. The process is based on adhesion control of molded electroplated Ni microstructures on the donor wafer by using plasma deposited fluorocarbon films and sputtered carbon films (for high temperature materials). Adhesive bonding of the microstructures on the target wafer using BCB sealing enables mechanical tearing off from the donor wafer. This proposed process has allowed us to realize various Ni patterns on Si, Pyrex glass wafers and Kapton foils. Furthermore, BCB sealing leads to freestanding microstructures which are thermally and electrically isolated from the target substrate. Thanks to multiple transfers, Ni stacked microstructures have been achieved. The transfer of various materials has been demonstrated for simple and complex structures. This transfer process is very promising for numerous applications and brings new perspectives towards 3D microfabrication and heterogeneous integration of MEMS/NEMS.

Key words: Heterogeneous integration, Adhesion, Plasma surface processing, Wafer bonding, Microsystem